

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Corrosão por CO₂

A corrosão por CO₂ ou “sweet corrosion” de aços carbono e de baixa liga, tem sido objeto de diferentes estudos. Sendo freqüentemente encontrada na indústria de petróleo e gás, é um dos tipos mais graves de corrosão a qual compromete a produção e transporte de óleo.

O gás CO₂ seco não é corrosivo a temperaturas normais de transporte em sistema de produção de óleo e gás. Porém, quando o CO₂ é dissolvido na água forma-se ácido carbônico (H₂CO₃) na fase aquosa, e a dissociação deste ácido em um sistema em contato com uma superfície metálica gera uma reação eletroquímica entre o metal e a fase aquosa, a qual envolve a dissolução anódica do metal e a evolução catódica do hidrogênio em soluções ácidas. [1].

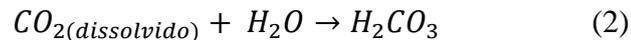
O tipo de corrosão por CO₂ varia de acordo com as condições ambientais específicas, sendo a temperatura e a pressão de CO₂, dois dos fatores externos mais importantes neste processo de corrosão.

2.2. Mecanismo de corrosão por CO₂

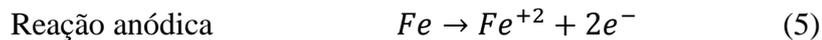
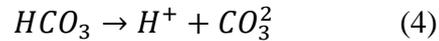
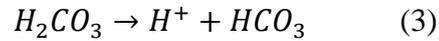
Encontra-se na literatura vários estudos, com o objetivo de determinar o mecanismo de corrosão por CO₂ que se aproxime daquele que ocorre em serviço. Existem diferentes propostas sobre as reações eletroquímicas em relação à corrosão por CO₂ [2,3]

WAARD e LOTZ [4] propuseram, de forma geral, um mecanismo de corrosão por CO₂, no qual o dióxido de carbono em fase gasosa se dissolve em água, produzindo ácido carbônico, considerado um ácido fraco, porém suficientemente agressivo para reduzir o pH do sistema. Este mecanismo de corrosão é descrito pelas seguintes reações.

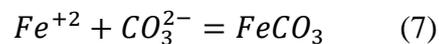
Reação química no sistema



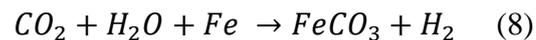
Dissociação do ácido carbônico



A formação do Carbonato de Ferro se dá pela reação dos íons de ferro com íons carbonato, conforme.



Reação Global



2.3.

Fatores ambientais que afetam a corrosão por CO₂

O processo de corrosão em aços por CO₂ é influenciado por diversos fatores dentre os quais se destacam a pressão parcial do CO₂, pH e a temperatura.[4,5]. Dependendo destas condições, pode-se favorecer a formação de filmes de produto de corrosão que podem reduzir as taxas de corrosão dos aços, bem como acelerar os processos envolvidos resultando numa redução significativa da vida útil dos equipamentos. A corrosão de aços na presença de CO₂ é um problema antigo na indústria do Petróleo, a qual pode comprometer a integridade dos equipamentos e facilidades para exploração, produção e refino do petróleo, resultando em manutenções dispendiosas, perdas de rendimento ou contaminações, entre outros.

2.3.1.

Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros com maior influência em todos os processos cinéticos. Na corrosão por CO₂ dos aços ao carbono, afeta a solubilidade do dióxido de carbono e a formação dos produtos de corrosão. Em geral, o aumento da temperatura aumenta a velocidade de corrosão uma vez que

acelera as reações químicas e eletroquímicas do processo. Porém, aumenta a velocidade de precipitação e facilita a formação das camadas as quais podem diminuir a velocidade de corrosão [5,6].

Segundo a literatura, a precipitação de FeCO_3 depende da temperatura, e devido a essa precipitação gera uma super saturação de Fe^{+2} do ordem de 5 a 10 vezes mais alta que os valores de solubilidade calculados termodinamicamente.[4,7,8].

A solubilidade do carbonato de ferro é função da concentração do íon carbonato e da reação de precipitação, os quais dependem da temperatura do sistema. Com o aumento da temperatura a solubilidade do carbonato de ferro aumenta na solução resultando na precipitação do carbonato de ferro na superfície e na formação de uma camada protetora. [9].

Lopez e colaboradores [10] avaliaram o comportamento do aço ao Carbono SAE 1020 em três meios corrosivos distintos, CO_2 supercrítico úmido, água saturada com CO_2 e solução salina saturada (NaCl 0,5M) com CO_2 , sob pressão de 150 Bar e duas temperaturas (50 °C e 70 °C) por 7 dias de imersão. A determinação das taxas de corrosão foi realizada por meio do ensaio de perda de massa. Para estas condições de pressão e temperaturas, foi observado a formação de uma camada na superfície dos aços ao carbono com composição química e morfologia típica de carbonato de ferro (FeCO_3). A maior taxa de corrosão foi observada para o meio com solução salina saturada com CO_2 e a menor para o meio de CO_2 supercrítico úmido. A 50 °C a taxa de corrosão foi maior que a 70 °C devido à redução da solubilidade do CO_2 em solução com o aumento da temperatura.

