

## 4 Materiais e métodos

### 4.1. Materiais

Os aços estudados foram o API 5LX80 e o API 5CT P110, cuja composição química é mostrada na tabela 4.1 composição química dos aços API 5CT P110 e API 5L X80.

O aço API 5LX80 é utilizado no transporte de óleo e gás e foi fornecido na forma de chapa com espessura de 25.4 mm, o aço API 5CT P110 é utilizado na exploração e produção de petróleo e foi fornecido na forma de tubo com diâmetro de 12,5 cm e espessura 7 mm.

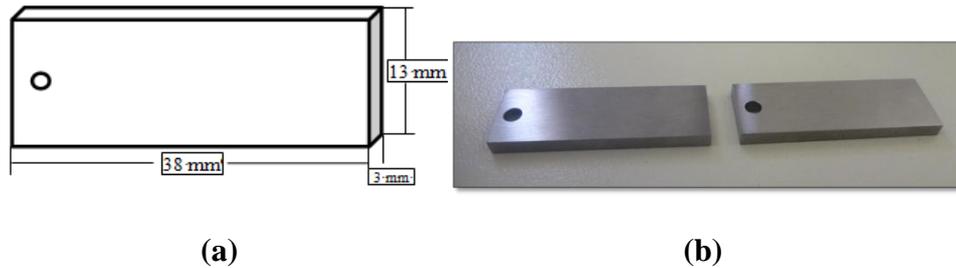
**Tabela 4. 1- Composição química dos aços P110 e API X80.**

Material	C	Mn	Si	Nb	Ti	Cr	Mo	V	P	S	N
<b>X80</b>	0,04	1,85	0,18	0,073	0,016	0,32	0,03	-	0,024	0,004	0,004
<b>P110</b>	0,23	0,99	0,2	0,001	0,026	0,31	0,05	0,004	0,012	0,003	-

#### 4.1.1. Amostragem dos corpos de prova

Foram usinados diferentes tipos de corpos de prova em acordo com os ensaios realizados.

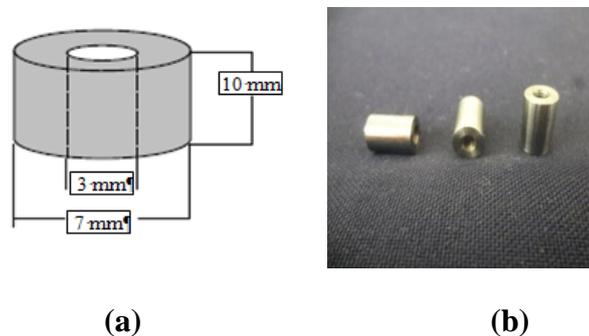
Para o ensaio de perda de massa foram cortados e usinados cupons gravimétricos de aço API 5L X80 e P110, com as dimensões: 38 mm de comprimento 13 mm de largura e espessura de 3 mm, com uma área 12.776 cm<sup>2</sup> Figura 4.1.



**Figura 4. 1-Dimensões dos corpos de prova retangulares para perda de massa. (a) aspecto da superfície do corpo de prova (b).**

Para os ensaios eletroquímicos, foram usinados corpos de prova cilíndricos como é mostrado na Figura 4. 2, com dimensões de 3 mm de diâmetro interno, 7 mm de diâmetro externo e 10 mm de comprimento, cuja área de trabalho é de 2.07 cm<sup>2</sup>.

Estes corpos de prova foram projetados para ficar fixos na haste fabricada para o sistema a qual terá como função manter imerso o corpo de prova na solução durante o período do teste.



**Figura 4. 2 -Dimensões dos corpos de prova cilíndricos para ensaios eletroquímicos. (a) estado superficial do corpo de prova (b).**

## 4.2. Metodologia

### 4.2.1. Caracterização Microestrutural

Para realizar a caracterização microestrutural foi utilizado um corpo de prova de perda de massa (quadrado) de cada tipo de aço, seguindo as especificações da norma ASTM E-3. [33]

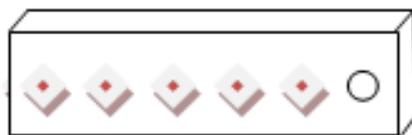
As amostras foram preparadas pelo método convencional de lixamento, utilizando jogo de lixas com granulometria de 220 até 1200, e um polimento final semiautomático nas superfícies utilizando pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ .

