



Rayane Zambaldi Covre Demoner

**Avaliação do aço AISI 1020 revestido (nano coated) em
corrosão por CO₂**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Ivani de Souza Bott
Co-orientadora: Dra. Adriana Lopes Barros

Rio de Janeiro
Abril de 2017



Rayane Zambaldi Covre Demoner

**Avaliação do aço AISI 1020 revestido (nano coated) em
corrosão por CO₂**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profª. Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dra. Adriana Lopes Barros

Co-Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dr. Javier Alejandro Carreño Velasco

Instituto Nacional de Tecnologia - INT

Dr. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães

Petrobras - CENPES

Dra. Elisa Janzen Kassab

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de abril de 2017.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Rayane Zambaldi Covre Demoner

Graduou-se em Engenharia de Petróleo na Universidade Vila Velha do Espírito Santo em 2013. Atuou como estagiária na Hilub Preditiva - Vila Velha, onde obteve experiências com análise de óleo industrial. Ingressou no curso de mestrado em Engenharia de Materiais no ano de 2015. Realizou pesquisa na área de corrosão por CO₂.

Ficha Catalográfica

Demoner, Rayane Zambaldi Covre

Avaliação do aço AISI 1020 revestido (nano coated) em corrosão por CO₂ / Rayane Zambaldi Covre Demoner ; orientadora: Ivani de Souza Bott ; co-orientadora: Adriana Lopes Barros. – 2017.

108 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Corrosão por CO₂. 4. Revestimento polimérico. 5. Nanotubos. 6. Eletroquímico. I. Bott, Ivani de Souza. II. Barros, Adriana Lopes. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

A Deus por todas as maravilhas, sustento nos momentos necessários e por ter permitido concluir mais uma etapa da minha vida.

A minha orientadora Ivani de Souza Bott, agradeço e reconheço todo apoio e dedicação que me foi concedido, pois mesmo com muitos compromissos, sempre reservou tempo para me orientar com agrado.

A minha co-orientadora Adriana Lopes Barros pela paciência, disposição, ajuda na parte experimental e apoio para manter o foco no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, detentores de todo conhecimento necessário para a minha capacitação e consequente aplicação desse conhecimento adquirido na confecção deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos funcionários dos laboratórios da PUC-Rio, Karla, Asafe, Henrique, Yuri por todo auxílio concedido.

A Isabel, Juciane e Sônia por toda ajuda e dicas nas análises de DRX.

Ao Joaquim Pereira Quintela por compartilhar conhecimento acrescentando conteúdo ao trabalho.

Ao CENPES - Laboratório de Autoclaves pela oportunidade de realizar os ensaios experimentais. Agradeço imensamente a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Obrigada por todos os ensinamentos e paciência.

Ao meu marido Walkymar, agradeço todo o seu apoio e compreensão em todos os momentos. Obrigada por tudo!

Aos meus pais Zilda e José Luiz, por sempre apoiarem minhas escolhas.

Aos amigos de perto ou de longe que contribuíram e torceram pela realização deste trabalho, minha eterna gratidão.

Finalmente, meus sinceros agradecimentos a todos pela oportunidade e credibilidade.

Resumo

Demoner, Rayane Zambaldi Côvre; Bott, Ivani de Souza; Barros, Adriana Lopes. **Avaliação do aço AISI 1020 revestido (nano coated) em corrosão por CO₂**. Rio de Janeiro, 2017. 108 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aço carbono é amplamente utilizado na confecção de equipamentos e tubulações que atendem às necessidades dos processos de produção e transporte de combustíveis fósseis. Sabe-se que o aço carbono em contato com o ambiente de CO₂ sofrem corrosão, levando à perda de qualidade no processo e consequentemente impactos nos custos de produção. Os revestimentos não-metálicos podem ser utilizados como método de prevenção contra à corrosão, assegurando a qualidade do produto final e diminuindo os custos de produção. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do aço AISI 1020 revestido por nanocoating em um meio contendo CO₂. Os testes foram realizados em solução salina de 3% wt de NaCl saturada com CO₂ a 75 bar de pressão, temperaturas de 50 °C e 100 °C e tempos de exposição que variaram de 15 a 30 dias. O comportamento da corrosão foi avaliado através de técnicas eletroquímicas, tais como, Resistência à Polarização Linear (RPL), Impedância Eletroquímica (EIS) e Curvas Tafel e pela variação de massa. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia do filme formado e a Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram utilizadas para determinar a composição química. O melhor resultado do revestimento foi observado para o tempo de 15 dias a 50 °C, mesmo assim há formação de uma camada de corrosão. Em todas as outras condições estudadas não houve proteção efetiva do revestimento. Para as condições estudadas, os resultados obtidos indicam que este tipo de revestimento não pode ser utilizado para temperaturas acima de 50 °C.

Palavras-chave

Corrosão por CO₂; Revestimento polimérico; Nanotubos; Eletroquímico.

Abstract

Demoner, Rayane Zambaldi Côvre; Bott, Ivani de Souza; Barros, Adriana Lopes. **Evaluation of a nano coated AISI 1020 steel in a CO₂ environment.** Rio de Janeiro, 2017. 108 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Carbon steel is widely used in the manufacture of equipment and piping to meet the needs of the production and transportation of fossil fuels. It is well known that carbon steel in contact with the CO₂ environment will corrode leading to the loss of quality in the process and consequently impacts in production and repair costs, among others. Non-metallic coatings can be used as a method of preventing corrosion, ensuring the quality of the final product and reducing production costs. The objective of this work was the evaluation of a nano coated AISI 1020 steel in a CO₂ environment. Corrosion tests were performed in a brine solution of 3% wt NaCl saturated with CO₂, at a pressure of 75 bar and temperatures of 50 °C and 100 °C for 15 and 30 days. The corrosion rate behavior was evaluated through electrochemical techniques, such as, Linear Polarization Resistance (LPR), Electrochemical Impedance (EIS) and Tafel Curves and mass variation. Corrosion products were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). For the conditions tested the coating with nanotubes and polymeric matrix withstand the maximum of 15 days at 50 °C, although a corrosion layer was observed. No effective coating protection was observed for the other conditions studied, indicating that this type of coating can not be used for temperatures above 50 °C.

Keywords

CO₂ Corrosion; Polymer coating; Nanotubes; Electrochemistry.

Sumário

1 Introdução	17
2 Objetivos	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3 Revisão Bibliográfica	20
3.1. Propriedades do CO ₂	20
3.2. Solubilidade do CO ₂ em água em função da pressão, temperatura e concentração molar do sal	21
3.3. Corrosão por CO ₂	24
3.4. Mecanismo de corrosão por CO ₂	24
3.5. Fatores que afetam a corrosão por CO ₂	26
3.5.1. Pressão parcial do CO ₂ (pCO ₂)	26
3.5.2. pH	27
3.5.3. Temperatura	29
3.6. Formas mais comuns de corrosão por CO ₂	30
3.7. Produtos de corrosão por CO ₂	31
3.8. Avaliação da corrosão por CO ₂	33
3.9. Meios de prevenção contra a corrosão	34
3.9.1. Revestimentos	35
3.9.2. Nanotecnologia e Corrosão	39
3.10. Técnicas gravimétricas	42
3.10.1. Perda de massa	42
3.11. Técnicas eletroquímicas	43
3.11.1. Curvas Tafel	43
3.11.2. Resistência à Polarização Linear (RPL)	45
3.11.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	46
4 Materiais e métodos	48
4.1. Materiais	48