Kinsella et al. [11] utilizaram as técnicas de EIS e perda de massa para estudar a influência de fatores ambientais sobre as camadas formadas de produtos de corrosão por CO_2 . O aço carbono K1035 foi utilizado como material de estudo, e o eletrólito foi uma salmoura com 3% wt NaCl nas temperaturas de 30°C e 70°C. As taxas de corrosão obtidas nos ensaios de impedância foram semelhantes àquelas obtidas por meio da técnica de perda de massa, sendo a primeira técnica mais rápida, fornecendo também informações sobre a camada formada. Observou-se encontraram que os produtos de corrosão formados a alta temperatura proporcionaram melhor proteção do que aqueles formados a baixa temperatura, essa proteção também era função do tempo de exposição.

2.3.2.

Pressão parcial do CO₂

A pressão parcial do CO₂ tem sido usada nos cálculos de pH e nas medidas das taxas de corrosão [12], uma vez que influencia na quantidade de CO₂ dissolvido [13].

Em geral, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da pressão parcial de CO₂, devido ao aumento da velocidade de reação de redução do ácido carbônico que causa uma redução no pH da solução [13].

O aumento da P_{CO2} em um sistema com pH constante, pode aumentar a concentração de CO₃²⁻, porém uma maior supersaturação ocorre, acelerando o processo de precipitação e de formação da camada de produtos de corrosão. Antes da formação do filme, o aumento na P_{CO2} proporciona um rápido aumento da taxa de corrosão [2].

A pesar do aumento da P_{CO2} proporcionar a aceleração da precipitação e formação de camadas protetoras, estudos [13,14] tem demonstrado que não há uma influência da P_{CO2} na estabilidade do filme formado.

X. Zhang et al. [14] estudaram o comportamento do processo de corrosão numa lâmina de aço N80, utilizando uma autoclave para simular o ambiente de armazenamento de CO₂. A solução utilizada na autoclave continha 130 g/l de NaCl, 22,2 g/l de CaCl₂ e 4 g/l MgCl₂, sob diferentes pressões (60, 80 e a 100 bar) mantendo a temperatura constante à 45°C. A velocidade de corrosão foi medida utilizando testes de perda de massa e ensaios eletroquímicos.

Os resultados de polarização mostraram que a velocidade de corrosão do aço N80 em salmoura com CO₂ foi de 6 mm/y em 1 hora de imersão e 0,3 mm/y depois de uma semana a 80 bar e 45°C. As taxas de corrosão nas outras pressões (60 e 100 bar) apresentaram um comportamento similar. Nos testes de perda de massa foi observada uma taxa de corrosão média de 0,06 mm/y após imersão por 32 dias.

A redução da taxa de corrosão para o aço N80 neste ambiente foi atribuído à formação de uma camada de produtos de corrosão na superfície da amostra. Os resultados permitiram concluir que a taxa de corrosão diminuiu para todas as pressões estudadas com o aumento do tempo de imersão, e após 4 dias (96h) a

taxa de corrosão chegou perto de zero (mm/y) indicando que a estabilidade da camada não era dependente da pressão. [14].

G. Lin et al. [15] estudaram o efeito da temperatura e pressão sobre a morfologia da camada de corrosão por CO₂ em três tipos de aços, N80, P110 e J55 através de ensaios de perda de massa, a solução utilizada continha (g/L) 19.0 Cl⁻, 1.14 SO₄²⁻, 0.6 HCO₃⁻, 1.05 Mg²⁺, 0.39 Ca²⁺, 11.99 Na⁺, e 0.12 CO₃²⁻.

As primeiras análises foram realizadas para os aços com variação de temperatura a pressão constante, as temperaturas foram; (80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200°C) e pressão de 15 bar. Na segunda análise os ensaios foram realizados com pressão variável a temperatura fixa 90°C, as pressões foram de (10, 24, 34, 41, 55, 69 e 100 bar aproximadamente).

Na análise morfológica das amostras ensaiadas com variação da temperatura foi observada a distribuição de cristais na superfície do substrato. A composição dos produtos de corrosão foi obtida por DRX e XPS, onde o composto majoritário foi o carbonato de ferro (FeCO₃), sendo minoritária a presença de carbonato de cálcio (CaCO₃).

A 120°C a espessura e tamanho do cristal (grão) atingiu o valor máximo formando cristais volumosos, regulares e densos, mas com alguns buracos entre os grãos do cristal. E a 160°C o grão atingiu o valor mínimo os cristais eram finos, regulares e mais densos.

A análise da morfologia da camada acima da pressão crítica do CO₂ (73,8 bar) e a 90°C mostrou a formação de cristais (grãos) mais finos, irregulares, mais densos e como menos interstícios quando comparado com a morfologia a baixas pressões. Portanto, a possibilidade de aparecimento da corrosão localizada tipo (pite) e o aumento na taxa de corrosão é reduzida acima da pressão crítica do CO₂.