A amostra do aço API 5CT P110 foi atacada quimicamente com uma solução de Nital 2% de acordo às especificações da norma ASTM E- 407 e a amostra do aço API 5L X80 foi atacada quimicamente com Nital 2% por 10 segundos para revelar microestrutura segundo a norma ASTM E-3, seguindo ataque com Lepera, o qual é conformado por uma solução 1: 1 g de metabissulfito de sódio e 100 ml de água destilada mais uma solução 2: 4 g de ácido pícrico e 100 ml de álcool etílico, cujo objetivo é revelar a presença do constituinte AM (Austenita-Martensita) para finalmente realizar um ataque eletrolítico o qual ataca preferencialmente carbeto deixando o constituinte AM em alto relevo para observação no MEV.

#### 4.2.2.

##### Ensaio de microdureza

Foram realizadas medidas de microdureza em 5 pontos de cada amostra como mostrado de forma esquemática na Figura 4.3, em unidades vickers (Hv) de acordo com as especificações da norma ASTM E-92. [34] Os ensaios foram realizados no Microdurímetro Shimadzu HVM 2000 com carga aplicada de 500g por um tempo de 15 s.



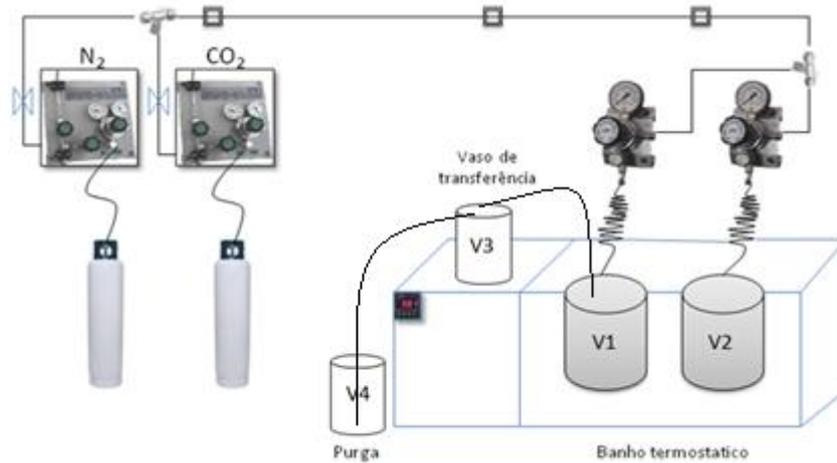
**Figura 4. 3 Desenho esquemático das medidas de microdureza em 5 pontos para cada amostra.**

#### 4.2.3.

##### Sistema para gravimetria

Para a realização dos testes a alta pressão e alta temperatura foi necessário a instalação de um sistema de condução de gases como é mostrado de forma esquemática na Figura 4.4 desenho esquemático do sistema montado nas instalações do Laboratório de Biocorrosão no DEMa da PUC-Rio.

Este sistema esta composto por duas centrais simplex para cada fluido ( $N_2$  e  $CO_2$ ). Aproveitou-se a mesma linha de alimentação e reguladores para ambos os gases, sendo um para alta e outro para baixa pressão.



**Figura 4. 4- Desenho esquemático do sistema montado.**

Para os testes gravimétricos com diferentes tempos de imersão foi necessária a fabricação de dois vasos de pressão em aço inoxidável 316L ( $V_1$  e  $V_2$ ) Figura 4.5, com capacidade volumétrica de 1200 ml e de pressão de trabalho limite de 200 bar, e banho termostático com capacidade de aquecimento até temperatura de  $120^\circ C$ . Detalhes do vaso de pressão estão apresentados na Figura 4. 5.

Cada vaso possui duas válvulas de esfera para a purga e entrada de solução, uma válvula de agulha para a entrada de gás e um manômetro o qual permite controlar a pressão. Além disso, a tampa tem uma entrada para posicionamento de 4 corpos de prova simultaneamente como mostrado na Figura 4.6.



**Figura 4. 5- Vaso de pressão (a) vista frontal (b) vista superior.**



**Figura 4. 6- Posicionamento dos corpos de prova dentro do vaso de pressão. CP's para perda de peso.**

Para se realizar a desaeração e saturação com  $\text{CO}_2$  da solução antes de ser adicionada ao sistema foi fabricado um vaso de transferência  $V_3$  (Figura 4. 4) de vidro com tampa de acrílico e conexões de teflon, com quatro entradas concêntricas para gás através de torneiras, com capacidade volumétrica de 3000 ml. Este vaso tem uma válvula para purga, uma para a solução e outra para a entrada do gás como mostrado na Figura 4. 7. Na Figura 4.8 pode se observar o sistema de vaso de pressão montado para os diferentes processos.