4.1.1. Corpos de prova	48
4.1.2. Análise do revestimento	49
4.2. Matriz de ensaios	50
4.3. Metodologia	50
4.3.1. Caracterização Microestrutural	50
4.3.2. Sistema gravimétrico	51
4.3.3. Ensaio gravimétrico	54
4.3.3.1. Preparação das amostras gravimétricas	54
4.3.3.2. Medidas do pH do sistema	55
4.3.4. Sistema eletroquímico	55
4.3.5. Ensaio eletroquímico	58
4.3.5.1. Preparação das amostras eletroquímicas	58
4.3.6. Montagem, pressurização e despressurização do sistema	61
4.3.7. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.3.8. Análise por Difração de Raios-X (DRX)	62
5 Resultados	64
5.1. Análise do revestimento	64
5.2. Caracterização microestrutural	68
5.3. Ensaio gravimétrico	69
5.3.1. Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 30 dias	69
5.3.2. Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 30 dias	72
5.3.3. Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 15 dias	74
5.3.4. Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 15 dias	77
5.3.5. Espessura das camadas de produtos de corrosão	80
5.3.6. Variação de massa do aço AISI 1020 revestido em todas as condições de ensaios	82
5.4. Ensaio eletroquímico	83
5.4.1. Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 30 dias	83

5.4.2. Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 30 dias	85
5.4.3. Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 15 dias	87
5.4.4. Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 15 dias	89
6 Discussão	92
6.1. Variação de massa do aço AISI 1020 revestido	92
6.2. Desempenho do revestimento aplicado no aço AISI 1020	93
6.3. Influência da temperatura e tempo de imersão na formação de produto de corrosão por CO ₂	94
6.4. Comportamento eletroquímico	97
7 Conclusão	101
8 Sugestões para trabalhos futuros	102
9 Referências bibliográficas	103

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de fases do CO ₂ (adaptado Van der Meer et al., 2005).	21
Figura 2 - Variações da solubilidade do CO ₂ em água com diferentes temperaturas (Hangx, 2005).	22
Figura 3 - Variações da solubilidade do CO ₂ em água com diferentes pressões (Hangx, 2005).	23
Figura 4 - Variações da solubilidade do CO ₂ em salmoura com a salinidade da água (Hangx, 2005).	23
Figura 5 - Aspectos de danos causados por CO ₂ em tubulações onde ocorre o movimento de fluidos (Gentil, 2005).	25
Figura 6 - Taxas de corrosão simuladas e obtidas em função da pressão parcial de CO ₂ (Nesic, 2007).	27
Figura 7 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O-CO ₂ a 80 °C mostrando a região de FeCO ₃ (Esmaeely, 2013).	28
Figura 8 - Esquemática das formas mais comuns de corrosão produzida por CO ₂ (Gentil, 2005).	30
Figura 9 - Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetora e não protetora (adaptado Kermani e Morshed, 1997).	32
Figura 10 - Imagens da superfície dos revestimentos no MEV (Lima, Souza e Camargo, 2012).	36
Figura 11 - Curvas de polarização para o aço carbono sem revestimento e revestido (Kumar e Gasem, 2014).	37
Figura 12 - Diagrama de Nyquist (Utri et al., 2016).	38
Figura 13 - Curvas de polarização para o aço 1010 não revestido e revestido com misturas de PANI e PVC (proporções 4/1 e 1/1) e revestimento de PANI puro e PVC puro em solução salina de 3% de NaCl após 40 dias de exposição (Bandeira et al., 2017).	39
Figura 14 - Nanotubos de carbono originais (a) e nanotubos de carbono após terem sido introduzidos no banho de Ni (Zhao et al., 2004).	41
Figura 15 - Inclinação de Tafel para calcula a I _{corr} (Wolyneec, 2003).	44
Figura 16 - Determinação de I _{corr} (Wolyneec, 2003).	45
Figura 17 - Diagrama de Nyquist (Parakala, 2005).	47
Figura 18 - Dimensões dos corpos de prova.	48
Figura 19 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 sem revestimento (a) e AISI 1020 revestido (b).	49
Figura 20 - Desenho esquemático do sistema.	51
Figura 21 - Vaso de pressão para ensaios gravimétricos.	52

Figura 22 - Posicionamento dos corpos de prova dentro do vaso de pressão gravimétrico.	53
Figura 23 - Vaso de transferência para solução saturada com CO ₂ .	54
Figura 24 - Vaso de pressão para ensaios eletroquímicos.	56
Figura 25 - Posicionamento do eletrodo de trabalho (corpo de prova), contra eletrodo e eletrodo de referência dentro do vaso de pressão eletroquímico.	57
Figura 26 - Conexão elétrica dos eletrodos do Vaso 2 com o potenciostato.	58
Figura 27 - Esquema de desaeração do sistema realizado com o gás N ₂ .	59
Figura 28 - Esquema de transferência da solução com o gás CO ₂ .	59
Figura 29 - Esquema de pressurização do sistema com borbulhamento de CO ₂ .	60
Figura 30 - Vasos de pressão conectados nos vasos de transferência.	61
Figura 31 - MEV da superfície do revestimento.	64
Figura 32 - EDS da matriz e nanotubos.	65
Figura 33 - Difratoograma do aço AISI 1020 revestido.	65
Figura 34 - Medidor de espessura.	66
Figura 35 - Microtomografia do corpo de prova revestido.	66
Figura 36 - Medidor de resistência à tração.	67
Figura 37 - Esquema das camadas suscetíveis a rompimento.	67
Figura 38 - Rompimento entre as camadas Y/Z na frente do corpo de prova (a) e atrás do corpo de prova (b).	68
Figura 39 - Caracterização microestrutural.	68
Figura 40 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 100 °C.	69
Figura 41 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 100 °C.	70
Figura 42 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 30 dias a 100 °C através de MEV.	71
Figura 43 - Difratoograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 100 °C por 30 dias.	71
Figura 44 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 50 °C.	72
Figura 45 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 50 °C.	73

Figura 46 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 30 dias a 50 °C através do MEV.	73
Figura 47 - Difratoograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 50 °C por 30 dias.	74
Figura 48 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 100 °C.	75
Figura 49 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 100 °C.	76
Figura 50 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 15 dias a 100 °C através do MEV.	76
Figura 51 - Difratoograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 100 °C por 15 dias.	77
Figura 52 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 50 °C.	78
Figura 53 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 50 °C.	79
Figura 54 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 15 dias a 50 °C através do MEV.	79
Figura 55 - Difratoograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 50 °C por 15 dias.	80
Figura 56 - Medidas das espessuras das camadas de produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido na seção transversal de MEV.	82
Figura 57 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 30 dias.	84
Figura 58 - Curva Tafel do aço AISI 1020 revestido após 30 dias a 100 °C.	85
Figura 59 - Gráfico de Nyquist para os aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 30 dias.	86
Figura 60 - Curva Tafel do aço AISI 1020 revestido após 30 dias a 50 °C.	87
Figura 61 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 15 dias.	88
Figura 62 - Curva Tafel do aço AISI 1020 revestido após 15 dias a 100 °C.	89
Figura 63 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 15 dias.	90
Figura 64 - Curva tafel do aço AISI 1020 revestido após 15 dias a 50 °C.	91