Com respeito a análise realizada com variação de pressão e temperatura constante, a espessura da camada formada nos três tipos de aços atingiu o valor máximo a 69 bar. É sugerido que sob esta pressão (69 bar), as taxas de corrosão podem ter atingido o valor máximo, e a deposição de FeCO₃ se torna intensa, o que gera o valor máximo da espessura.

Acima desta pressão a espessura da camada diminui isto pode estar relacionado com a condição supercrítica do CO₂ (31,19°C e 73,8 bar) e ilustra o fato de que a camada formada nesta pressão possui uma função de inibição no processo de corrosão de CO₂, porque o gás e o líquido de CO₂ puro acima da

pressão crítica tem as mesmas propriedades físico-químicas, como a alta penetração e alta solubilidade.

2.3.3. pH

O pH é um parâmetro que tem muita importância no processo de corrosão de aços pelo CO₂.

O pH da solução afeta tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro, quanto a precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados a estas reações.

O pH tem efeito dominante sobre a formação das camadas de corrosão devido a sua influência sobre a solubilidade do carbonato de ferro. Quando a solubilidade é baixa, a saturação de FeCO₃ sobre a superfície do aço é maior, ocorrendo subsequente aceleração na precipitação e deposição dos filmes de carbonato de ferro. Portanto, a probabilidade de formação da camada protetora aumenta significativamente quando o pH é maior que 5, produzindo-se uma tendência a diminuir a velocidade de corrosão. [2].

MISHRA et al [13] construíram um Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51 °C, onde se verifica que a formação do carbonato de ferro é possível para pH > 6,0, Figura 2.1.

Estudos reportaram [12] que uma boa proteção pode ser obtida em pH 6,0 pelos filmes de FeCO₃, mesmo em temperatura ambiente. Sendo demonstrado que um aumento no pH também resulta na formação de um filme como consequência da redução da solubilidade do Fe²⁺. Também se afirmou que as camadas protetoras podem ser observadas somente em pH > 5,0 e camadas muito protetoras estão presentes somente em altas temperaturas (93 °C) e altos valores de pH (> 5,5).

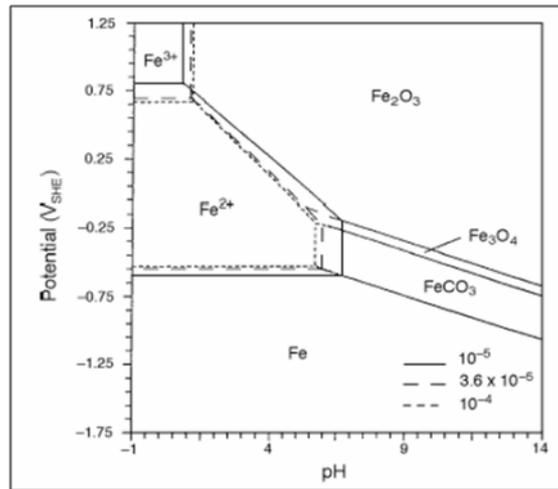


Figura 2. 1- Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51 °C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO₃ (adaptado MISHRA et al. 1997) [13].

2.4. Formas de corrosão em sistemas com CO₂

A forma mais comum de corrosão produzida por CO₂ é um ataque localizado do tipo pite ou tipo mesa. [16]

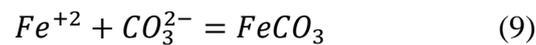
Quando as camadas de produtos de corrosão não oferecem proteção completa, um ataque local conhecido como ataque mesa pode se desenvolver. Este tipo de ataque é caracterizado por ser um ataque local profundo, e muitas vezes possui fundo plano com bordas se assemelhando a rebarbas, sem camada protetora cobrindo uma grande área da superfície, ocorrendo a baixo e médio fluxo. [17]

O ataque tipo pite apresenta-se em áreas localizadas na superfície metálica, em forma de cavidades ou buracos. É considerado como sendo um dano mais perigoso do que aqueles causados pela corrosão uniforme, devido à dificuldade de ser detectado, uma vez que muitas vezes os produtos de corrosão cobrem as cavidades.

2.5. Produtos de corrosão por CO₂

A formação de camadas na superfície do aço é uma característica especial do processo de corrosão por CO₂, onde a proteção, a taxa de formação e a estabilidade da camada controlam a taxa de corrosão.

Alguns autores afirmam que a propriedade de proteção da camada é dada pela estrutura e morfologia, e não pela espessura [9,16]. As características de proteção do filme dependem especificamente da microestrutura do aço, e das condições do meio (pH da solução, temperatura, pressão parcial de CO₂ e composição da solução). A camada mais comum nos casos de corrosão por CO₂ é o carbonato de ferro (FeCO₃), e a ação protetora ocorre quando limita o transporte das espécies reativas à superfície metálica, reduzindo as taxas de corrosão.