**Figura 4. 7- Vaso de transferência (a) vista frontal (b) vista superior.**



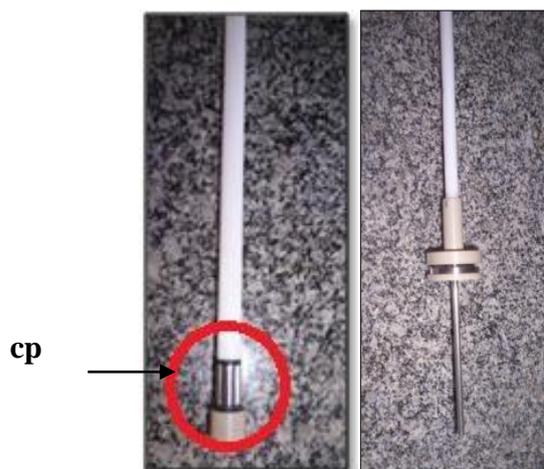
**Figura 4. 8 Montagem do vaso de pressão no processo de desaeração saturação e transferência da solução.**

#### **4.2.4. Sistema para avaliação eletroquímica**

Para os testes eletroquímicos foi necessária a fabricação e adequação de uma haste, a qual foi fabricada de aço inoxidável revestida de teflon, que permitiu a aquisição de dados eletroquímicos via software e estabelecer a conexão elétrica

no eletrodo de trabalho, no contra eletrodo e no eletrodo de referência com o potenciostato.

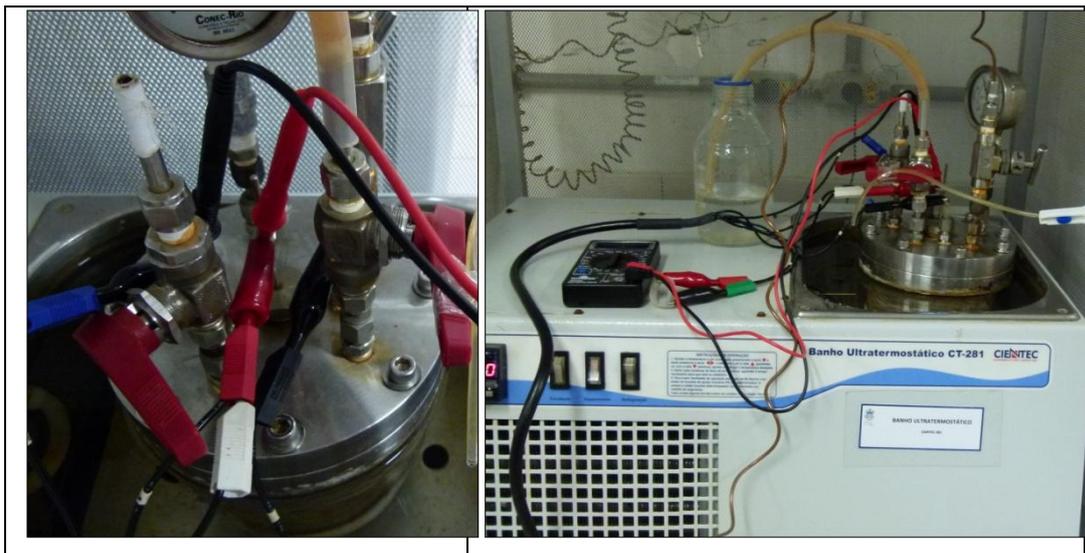
Tanto na parte inferior como superior da haste foi utilizado o Peek como material de isolamento, cujo fim é evitar contato da solução com a parte interna do eletrodo como mostrado na Figura 4.9.



**Figura 4. 9- Adaptação da haste para o eletrodo de trabalho.**

Para os testes eletroquímicos foi fabricado um vaso de pressão com as mesmas propriedades mecânicas daqueles fabricados para os ensaios de gravimetria.

O vaso de pressão citado primeiramente possui duas válvulas de esfera para purga e entrada de solução, uma válvula de agulha para a entrada de gás e um manômetro para controle da pressão. Além disso, a tampa tem uma entrada para o posicionamento da haste na qual o eletrodo de trabalho se mantém fixo na parte inferior, também tem duas entradas nas quais o eletrodo de referencia e contra eletrodo os dois de (platina) foram fixados conforme mostrado na figura 4.10.