Figura 65 - Variação de massa do aço AISI 1020 revestido.	92
Figura 66 - Desempenho do revestimento nas condições de 30 dias - 100 °C (a), 30 dias - 50 °C (b), 15 dias - 100 °C (c) e 15 dias - 50 °C (d) no aço AISI 1020 revestido.	94
Figura 67 - Camada formada de produto de corrosão nas condições e 30 dias - 100 °C (a), 30 dias - 50 °C (b), 15 dias - 100 °C (c) e 15 dias - 50 °C (d) no aço AISI 1020 revestido.	96
Figura 68 - Valores de Rp obtidos pela técnica de RPL em todas as condições de ensaios.	98
Figura 69 - Valores de Rp obtidos pela técnica de EIS em todas as condições de ensaios.	99
Figura 70 - Curvas de polarização de todas as condições de ensaio.	100
Figura 71 - Taxas de corrosão obtidas pelas técnicas de RPL, EIS e Curva tafel.	100

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição química em percentual do aço AISI 1020.	48
Tabela 2 - Matriz de ensaios com as condições operacionais.	50
Tabela 3 - Medidas do pH antes do ensaio e após ensaio.	55
Tabela 4 - Valor médio das espessuras das camadas formadas de produtos de corrosão no aço AISI 1020 revestido.	80
Tabela 5 - Variação de massa do aço AISI 1020 revestido.	82
Tabela 6 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 100 °C.	83
Tabela 7 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 100 °C.	84
Tabela 8 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 50 °C.	85
Tabela 9 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 50 °C.	86
Tabela 10 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 100 °C.	87
Tabela 11 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 100 °C.	88
Tabela 12 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 50 °C.	89
Tabela 13 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 50 °C.	90
Tabela 14 - Valores do índice de qualidade do ajuste.	96

Lista de abreviaturas

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Constante de Tafel
ba	Tafel anódica
bc	Tafel catódica
bar	Unidade de pressão
CNTP	Condições Normais de Pressão e Temperatura
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difração de raios X
Ecorr	Potencial de corrosão
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FeCO ₃	Carbonato de Ferro
Fe ₃ C	Carbeto de Ferro (Cementita)
GOF	Goodness of fit
H ₂ CO ₃	Ácido Carbônico
Icorr	Corrente de corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
N ₂	Nitrogênio
mm/y	Milímetros por ano
Rp	Resistência à Polarização
RPL	Resistência à Polarização Linear
XRF	Fluorescência de Raios X

1 Introdução

Considerando a presença de contaminantes e impurezas no petróleo, estes podem estar presentes na composição do petróleo ou podem ser injetados durante o processo de produção. O dióxido de carbono é um contaminante que pode ser injetado durante a produção e é um dos principais responsáveis pelos problemas de corrosão na indústria petrolífera.

O CO₂ quando em contato com a água forma o ácido carbônico cuja característica ácida causa corrosão severa nos equipamentos. Esta corrosão está diretamente relacionada com a pressão parcial, pH, temperatura do meio e velocidade de escoamento. A corrosão resultante será afetada por esses fatores os quais por sua vez são determinantes na formação e estabilidade de um filme, o qual poderá ser protetor ou não.

Atualmente as companhias petrolíferas tem investido muito no desenvolvimento de novas tecnologias, buscando a diminuição de custos, otimização da produção e máxima recuperação das reservas. Entre as novas tecnologias está o controle de corrosão, visando manter o equipamento em seu melhor estado de conservação o máximo de tempo possível. Os processos mais empregados na prevenção da corrosão são a utilização de inibidores e revestimentos, incluindo todas as medidas tomadas em cada etapa, desde o projeto, fabricação, instalação e uso dos equipamentos e instalações.

Este trabalho abordou o desempenho de um revestimento comercial aplicado sobre o aço AISI 1020. A utilização de revestimento propicia uma barreira contra a corrosão, impedindo o contato dos fluidos corrosivos com o substrato metálico, permitindo que o material revestido possa substituir outros materiais, como por exemplo, um aço de alta liga.

O aço AISI 1020 revestido foi avaliado em laboratório, utilizando solução salina com 3% wt de NaCl saturada com CO₂, sob pressão de 75 bar, a diferentes temperaturas (50 e 100 °C) e tempos de exposição (15 e 30 dias).

A caracterização da corrosão foi realizada por meio de ensaios gravimétricos, eletroquímicos, variação de massa, Resistência à Polarização Linear (RPL), Impedância Eletroquímica (EIS) e Curvas Tafel. A espessura e

morfologia da camada formada foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e por Difração de Raios X (DRX).

Os resultados foram analisados para determinar a eficiência do revestimento neste meio, assim como o tipo de produto de corrosão formado na presença do revestimento no aço AISI 1020.

2 **Objetivos**

2.1. **Objetivo geral**

Avaliar o desempenho de um revestimento comercial e a formação das camadas de produto de corrosão no aço carbono AISI 1020 em ambientes contendo CO₂ a uma pressão de 75 bar em diferentes temperaturas e tempos de exposição.

2.2. **Objetivos específicos**

Avaliar o comportamento do substrato metálico na presença de um revestimento polimérico com nanotubos através das técnicas eletroquímicas.

Avaliar a morfologia e composição das camadas dos produtos de corrosão formado nas superfícies dos corpos de prova.

3 Revisão Bibliográfica

3.1. Propriedades do CO₂

O dióxido de carbono está presente na atmosfera em quantidades pequenas (370 ppmv) e desempenha um papel vital no meio ambiente como um elemento necessário para o ciclo de vida de plantas e animais. Algumas atividades que provocam a emissão de CO₂ são a fermentação de compostos orgânicos como o açúcar e a respiração dos seres humanos, porém a principal fonte de CO₂ é proveniente de atividades industriais, como refinarias, produção de energia elétrica, entre outras. O CO₂ na forma gasosa tem como características odor forte, incolor, é mais denso do que o ar e embora seja um constituinte normal no ar atmosférico, em altas concentrações pode ser perigoso (IPCC, 2005).

Na indústria petrolífera, o CO₂ pode ser encontrado na forma natural ou ser intencionalmente injetado, como no caso do uso da tecnologia de EOR (Enhanced Oil Recovery). Os reservatórios geológicos encontram-se geralmente em profundidades superiores a 800 metros, nos quais o CO₂ encontra-se no estado supercrítico (IPCC, 2005).

Em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), o dióxido de carbono é um gás, o seu estado físico varia com a temperatura e pressão conforme mostrado na Figura 1. O CO₂ em baixas temperaturas é um sólido e no aquecimento, se a pressão for menor que 0,52 Mpa o sólido irá sublimar, ou seja, passará do estado sólido para o estado gasoso. Em temperaturas intermediárias entre -56,5 °C (ponto triplo) e 31,1 °C (ponto crítico) o CO₂ pode ser transformado de vapor para líquido pela sua compressão de liquefação por meio da remoção do calor produzido. Já em temperaturas e pressões mais elevadas que 31,1 °C e 7,38 MPa o CO₂ estará em estado supercrítico, neste estado não pode ser feita distinção entre líquido ou vapor, mas o CO₂ é um fluido que se comporta como um gás em termos de compressibilidade, porém sua densidade pode ser maior, aproximando-se ou até mesmo superior à densidade da água líquida (Bachu, 2000).

O calor é absorvido ou liberado em cada uma das mudanças de fase sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, no entanto, as mudanças de fase que ocorrem da

condição supercrítica para a líquida ou da supercrítica para gás não necessitam absorver ou trocar calor. Esta característica é muito importante, pois não é necessário manipular o calor associado nas mudanças de fase de líquido-gás que ocorrem durante o processo de compressão (Van Der Meer, 2005).