A precipitação do filme de FeCO₃ é afetada pela concentração do ferro e de carbonato (vide reação 9), sendo sua formação e crescimento extremamente sensíveis à temperatura. A aderência e a espessura da camada de FeCO₃ dependem da microestrutura do metal. As diferenças microestruturais afetam não só as propriedades mecânicas do aço, mas também as taxas de corrosão e segundo a literatura [12] o crescimento da camada de FeCO₃ é facilitada em aços com microestrutura (ferrítico-perlítica), devido a uma melhor localização dos depósitos de carbonato que se aderem a superfície do metal. A ferrita que está localizada dentro da matriz perlítica, é dissolvida e o depósito de FeCO₃ é ancorado entre as placas restantes de Fe₃C expostas na superfície. Ou seja, estes vazios formados pela dissolução da fase ferrítica, são preenchidos pela precipitação do FeCO₃ e assim sucessivamente. [12]

2.6. Condições Supercríticas de CO₂

O CO₂ se encontrará em estado supercrítico quando a temperatura e pressão de operação sejam maiores que 31,1 °C- (304.25 K) e 7,38 MPa.- (73.8 bar) Nesta condição, não pode ser feita distinção entre líquido ou vapor, de tal forma que o

CO₂ é um fluido que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém sua densidade pode ser maior que a densidade da água no estado líquido [18]. Na Figura 2. 2 pode ser observado o diagrama pressão versus temperatura do CO₂.

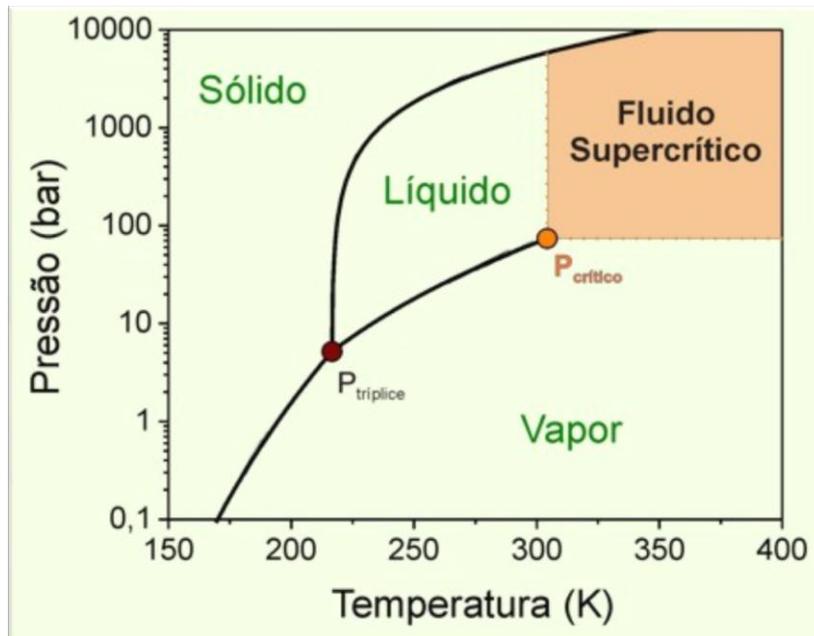


Figura 2. 2- Diagrama de Pressão por temperatura do CO₂.

Marcolino et al., [19] estudaram o efeito da adição de Tanino vegetal no processo corrosivo do aço ao carbono em presença de CO₂ supercrítico. Corpos de prova de aço ABNT 1020 foram expostos a dois meios corrosivos em presença de água saturada com CO₂ e com e sem oxigênio sob condições de 150 bar 70°C e 7 dias de imersão com diferentes concentrações de tanino. Avaliando por ensaios de perda de massa e polarização potenciodinâmica, determinando a eficiência do inibidor.

Para as amostras expostas ao ambiente com O₂, os valores das taxas de corrosão obtidas por perda de massa foram menores quando adicionado tanino, alcançando-se eficiências de inibição de até 71%, além disso, observou-se a formação de um filme de produtos de corrosão visualmente mais compacto e menos poroso com o uso do tanino vegetal. Os produtos de corrosão formados são constituídos de dois filmes, um de ferronato e outro de carbonato de ferro. A eficiência do tanino foi comprovada pelas curvas de polarização, uma vez que os

valores de potencial de corrosão ficaram mais positivos após a adição do inibidor. Para o meio sem O_2 observou-se que o tanino não atuou como inibidor do processo de corrosão, atingindo taxas de corrosão maiores do que aquelas obtidas sem adição do tanino, obtendo-se assim valores negativos de eficiência. [19]

2.7. Estudos realizados sobre corrosão por CO_2

ZhaoGuo-Xian et al., [20] caracterizaram as camadas de produtos de corrosão por CO_2 , do aço API 5CT P110 (utilizado em perfuração de petróleo) em ambientes simulados de campos de petróleo, em autoclave estática com pressão parcial de CO_2 de 25 bar e temperatura de $90^\circ C$ por 8, 24, 72 e 240 horas de imersão. Foi observada a formação de camadas para os diferentes tempos de exposição. A camada formada após 8 horas de imersão foi chamada de camada interna e a aquela formada depois de 72 horas foi chamada de camada externa. Foi observado também que as camadas tendem a ser mais compactas com o aumento do tempo de imersão, porém não são suficientes para proteger o material. Os produtos de corrosão obtidos foram compostos por $Fe (Ca, Mg)(CO_3)_2$ e a forma de corrosão presente foi a corrosão localizada. Os ensaios eletroquímicos e de impedâncias mostraram que após a formação de uma camada compacta de $Fe (Ca, Mg)(CO_3)_2$, a superfície metálica estava completamente protegida.