**Figura 4. 10-Vaso de pressão para ensaios eletroquímicos.**

### **4.3. Ensaio de perda de massa**

#### **4.3.1. Preparação e posicionamento das amostras para gravimetria**

Os corpos de prova para ensaios de perda de massa foram lixados com jogo de lixas de carbetto de silício com granulometria de 220, 320, 400, 600 e 1200 com o objetivo de remover óxidos e impurezas, e deixar as superfícies com rugosidade homogênea para as diferentes condições de teste. Após lixamento, os corpos de prova foram lavados com detergente, água destilada e desengordurados em banho de ultra-som com acetona por 10 minutos.

Antes da montagem na haste de Peek (como indicado na figura 4.6), os 4 corpos de prova, para os ensaios de perda de massa foram pesados em balança analítica de 4 dígitos decimais e codificados, pendurados na haste e introduzidos no interior da autoclave, uma vez posicionados os corpos de prova a autoclave era fechada e o processo de transferência do eletrólito e pressurização da autoclave era iniciado.

O eletrólito utilizado foi uma solução com % 3 de NaCl desaerada com  $N_2$  por uma hora e saturada com  $CO_2$ . Essa solução foi feita com água deionizada e com o uso de reagente analítico com 99.9% de pureza, o gás  $CO_2$  utilizado foi do tipo super seco 3.0 com 99.9% de pureza.

A condição do eletrólito foi verificada antes de se iniciarem os ensaios de perda de massa medindo o pH.

Dos 4 corpos de prova pendurados na haste só dois foram usados para calcular a taxa de corrosão pela técnica de perda de massa, e os outros dois eram utilizados para análise da morfologia, espessura e composição das camadas de produtos de corrosão.

#### **4.3.2. Procedimento de pressurização**

Para pressurizar o sistema até 75 bar de pressão total foi realizado o seguinte procedimento:

Desaeração da solução em vaso de transferência, borbulhando N<sub>2</sub> por 1 hora para 1 litro de solução, com o objetivo de forçar a saída do oxigênio.

Saturação da solução com CO<sub>2</sub> no vaso de transferência, a solução se encontrará saturada quando o pH se estabilize (o valor do pH varia de ± 7 para valores de ± 4,5) este processo demora em torno de 20 minutos, logo se deixa mais outros 10 minutos de borbulhamento contínuo com o CO<sub>2</sub>, para garantir a máxima saturação.

O vaso de pressão é desaerado com N<sub>2</sub> por 1h. A solução saturada com CO<sub>2</sub> é transferida do vaso de transferência para o vaso pressão. Os corpos de prova para perda de massa são posicionados antecipadamente à desaeração do vaso como mostrado na Figura 4. 6.

Uma vez transferida a solução aos vasos pressão, se realiza o aquecimento da solução até a temperatura de ensaio (25, 50 e 75°C), antes da pressurização final.

Atingida a temperatura de ensaios, o sistema é pressurizado com borbulhamento de CO<sub>2</sub> até atingir a pressão 55 bar (uma vez que cilindros com CO<sub>2</sub> puro, só conseguem chegar até 55 bar de pressão total) e finalmente completou-se com N<sub>2</sub> até atingir a pressão de trabalho (75 bar).

### 4.3.3. Procedimento de despressurização

Uma vez terminado o teste é desligado o aquecedor do sistema para seguidamente ser despressurizado lentamente até estar totalmente sem pressão e poder abrir o vaso de pressão para finalmente retirar os corpos de prova cuidadosamente a fim de não remover a camada formada.

### 4.3.4. Determinação da taxa de corrosão

Uma vez transcorrido o tempo de imersão, o vaso de pressão é despressurizado e os corpos de prova dos ensaios de perda de massa são retirados da haste, lavados com água deionizada, escovados com escova plástica para retirar os produtos de corrosão depositados na superfície metálica e secados no ar quente e logo pesados em balança analítica. Este ciclo se repete até não ter diferença de peso entre os lavados. A taxa de corrosão é calculada utilizando as seguintes equações (ASTM D 2688-11): [32]

$$\text{mpy} = 3.45144 \times 10^6 \text{ W/DAT (10)} \quad \text{ou} \quad \text{mm/y} = 8.76 \times 10^4 \text{ W/DAT (11)}$$

Unidades das taxas de corrosão	Valor da constante (K)
(mm per year, mpy)	$3.45 \cdot 10^6$
(mm per year, mm/y)	$8.76 \cdot 10^4$

Onde:

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

$$D = \text{densidade de metal (g/cm}^3\text{)} \text{ (7.85 para aços de baixo carbono)}$$

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

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

#### **4.4. Ensaio eletroquímico**

##### **4.4.1. Preparação das amostras eletroquímicas**

Para os ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram desengordurados em banho ultrassom com acetona por 10 minutos seguida de secagem com ar quente, para ser finalmente posicionado na haste construída para o eletrodo de trabalho.