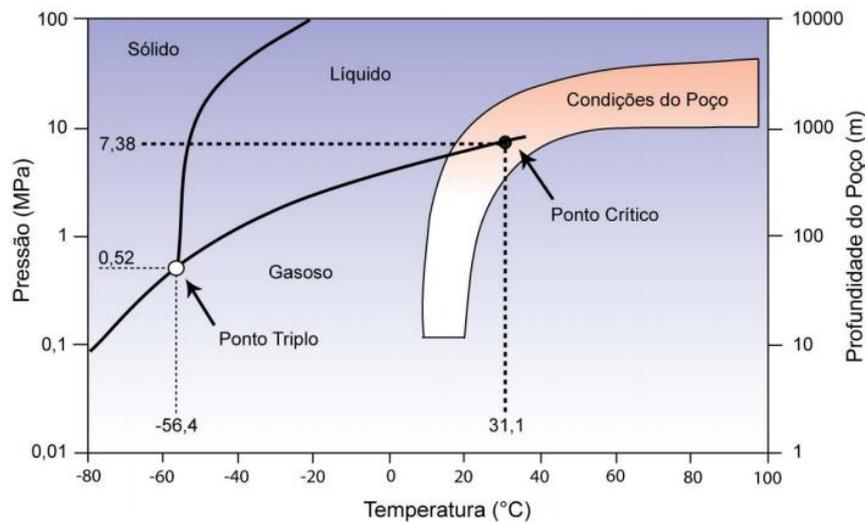


Figura 1 - Diagrama de fases do CO₂ (adaptado Van der Meer et al., 2005).

3.2.

Solubilidade do CO₂ em água em função da pressão, temperatura e concentração molar do sal

A quantidade de CO₂ dissolvido nos líquidos depende de algumas condições, como temperatura, pressão e salinidade, sendo que este processo tende a alterar significativamente o meio no qual ocorre essa dissolução (IPCC, 2005).

Na Figura 2 pode-se visualizar que a solubilidade do CO₂ na água diminui com o aumento da temperatura até aproximadamente uma temperatura de 100 °C, porém após atingir um mínimo de solubilidade, a situação reverte e o índice de solubilidade aumenta com a elevação da temperatura, podendo ser superior à solubilidade inicial. Em relação à pressão (Figura 3) a solubilidade do CO₂ aumenta (Hangx, 2005).

Na Figura 4 apresenta que a solubilidade do CO₂ diminui com o aumento do percentual de águas salinas, porém pode ocorrer certo aumento com a elevação da temperatura e pressão.

O CO_2 dissolvido na água exerce grande influência no equilíbrio do sistema, alterando a concentração dos íons envolvidos no processo de dissolução, e conseqüentemente o pH (Van Der Meer, 2005).

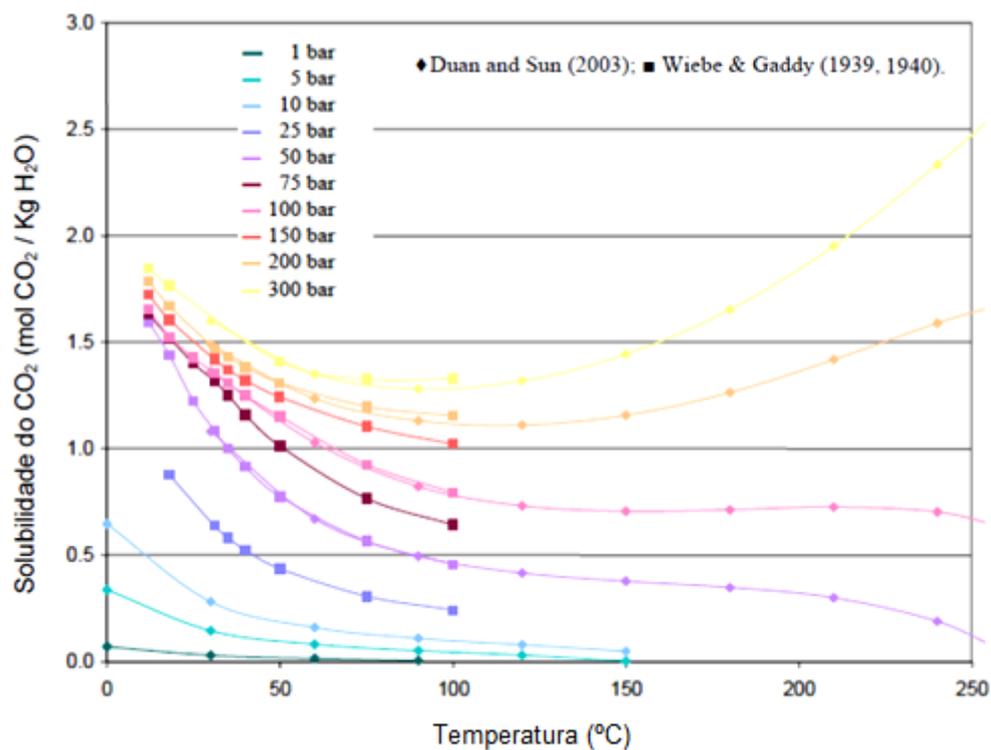


Figura 2 - Variações da solubilidade do CO_2 em água com diferentes temperaturas (Hangx, 2005).

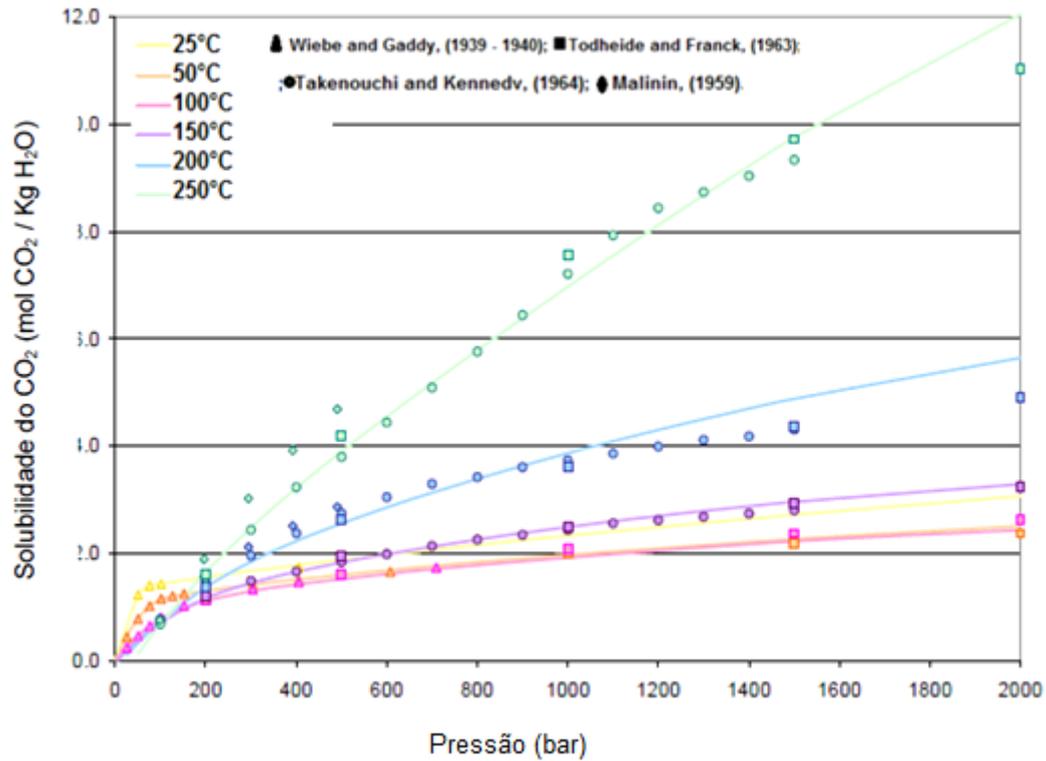


Figura 3 - Variações da solubilidade do CO₂ em água com diferentes pressões (Hangx, 2005).