Wu et al., [21] estudaram os filmes de corrosão formados em água do mar com CO_2 supercrítico em aço carbono. O teste de perda de massa e impedância eletroquímica foram realizados a 80 bar, com variação do tempo de exposição (0-144 h) e da temperatura ($60-150^\circ C$), sem fluxo. A solução foi saturada com CO_2 , o pH da solução de teste foi de $5 \pm 0,5$. Neste estudo, a formação de filmes protetores ocorre nas condições de maior temperatura, e a proteção fornecida é maior com o aumento do tempo de exposição, até 96 h. O filme formado em temperaturas mais elevadas é mais protetor do que aquele formado em temperaturas mais baixas, uma vez que se torna mais compacto e contínuo com o aumento da temperatura. Os resultados de EIS estavam de acordo com as medidas de perda de massa.

Nesic et al., [22] observaram o processo de corrosão para o aço API X-65 de baixo carbono. A velocidade de corrosão foi medida por meio do ensaio de perda de massa o qual foi realizado em autoclave estática com diferentes pressões parciais de CO_2 . Estes ensaios de corrosão foram realizados a (40,60 e 80 Bar) a 50°C e em duas condições, um corpo de prova submerso em água saturada de CO_2 e outro em CO_2 saturado de água. As perdas de massa foram determinadas após uma exposição de 24 horas. Os resultados mostraram que as taxas de corrosão do aço carbono com CO_2 -saturado de água é muito mais elevado do que o sistema de água saturada de CO_2 . Além disso, determinaram que o aumento da pressão parcial do CO_2 no sistema não aumenta de forma significativa as taxas de corrosão do aço carbono.

Z.F. Yin, W.Z. Zhao e colaboradores [23] estudaram a influência do ácido acético (HAc) sobre o comportamento do aço P110 em ambientes simulados de campo de petróleo com CO_2 utilizando uma autoclave, com temperatura de 90°C e pressão parcial de 40 bar. O ensaio de corrosão foi realizado durante 120 horas em condições estáticas, com quantidades de HAc de 0, 1000 e 5000 ppm. A taxa de corrosão foi calculada por testes de perda de massa e eletroquímicos. O mecanismo da corrosão também foi estudado utilizando a polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi demonstrado que o potencial de corrosão e a densidade de corrente aumentam com o crescimento da camada, e o mecanismo da corrosão observado foi o de corrosão uniforme.

Nos três experimentos, a composição química da água mudou de uma baixa saturação de ferro no início para uma alta saturação de ferro ao final de cada teste, indicando uma condição de contorno favorável para a formação da camada.

Observação por MEV mostrou que os grãos da camada formada são compactos e densos influenciados pela presença ou ausência de HAc, onde grãos maiores são observados na presença de HAc, muito embora em ambas situações a camada ofereça uma proteção similar. Observou-se também que o tamanho dos cristais (grãos) aumentavam com o aumento da quantidade de HAc, porém a taxa de nucleação é mais lenta que a velocidade de crescimento. [23]

Arne Dugstad et al., [24] avaliaram as taxas de corrosão para um aço ferrítico-perlítico API X-65 exposto a um ambiente com baixas concentrações de

água (500ppm), contaminados com CO₂ puro e outros contaminantes como H₂O, SO₂ e O₂, em uma pequena autoclave estática e um loop dinâmico, entre 10°C e 50°C e aproximadamente 100 bar de pressão e, com tempos de imersão de 3 até 30 dias. Nos testes a baixas concentrações de água não foi registrado ataque corrosivo exceto no ambiente com adição de SO₂. No caso dos testes com 50% vol de água, foi observado tanto corrosão localizada como uniforme em todos os testes. Para testes realizados a 50°C com 0 e 200 ppm de O₂ durante 14 e 18 dias respectivamente, foi observado a formação de uma camada protetora de produtos de corrosão. Baixos conteúdos de ferro dissolvido desestabilizam a camada de carbonato de ferro formada, providenciando locais de falha da camada e favorecendo o ataque corrosivo localizado.

2.8. Técnicas eletroquímicas para estudo de processos corrosivos

As técnicas eletroquímicas são bastante populares como ferramentas de caracterização dos fenômenos de corrosão, tendo como principal objetivo prever de maneira quantitativa a taxa de corrosão.

2.8.1. Curvas Tafel

A técnica de extrapolação de Tafel baseia-se na teoria de potencial mista, a qual afirma que a reação anódica (Oxidação) e catódica (Redução) são realizadas simultaneamente, de modo que a densidade de corrente total é igual à diferença das densidades de corrente das reações, podendo ser expresso com a seguinte equação:

$$i = i_c - i_a \quad (1)$$

Onde:

i = densidade total de corrente

i_a = densidade de corrente anódica

i_c = densidade de corrente catódica

Esta técnica é utilizada para medir a corrente de corrosão (i_{corr}) de maneira que a velocidade de corrosão é calculada. Uma curva de tafel pode proporcionar diretamente a (i_{corr}) ou a inclinação de tafel (ba e bc). As inclinações de tafel são usadas para calcular i_{corr} , como é mostrado na figura 2.3.[25]