Para os ensaios eletroquímicos foi realizado o mesmo procedimento de pressurização do vaso de pressão descrito no item 4.2.5.2

Para estes ensaios utilizou-se um potenciostato marca Ivium CompactStat instrument, o qual permitiu a realização e a análise das curvas eletroquímicas RPL, EIS e curvas tafel.

##### **4.5. Análise da formação de camadas**

Foram analisadas as camadas de produtos de corrosão obtidas nas superfícies dos corpos de prova, submetidos nos ensaios de perda de massa. A seção transversal foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinando a morfologia e espessura das camadas. A composição química das camadas foi analisada por EDS e difração de raios-x (DRX). Análise dos resultados das taxas de corrosão foram confrontados com os resultados obtidos dos produtos de corrosão, para determinar o grau de proteção de cada uma das camadas formadas, sua composição, espessura e morfologia. Deste modo foi avaliada a condição operacional mais favorável para formação de camadas protetoras.

Dois (2) dos quatro (4) corpos de prova imersos no sistema do vaso de pressão foram utilizados para análise da composição e morfologia das camadas de produtos de corrosão, utilizando o microscópio ótico, microscópio eletrônico de varredura e difração de raios X. Um (1) cp (destinado para o MEV) era retirado do vaso de pressão, embutido em resina e cortado transversalmente, para observar a morfologia das camadas, número de camadas formadas, espessura e

homogeneidade na seção transversal do aço. O outro corpo de prova (destinado para análise por DRX) era retirado do sistema de pressão e levado imediatamente ao difratômetro (para evitar possível transformação dos produtos de corrosão que conformaram as camadas). Os outros dois corpos de prova eram utilizados para determinar a taxa de corrosão por meio da perda de massa.

#### **4.5.1.**

##### **Análise por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As camadas de produtos de corrosão foram avaliadas em função da espessura, morfologia, por meio de microscopia eletrônica de varredura JEOL, modelo JSM-6510L, operando no modo de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) com uma voltagem de aceleração de 20 kV.

O corpo de prova cortado transversalmente para MEV era lixado cuidadosamente com lixa 600 e 1200 para finalmente ser polido até 1 $\mu$ m e metalizado, com o propósito de obter uma melhor resolução na análise.

Foram obtidas imagens das amostras após terem sido expostas ao meio contendo CO<sub>2</sub> por diferentes tempos de imersão nos ensaios de perda de massa.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi empregada como ferramenta para realizar a identificação da composição química na seção selecionada.

#### **4.5.2.**

##### **Análise por meio de difração de raios x (DRX)**

Os produtos de corrosão foram analisados por meio do método do pó, e as superfícies dos corpos de prova foram verificadas por DRX. Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro da marca BRUKER, modelo D8-Discovery a temperatura ambiente. Com radiação angular de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056$  A $^\circ$ ) proveniente de um tubo operado com uma tensão de 40KV e uma intensidade de corrente de 40 mA e raio do goniômetro de 420 mm. Varrendo 2 $\Theta$  na faixa 20 a 80 $^\circ$  a uma taxa de 0.2 $^\circ$ /seg e um passo de 2 $^\circ$ .

#### 4.6. Matriz de ensaios

Para avaliar o comportamento dos aços (API 5L X80 e API 5CT P110), em solução contendo CO<sub>2</sub> foi estabelecida uma matriz de ensaios, como mostrado na Tabela 4. 2

**Tabela 4. 2- Condições operacionais para avaliar o desempenho dos aços API X 80 e P110 em ambientes contendo CO<sub>2</sub>.**

EQUIPAMENTO	ENSAIOS	TEMPO (DIAS)	COMPOSIÇÃO DO MEIO	PRESSÃO (CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> )	T (° Celsius)	OBJETIVO
Vaso de Pressão modificado para Eletroquímica	Resistência á polarização linear (RPL)	1-3-7-10-15-	Solução de salmoura com 3 % wt. de NaCl	75 bar	25	Avaliar a taxa de corrosão
	Espectroscopia de impedância (EIS)	18-21-24-27-30				
	Curvas de polarização Tafel	1-30				
Vaso de Pressão	Perda de massa	7 15 21 30	PpCO <sub>2</sub> =55bar		75	Avaliar a taxa de corrosão. Morfologia e composição das camadas