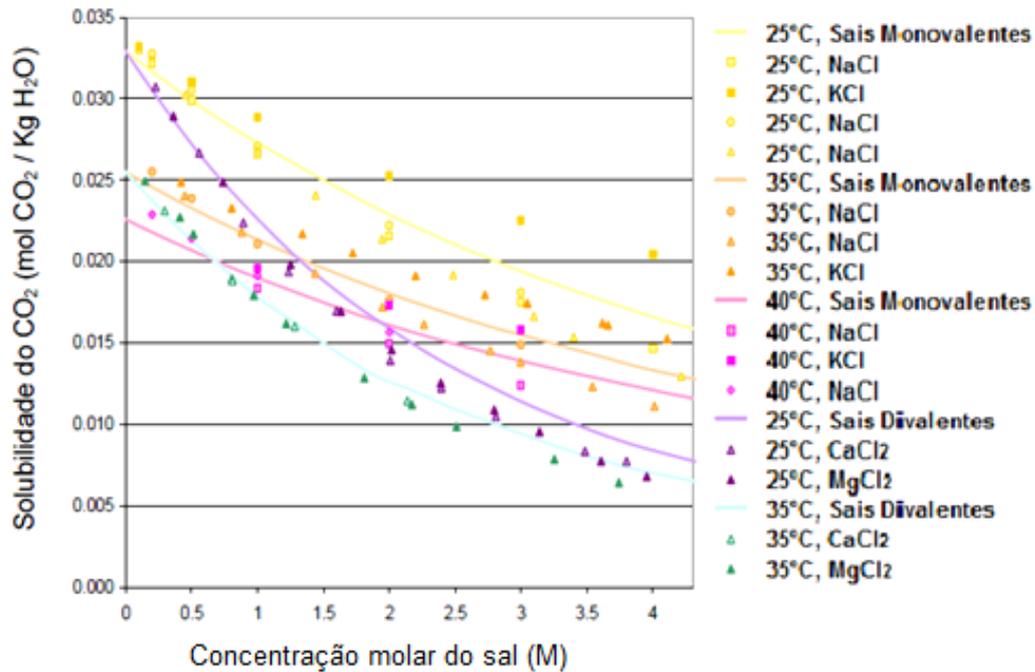


Figura 4 - Variações da solubilidade do CO₂ em salmoura com a salinidade da água (Hangx, 2005).

3.3. Corrosão por CO₂

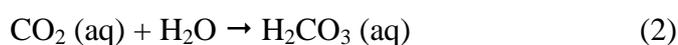
A corrosão por dióxido de carbono ocorre tanto na exploração de petróleo e gás, quanto nos processos petroquímicos, que processam gases ricos em CO₂ (Durnie, 2002).

A corrosão por CO₂ também conhecida como “*Sweet Corrosion*”, é um dos problemas na indústria do petróleo. Ela só ocorre na presença de uma fase aquosa em contato com a superfície do metal, pois 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. O CO₂ dissolvido na água provoca uma corrosão severa em dutos e em equipamentos de processo na extração, produção e transporte do petróleo e gás. (Mora-Mendoza e Turgoose, 2002).

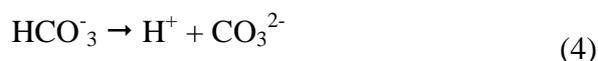
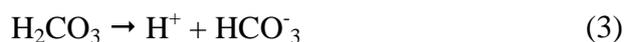
Há muitas variáveis associadas à corrosão por CO₂, como pressão parcial de CO₂, temperatura, pH, velocidade de escoamento, composição do aço, ou seja, esses elementos faz com que o tipo de corrosão por CO₂ varie dependendo das condições do ambiente.

3.4. Mecanismo de corrosão por CO₂

As reações básicas da corrosão por CO₂ tem sido estudadas há algum tempo por vários pesquisadores. A principal reação neste processo de corrosão por CO₂ inclui a dissolução e hidratação do CO₂ para formar o ácido carbônico (Lee, 2004):



O qual é dissociado em bicarbonato e íons de carbonato em dois passos:



A corrosão por CO_2 é uma reação eletroquímica que ocorre geralmente de acordo com a reação apresentada na Equação 5, a qual descreve a reação que causa a corrosão do ferro reagindo com o CO_2 e água.



Segundo Kermani (2003), vários fatores afetam a taxa de corrosão uniforme causada pelo CO_2 no aço como, por exemplo, a velocidade do fluxo, temperatura, pressão, pH, dentre outros. Na Figura 5 pode ser observado o dano causado pelo ácido carbônico nas tubulações de produção no qual ocorre a contribuição do movimento do fluxo.

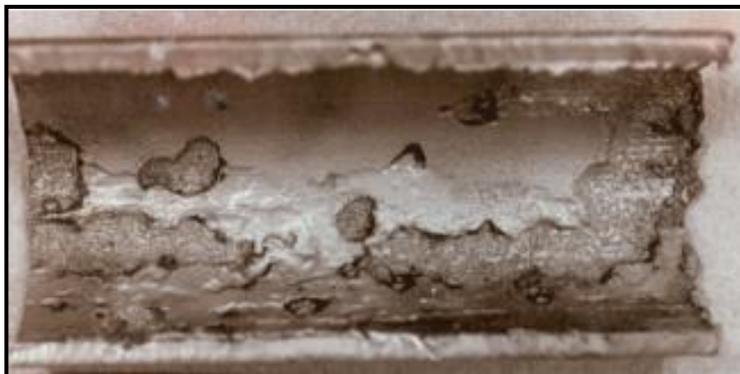


Figura 5 - Aspectos de danos causados por CO_2 em tubulações onde ocorre o movimento de fluidos (Gentil, 2005).

Na corrosão por CO_2 ocorre a formação de um produto de corrosão o FeCO_3 . O carbonato de Fe pode se precipitar e formar uma película, a qual dependendo das condições e meio ambiente na qual se formou poderá ter características protetoras ou não. Esta camada de produto de corrosão possui papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO_2 . A formação de uma camada irregular com espessura variável, ou apresentando

porosidade e/ou destruição pontual da camada, são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO₂.

Camadas protetoras permitem a redução da taxa de corrosão inicial em até 3 vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo (Lee, 2004).

A corrosão por CO₂ pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto pelos aspectos metalúrgicos ou materiais. Na presença de uma camada protetora, a transferência de massa para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão (Kinsella, Tan e Bailey, 1998).

3.5. Fatores que afetam a corrosão por CO₂

Como mencionado anteriormente, os fatores que controlam a corrosão por CO₂ são principalmente a pressão parcial de CO₂, o pH e a temperatura. A ocorrência ou não da corrosão por CO₂ num dado sistema, depende dos fatores que regem a deposição e retenção do filme de carbonato de ferro. A taxa de corrosão por CO₂ é afetada pela formação, estabilidade e do tipo deste filme protetor (Videm e Dugstad, 1989).

3.5.1. Pressão parcial do CO₂ (pCO₂)

A pressão parcial de CO₂ tem sido usada nos cálculos de pH e nas medidas das taxas de corrosão (Kermani e Morshed, 2003), uma vez que exerce influência na quantidade de CO₂ dissolvido (Mishra et al., 1997).