A seguinte fórmula mostra a relação entre o valor de Rp, as inclinações de Tafel, e a taxa de corrosão.

$$Rp = \left(\frac{\Delta E}{\Delta t} \right) e = e_{\text{corr}} \quad (2)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{RP} \quad (3)$$

$$B = \frac{babc}{2.303(ba+bc)} \quad (4)$$

Onde:

$Rp = \Delta E / \Delta I$ e a inclinação da região linear,

ΔE = diferença de potenciais em volts (V),

Δi = se expressa em microampères (μA),

ba = inclinação de Tafel anódica (mV),

bc = inclinação de Tafel catódica (mV),

2.303 = logaritmo natural de dez,

i_{corr} = corrente de corrosão ($\mu A/cm^2$).

B= constante de tafel

Pode-se gerar uma curva de polarização ao iniciar a varredura a partir do E_{corr} (potencial), com variação de ± 300 mV. A taxa de varredura é normalmente 0,16 mV/seg. Portanto, a curva resultante é um gráfico do potencial aplicado versus o logaritmo da corrente medida, como mostrado na figura 2.3

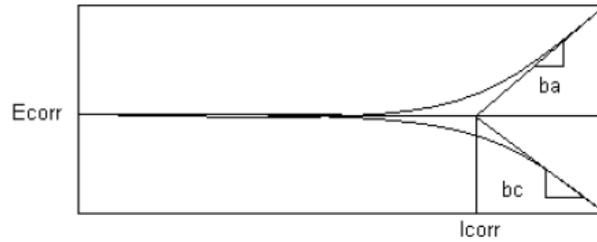


Figura 2. 3- Determinação das inclinações numa curva tafel (WOLYNEC, 2003).

Uma maneira de determinar i_{corr} é traçando uma linha reta ao longo da porção linear da curva anódica ou catódica até interceptar o eixo Y (E_{corr}). Sob condições ideais, a curva de Tafel deve ser linear em algum intervalo de potenciais aproximados. Para a curva catódica, isto ocorre entre -50mV -250mV vs E_{corr} e para a curva anódica, isto ocorre entre +50 mV e +250 mV vs E_{corr} . Extrapolando o melhor ajuste de uma linha reta através do potencial de corrosão E_{corr} , o ponto de intersecção em E_{corr} dá o valor de i_{corr} , Figura 2.4

A inclinação da linha reta que se ajusta aos dados de tafel é chamada inclinação de Tafel (B). Pode-se determinar uma inclinação de tafel anódica (b_a) de um ajuste da região linear anódica e uma inclinação de Tafel catódica (b_c) de um ajuste da região linear catódica como observado na Figura 2.4

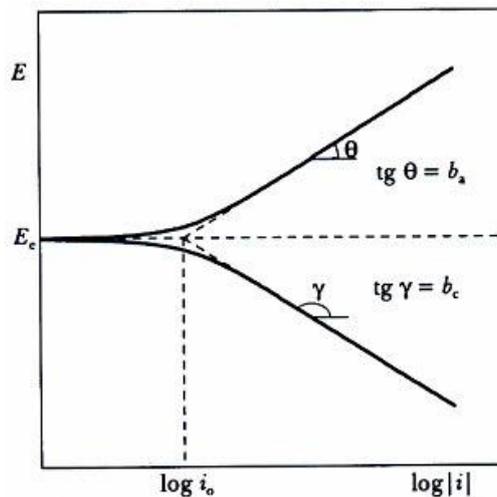


Figura 2. 4 Determinação de Icorr (WOLYNEC, 2003).

2.8.2. Resistência à polarização linear

A técnica da resistência à polarização linear (RPL) determina a resistência efetiva da interface metal-solução em baixas frequências, onde a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente medida. A taxa de corrosão está diretamente relacionada com o RPL e pode ser calculada [27].

Em um experimento de Resistência a Polarização, os dados são obtidos variando o intervalo de ± 20 mV ao redor do potencial de corrosão (E_{corr}). Uma varredura típica começa a -20 mV vs E_{corr} e termina em 20 mV vs E_{corr} . A velocidade de varredura típica é de $0,16\text{V} / \text{min}$ dada pela norma ASTM 59-2003 [28] e é representada graficamente como o potencial aplicado vs a corrente medida. A aplicação mais útil da medida de R_p é o cálculo da taxa de corrosão. R_p é determinada calculando a inclinação da região linear da curva, Figura 2.5.