Considerando que o processo de produção do petróleo está sujeito a variações de pressão, e que quanto maior a pressão parcial de CO₂, maior será a taxa de corrosão. Isso ocorre por que haverá uma redução no pH e aumento na taxa de reação de redução do ácido carbônico, ou seja, no caso de corrosão por CO₂ sem a formação de filmes protetores, um aumento da pCO₂ leva um aumento na taxa de corrosão conforme Figura 6. (Gomes, 2005).

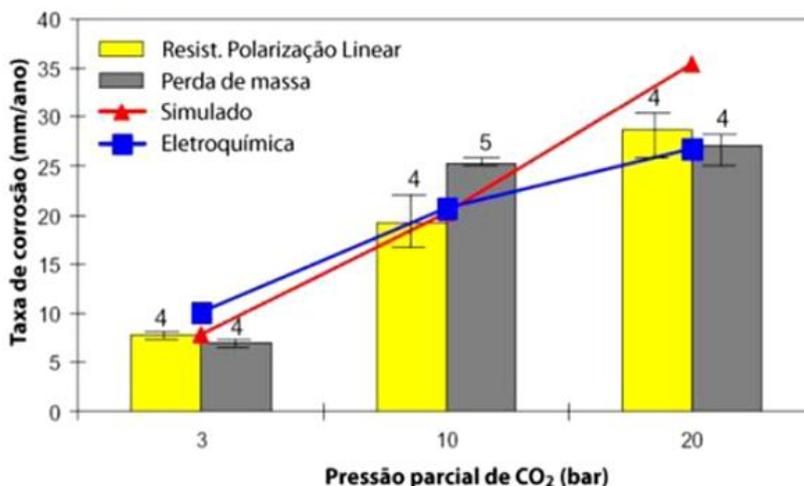


Figura 6 - Taxas de corrosão simuladas e obtidas em função da pressão parcial de CO₂ (Nesic, 2007).

Para situações onde existam baixas velocidades de escoamento, a corrosão por CO₂ se manifesta, tipicamente, com formação de pites em torno de pontos de condensação nas paredes internas de tubulações. Esta forma de corrosão aumenta com o aumento da pressão parcial do CO₂ e a temperatura do fluido de processo (Durnie, 2002).

O efeito da pCO₂ sobre a corrosão do aço inoxidável foi analisado através dos ensaios de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e perda de massa para pCO₂ de 3, 10 e 20 bars, na temperatura de 40 °C, em solução de 1% de NaCl e pH 5. Os autores verificaram que houve maior densidade de corrente para as amostras em soluções com maior pCO₂. Além disso, os valores da resistência à polarização foram inversamente proporcionais aos valores de pCO₂, indicando maiores taxas de corrosão em ambientes com altas pCO₂. A perda de massa foi ao menos 3 vezes maior quando a pCO₂ era igual ou maior que 10 bar, quando comparada com a pCO₂ de 3 bar (Wang, George e Nesic, 2004).

3.5.2. pH

O pH da solução presente na produção do petróleo influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto a precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações. Sob certas condições, os constituintes da solução na fase aquosa

tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição nas taxas de corrosão (Kermani e Morshed, 2003).

Como um exemplo, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe^{2+} é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a solubilidade do Fe^{2+} é reduzida de cerca de 100 vezes. Uma baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, a qual acelera o processo de precipitação do filme de FeCO_3 . Filmes FeCO_3 protetores podem ser obtidos a temperatura ambiente com $\text{pH} = 6,0$. Foi demonstrado que um aumento no pH também resulta na formação de um filme como consequência da redução da solubilidade do Fe^{2+} . Da mesma forma, camadas protetoras podem ser observadas somente em $\text{pH} > 5,0$ e camadas muito protetoras estão presentes somente em altas temperaturas ($93\text{ }^\circ\text{C}$) e altos valores de pH ($> 5,5$) (Kermani e Morshed, 2003).

Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da quantidade de íons H^+ disponíveis e da diminuição da taxa de reação de redução de H^+ (Nesic e Lunde, 1994).

Para corrosão uniforme, a taxa de corrosão aumenta com a adição de CO_2 , porque a solução tem seu pH reduzido. Este efeito é mais acentuado para valores menores que 3,8 (Mishra et al., 1997). A formação do carbonato de ferro é possível para $\text{pH} > 5,5$, conforme mostra o Diagrama de Pourbaix construído por Esmaeely et al. (2013) para o sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ a 80°C e $0,05\text{ MPa}$ de pressão, Figura 7.

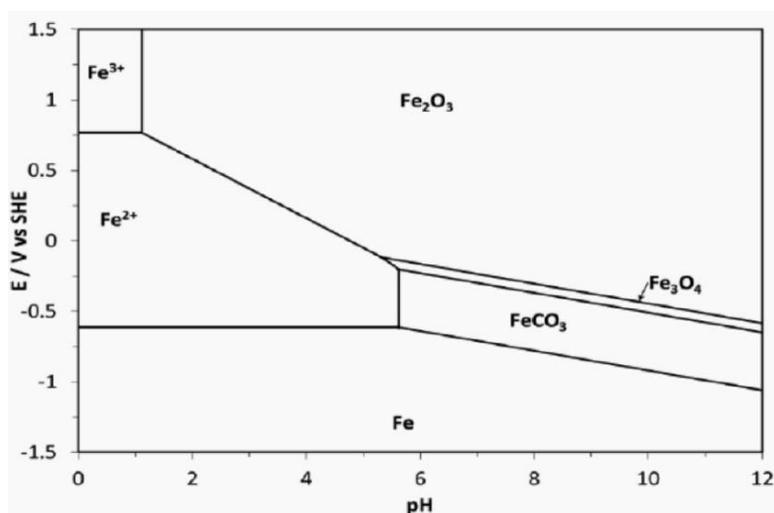


Figura 7 - Diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ mostrando a região de FeCO_3 (Esmaeely, 2013).

3.5.3. Temperatura

A temperatura é um fator importante de operação, pois afeta fortemente as características e a morfologia do filme, o qual tem influência no processo de corrosão por CO₂ (Moreira, 2003).

Em temperaturas acima de 80 °C, a solubilidade do FeCO₃ na solução é reduzida e a alta supersaturação leva a precipitação deste composto, formando um filme aderente e compacto. Já em temperaturas menores que 80 °C, a taxa de corrosão aumenta progressivamente, devido ao aumento na taxa de transferência de massa como resultado do efeito de fluxo e de baixa formação do FeCO₃. Após a formação de uma camada protetora o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão (Kermani e Morshed, 2003).

Nos lugares onde ocorre a quebra na formação de FeCO₃, o processo corrosivo acontece de forma incontrolável, o que pode acarretar severo ataque localizado (Gomes, 2005).

Os efeitos da temperatura e do pH na composição e morfologia dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço X70 foram analisados através de MEV e DRX, o ensaio ocorreu em uma solução de 3% wt. NaCl saturada com CO₂, sob pressão atmosférica e na faixa de temperatura de 55-85 °C e pH de 5,5-6,5 por um período de 3 dias. Foi observado que a temperatura limite para formação de filme de carbonato de ferro, sugerida foi 65°C, abaixo dessa temperatura nenhum filme foi detectado. Nas temperaturas de 75 °C e 85 °C foi formado um filme compacto, sólido e protetor que age como barreira à corrosão (Nazari et al., 2010).

Kinsella et al. (1998), analisaram a corrosão por CO₂ no aço carbono K1035 imerso em uma solução de 3% wt. NaCl nas temperaturas de 30°C e 70°C e também detectaram o filme de maior proteção para temperaturas mais altas do que aqueles formados a baixas temperaturas. Esses dados foram analisados através dos métodos de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIS) e perda de massa.

3.6. Formas mais comuns de corrosão por CO₂

As formas mais comuns de corrosão por CO₂ são a corrosão uniforme e localizada que podem ocorrer de diferentes formas, como corrosão por pites, corrosão por crévice e corrosão sob tensão. A taxa de corrosão é dependente da formação do filme protetor ou não protetor, que são afetados pela temperatura, pressão parcial de CO₂ e pH (Schmitt e Hörstemeier, 2006).

Em faixas de temperaturas abaixo de 60 °C não são formados filmes de proteção, devido à elevada solubilidade do carbonato de ferro e por isso a corrosão uniforme acontece. Já em temperaturas acima de 80 °C, a solubilidade do FeCO₃ diminui consideravelmente e a alta supersaturação leva a precipitação do mesmo, podendo formar um filme protetor denso, porém o filme pode romper, não fornecendo a proteção adequada e ocasionar uma corrosão localizada grave (Schmitt e Hörstemeier, 2006).

Frequentemente falhas ocorrem em tubulações de aços carbonos nas indústrias de óleo e gás, causadas por corrosão localizada. De um modo geral, a corrosão localizada é difícil de prever e de ser detectada por isso se torna mais complexa que a corrosão uniforme. A corrosão localizada pode atuar em locais preferenciais para a iniciação de uma trinca e, conseqüentemente levar a falha do material.

A Figura 8 apresenta as formas de corrosão uniforme e corrosão localizada (pite).

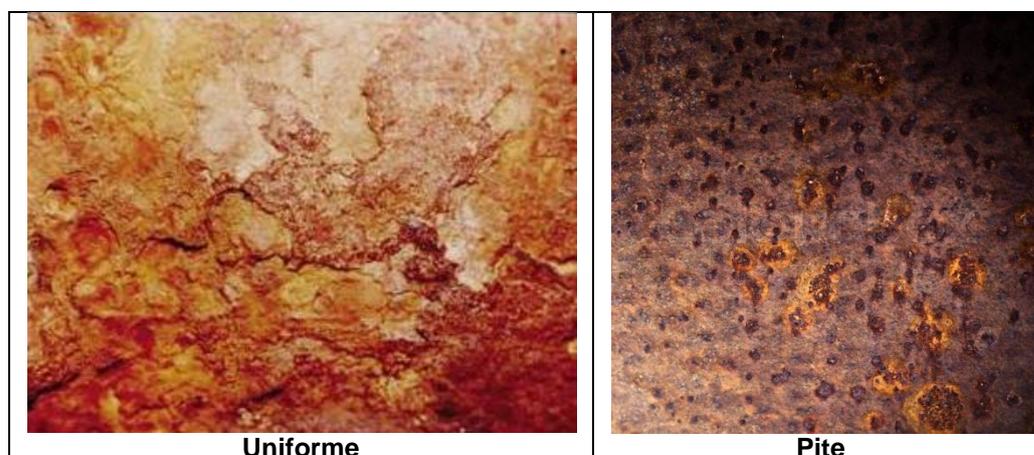


Figura 8 - Esquemática das formas mais comuns de corrosão produzida por CO₂ (Gentil, 2005).

3.7. Produtos de corrosão por CO₂

A corrosão por CO₂ depende fortemente do produto de corrosão formado sobre a superfície do metal durante o processo de corrosão. A cinética de precipitação do filme de carbonato de Fe (FeCO₃) é afetada pelas concentrações de ferro e de carbonato, e a subsequente formação e crescimento são extremamente sensíveis a temperatura. A propriedade protetora do filme não é determinada pela espessura do filme e sim pela estrutura e morfologia que permite proteção e baixa corrosão.

É interessante observar que a camada de corrosão pode ser extremamente protetora, pouco protetora, ou até mesmo corrosiva, com a mesma composição química. Em geral, as características de proteção do filme de corrosão dependem tanto das características do substrato, no caso do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, composição química) quanto das variáveis ambientais (pH, temperatura, composição da solução, fluxo).

O principal produto de corrosão por CO₂ em aços é o carbonato de ferro (FeCO₃). Este filme pode afetar de forma significativa as taxas de corrosão, tanto as aumentando quanto as reduzindo. Quando bem aderente, a formação de um filme na superfície do metal diminui a taxa de corrosão, ao atuar como uma barreira de proteção, evitando que reações eletroquímicas aconteçam na superfície do metal. Por outro lado, caso o filme seja poroso e pouco aderente, não será um filme protetor, podendo resultar em um processo de corrosão localizada.

Em alguns casos, a composição do filme pode conter, além de carbonato de ferro (FeCO₃), carbeto de ferro ou cementita (Fe₃C). A cementita não é um produto de corrosão e sim faz parte da microestrutura original do aço (Al-Hassan et al., 1998).

O filme de carbonato de ferro + carbeto de ferro (FeCO₃ + Fe₃C) pode ser protetor ou não protetor, isso vai depender de onde o filme de FeCO₃ irá precipitar. O filme não protetor possui como característica o contato da cementita direto com a superfície do aço. Já no filme protetor, há precipitação de FeCO₃ sobre a superfície do metal e o produto de corrosão de FeCO₃ se integra com o Fe₃C conforme Figura 9 (Crolet et al., 1998).

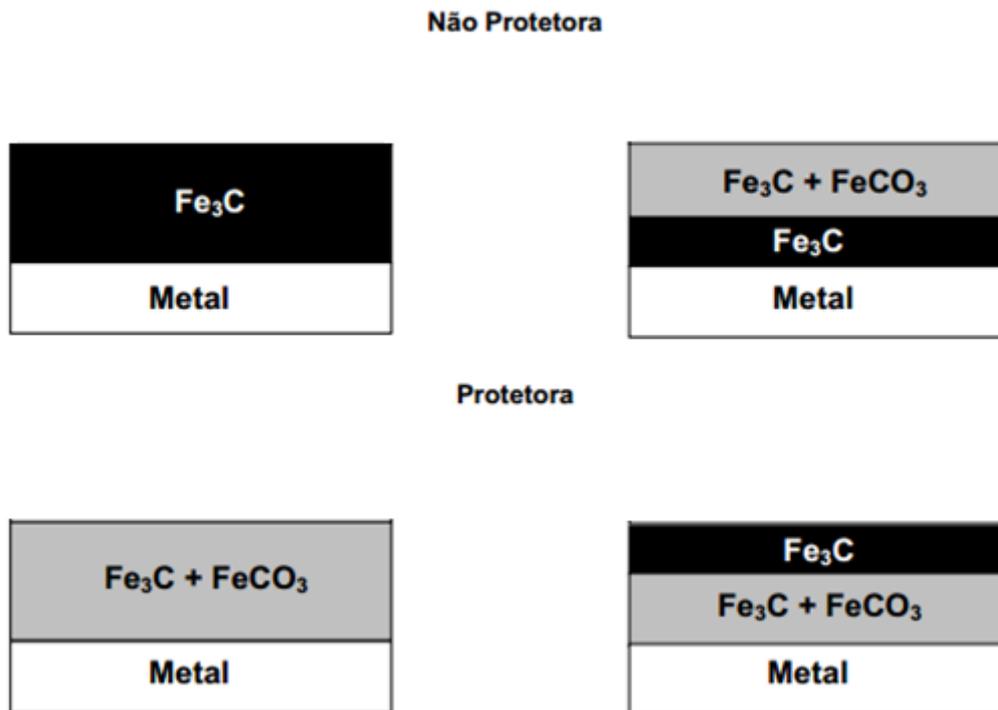


Figura 9 - Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetora e não protetora (adaptado Kermani e Morshed, 1997).