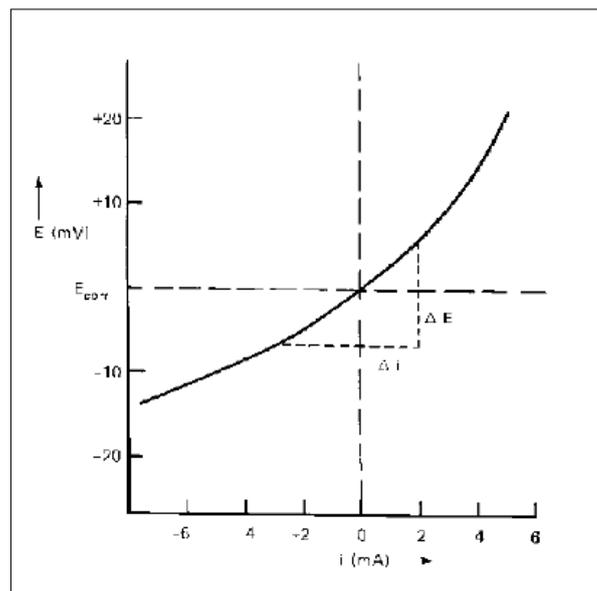


Figura 2. 5- Determinação do RPL em um gráfico E vs I.(Princeton Applied Research Application Note Corr.4).

O valor de R_p ajuda a estimar o tempo de vida útil de um material para resistir à corrosão. Como R_p é inversamente proporcional à taxa de corrosão é fácil classificar um conjunto de materiais de acordo com os valores de R_p obtidos.

Para a determinação da taxa de corrosão pelo método da resistência a polarização linear deve-se ter conhecimento prévio das constantes de Tafel ba e bc .

Supondo-se que todas as amostras possuem a mesma área de superfície, os materiais com R_p maiores, têm a menor taxa de corrosão ou materiais com R_p menores têm as maiores taxas de corrosão. Esta técnica tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM 59-2003) [28].

Existem duas vantagens da técnica (RPL) sobre outras técnicas de corrente direta como a extrapolação de Tafel: primeiro, a medição de R_p é realizada em um tempo menor, segundo, a técnica expõe o espécime a potenciais mais baixos e, assim, não altera significativamente a superfície da amostra.

Para determinar as taxas de corrosão através das técnicas eletroquímicas são utilizadas as seguintes equações:

$$\text{Taxa de corrosão (mpy)} = 0.13 \frac{i_{\text{corr}} * W}{\rho} \quad (5)$$

$$\text{Taxa de corrosão} \left(\frac{\text{mm}}{\text{y}} \right) = 0.00327 \frac{i_{\text{corr}} * W}{\rho} \quad (6)$$

Onde:

i_{corr} = Corrente de Corrosão

W (g) = Peso atômico

ρ (g/cm³) = Densidade

M. Gao et al., [29] estudaram os mecanismos de crescimento dos filmes de produtos de corrosão por CO₂ em um aço API X65 por meio de ensaios eletroquímicos (RPL e EIS). A estrutura dos filmes duplex de FeCO₃ foi encontrada por impedância eletroquímica (EIS). As condições de ensaio foram pressão parcial de CO₂ de 10 bar, temperatura de 75 a 90°C, pH de 6,5 e tempo de (0 a 240h).

Na polarização linear, foi realizada uma varredura de ± 10 mV vs E_{corr} com velocidade de varredura de 1 mV s, e na impedancia eletroquímica foi aplicada uma amplitude de 1 mV com frequência de 10 kHz-0.001 Hz. Nos resultados da resistência à polarização linear (RPL) a 75°C foi observado o ponto crítico após

144h, cujo valor foi muito alto indicando uma queda abrupta da velocidade de corrosão e, portanto a proteção do metal.

A 90°C foi observado um comportamento similar só que esta queda da velocidade apareceu após 24h de imersão. As condições de temperatura e tempo de imersão nas quais se apresentou esta queda da taxa de corrosão foram denominadas como o “ponto crítico” As impedâncias foram realizadas em momentos diferentes e, próximo dos pontos críticos onde a resistência de polarização havia mudado. Portanto, as impedâncias foram realizadas após 108, 144 e 240h a 75°C e 24, 36 e 240 h a 90°C.

A amplitude do semicírculo aumenta com respeito ao tempo de imersão o qual indica que o mecanismo de corrosão é controlado pela transferência de carga.

A resistência à polarização linear permitiu identificar os pontos críticos do metal nas duas temperaturas de trabalho.

A análise da morfologia por MEV junto com os resultados da impedância permitiram observar a formação de duas camadas, separadas por uma fina linha definindo uma camada interna e outra externa, a morfologia das superfícies dos produtos de corrosão exibem diferença entre o FeCO_3 antes do ponto crítico, o arranjo do cristal é desordenado e assistemático o tamanho dos grãos é grande o que induz uma grande distância entre os grãos do cristal portanto a formação da camada é solta e porosa. Uma camada nova é formada acima do ponto crítico composta de pequenos grãos, organizados de forma ordenada com uma estrutura compacta. [29].

2.8.3.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica de corrente alternada, que tem avançado rapidamente nos últimos anos. O tratamento dos resultados, os experimentos de controle e interpretação dos resultados têm sido facilitados pela utilização de dispositivos eletrônicos digitais. [30]

Esta técnica utiliza medidas de impedância em uma faixa de frequências que fornecem uma riqueza de informações sobre estudos fundamentais da eletroquímica [6]. A impedância faradáica, também chamada espectroscopia de

impedância eletroquímica, permite distinguir os diferentes processos que ocorrem na interface eletrodo-meio corrosivo tais como:

1. Transferência de carga
2. Adsorção de compostos
3. Fenômenos de transporte de matéria entre outros.

A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável [19].

Uma corrente alternada passa através da interface metal-solução, devido a:

- Corrente faradaica, (Reação eletrodica) aquela que ocorre entre a superfície metálica e a solução.
- *Corrente capacitiva*, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica.

Geralmente, o comportamento dos sistemas eletroquímicos é caracterizado em termos de um padrão de circuito equivalente, que podem ser compostos de elementos passivos (resistências, condensadores e indutores), um componente dependente da frequência, impedância Warburg, onde se encontram envolvidos fenômenos de difusão.

A impedância de um sistema eletrodico é formada pela capacidade da dupla camada elétrica em paralelo com a impedância apresentada pela reação do eletrodo. Os dados obtidos dos ensaios eletroquímicos realizados com a técnica de impedância eletroquímica podem ser reportados a través de gráficos conhecidos como Nyquist.

Na representação gráfica de Nyquist, a impedância total Z é composta por uma parte real (Z'), localizada no eixo da abscissa e uma parte imaginária (Z''), localizada no eixo da ordenada, como se pode observar na Figura 2.6 onde R_p é a resistência à polarização, R_e é a resistência à eletrólito e C_{dl} é a capacitância da dupla camada. [31]

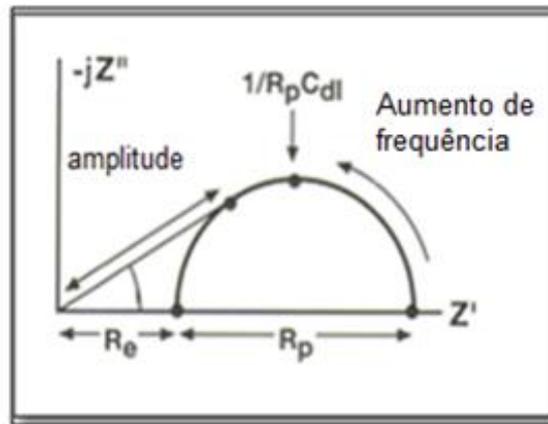


Figura 2 6- Diagrama de Nyquist. (Princeton Applied Research Application Note AC-1).

A impedância pode ser representada como um vetor no plano real-imaginário, e pode ser definido mediante sua magnitude $|Z|$ e o ângulo θ . Têm-se as seguintes equivalências:

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad Z'' = |Z| \sin \theta \quad (5)$$

Onde:

Z' = magnitude da parte real (eixo x)

Z'' = magnitude da parte imaginária (eixo y)

O circuito equivalente que simula o processo eletroquímico mais simples que ocorre na interface eletrodo-solução é chamado deandles, o qual está integrado, por um elemento resistivo (R_{sol} ou $R\Omega$) que representa a resistência da solução ou a resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Também possui um elemento que representa a capacitância da dupla camada (C_{dl}), a qual geralmente se encontra em paralelo com a resistência de transferência de carga (R_p), como é mostrado na Figura 2.7. O elemento de fase constante (CPE) pode substituir o capacitor (C), quando o arco capacitivo apresenta certa deformação (capacitor não ideal).

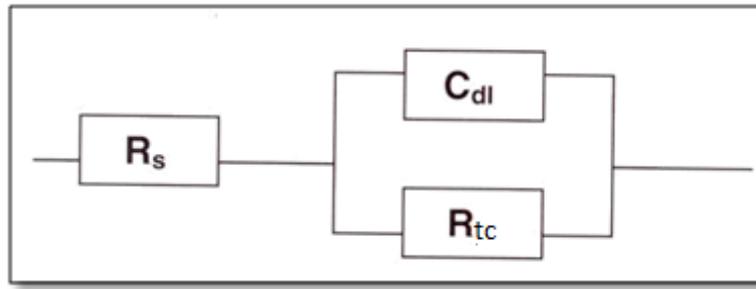


Figura 2.7- Circuito equivalente Handles. (Princeton Applied Research Application Note AC-1).

2.9. Velocidade de corrosão por perda de massa

A técnica mais tradicional para monitoramento da corrosão é a perda de massa pela exposição de cupons a ambientes agressivos por um período de tempo específico. Como resultado do ataque corrosivo, os cupons perdem uma fração do material metálico mediante um processo de dissolução ou através da formação de produtos de oxidação que podem ser eliminados da superfície por meio de uma limpeza cuidadosa.

A taxa de corrosão é calculada utilizando a seguinte equação (ASTM D 2688). [32].

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \cdot W) / (A \cdot T \cdot D) \quad (7)$$

Onde:

$$W = w_1 - w_2 \text{ (g)}$$

$$A = \text{área exposta (cm}^2\text{)}$$

$$T = \text{tempo de exposição (horas)}$$

$$D = \text{densidade em g/cm}^3$$

K = constante

$$\text{Taxa de corrosão} = (\text{mm per year, mpy}) \quad \text{milésima de polegada por ano}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = (\text{mm per year, mm/y}) \quad \text{milímetros por ano}$$

$$K = \text{mpy} = 3.45144 \times 10^6 \quad (8)$$

$$K = \text{mm/y} = 8.76 \times 10^4 \quad (9)$$