O carbeto de ferro (Fe_3C), conhecido também como cementita contém 6,67% de C, é um dos constituintes do aço. No processo de corrosão do aço, ocorre a dissolução anódica da ferrita levando a formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás a Fe_3C não corroída que vai se acumulando na superfície. Este filme de Fe_3C pode ser frágil, poroso ou pode formar uma rede que ancora os demais produtos de corrosão. Fluxos elevados em meios aquosos com CO_2 levam a formação de um produto de corrosão constituído principalmente por Fe_3C , podendo conter alguns elementos de liga proveniente do substrato (Kermani e Morshed, 2003).

O Fe_3C é eletrocondutor, funciona como um catodo enquanto o Fe funciona como um anodo, formando um par galvânico, de modo que o Fe pode sofrer corrosão de forma acelerada. Devido à dissolução do Fe, as partículas de carbeto irão sobressair e resultar no aumento da área para a ocorrência das reações catódicas. Esse processo ocorrerá até que seja eliminado o contato entre os carbeto de Fe e o metal, desacelerando assim o processo de corrosão. Em função da acentuada corrosão do Fe, esse fenômeno resultará na acidificação do meio favorecendo a oxidação do Fe (Crolet et al., 1998).

Outro efeito decorrente da presença da cementita é o ancoramento do filme, em certas condições o filme de corrosão consiste na combinação de Fe_3C e FeCO_3 . Nestes filmes, o Fe_3C age como uma estrutura, ancorando o FeCO_3 precipitado na superfície do filme. Com isto há uma melhora na resistência mecânica mesmo em altas velocidades de escoamento, onde as condições de corrosão localizada são reduzidas.

3.8. Avaliação da corrosão por CO_2

Na literatura tem muito trabalhos que abordam a avaliação de aço carbono em ambiente contendo CO_2 , neste tópico foram citados alguns estudos para compreender como os fatores pressão, temperatura, pH entre outros, afetam a corrosão por CO_2 .

Produtos de corrosão por CO_2 , em aço carbono SAE 1020, foram caracterizados a partir de testes de corrosão em três meios corrosivos distintos, usando solução salina satura (NaCl 0,5M) com CO_2 e em CO_2 supercrítico úmido, sob pressão de 15 MPa por um período de 7 dias de imersão nas temperaturas de 50 °C e de 70 °C e para o meio de água saturada com CO_2 a 70 °C. Nestas condições foi observada a formação de um filme com cuja composição química e morfologia é típica do carbonato de ferro. A maior taxa de corrosão foi observada para o meio com solução salina satura 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 no meio de solução salina saturada com CO_2 , devido à solubilidade do CO_2 em solução diminuir com o aumento da temperatura (Barros et al., 2013).

Rojas e colaboradores avaliaram as características de proteção das camadas de corrosão por CO_2 formadas na superfície de dois aços, o X80 e P110. Estes aços foram expostos a ambiente corrosivo, utilizando uma solução de salmoura com 3% wt. de NaCl , sob pressão parcial de CO_2 de 55 bar e pressão total de 75 bar, variando a temperatura entre 25, 50 e 75 °C e o tempo de imersão entre 7, 15, 21 e 30 dias. As taxas de corrosão foram determinadas por ensaios de perda de massa e por técnicas eletroquímicas. Para ambos os aços observaram que a taxa de corrosão diminui com o aumento do tempo de imersão e a temperatura,

sendo a menor taxa de corrosão obtida na temperatura de 75 °C após 30 dias de imersão (Rojas, Ballesteros e Bott, 2015).

Técnicas eletroquímicas e ensaios de perda de massa foram utilizados para estudar os mecanismos de corrosão por CO₂ no aço X65. Os ensaios foram realizados por um período de imersão de 20 horas com solução de 1% em peso de NaCl saturada com CO₂, nas temperaturas 80, 120, 150 e 200 °C e pressões 2.7, 5.2, 8.4 e 19.3 bar respectivamente. Os valores de pH utilizados foram 4,0 e 6,0. Os resultados mostraram que as taxas de corrosão diminuíram com o tempo, devido à formação de produtos de corrosão. Taxas de corrosão em pH 4,0 são superiores as de pH 6,0 em todas temperaturas e acima de 120 °C a taxa de corrosão diminui rapidamente com o tempo devido à formação de camadas protetoras sobre a superfície do aço (Tanupabrungsun, Brown e Nesic, 2013).

As camadas de produtos de corrosão por CO₂ do aço carbono P110 foram avaliadas em autoclave estática com pressão de 4MPa, em uma faixa de temperatura de 50-180 °C e 120 horas de imersão. A solução de teste foi com uma concentração de NaCl 164,8 g L⁻¹, CaCl₂ 1,3 g L⁻¹ e MgCl₂ . 6H₂O 12,6 g L⁻¹. Na análise de MEV verificaram que as camadas formadas nas temperaturas 150, 180 °C são finas, densas e aderentes não apresentando nenhuma lacuna quando comparada as outras temperaturas, essa característica de filme geralmente é associada a uma menor taxa de corrosão. No entanto, as taxas de corrosão calculadas por métodos de perda de massa não estão em conformidade com os resultados sob a observação morfológica, a menor taxa de corrosão foi observada na temperatura de 100 °C, em seguida a taxa de corrosão aumenta com o aumento da temperatura (Yin et al., 2009).

3.9. Meios de prevenção contra a corrosão

Controlar a corrosão significa controlar a reação do metal com o seu meio, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam preservadas durante seu tempo de vida útil. O controle verdadeiro da corrosão não significa apenas a aplicação de um revestimento de tinta, ou outro material sobre uma máquina ou equipamento antes deste ser entregue, mas inclui todas as medidas tomadas em cada etapa, desde o projeto até a fabricação, instalação e uso. O uso

de sistemas de proteção contra a corrosão pressupõe um projeto que permita o revestimento ou recobrimento. Dessa forma, do ponto de vista de geometria dos componentes deve ser considerado no projeto a especificação de sistemas protetores. Os sistemas de proteção comumente usados são: Proteção catódica e anódica, revestimentos e inibidores (Ramanathan, 2004).

3.9.1. Revestimentos

A aplicação de revestimentos tem como objetivo proteger contra a corrosão, sendo também uma maneira econômica de se utilizar as propriedades do substrato metálico associado ao revestimento, criando, portanto um material “compósito” adequado à determinada aplicação (Capra, 2005).

Com o objetivo de prevenir os processos corrosivos que ocorrem nos dutos de produção, são empregados revestimentos protetores, que fornecem uma barreira química e/ou física que tem como função inibir a corrosão, prolongando assim, a vida útil do material (Oliveira, 2008).

A aplicação desse tipo de proteção nos equipamentos de produção tem se tornado cada vez mais importante no cenário petrolífero. Uma das principais razões da utilização de revestimentos é o fator econômico, em função da redução dos custos operacionais em virtude dos desgastes corrosivos sofridos pelos equipamentos. Em função disso, diversos materiais surgiram no mercado para utilização em revestimentos de modo a controlar ou mitigar a corrosão (Oliveira, 2008).

Há muitas categorias de revestimentos protetores, e estas podem ser classificadas como: Revestimentos metálicos e revestimentos não metálicos (Capra, 2005).

Foi avaliado o desempenho do aço carbono AISI 1020 revestido com dois tipos de polímeros: poliéter-éter-cetono (PEEK) e poliamida 12, as quais foram expostas a ensaios de desgaste e corrosão. Na avaliação da corrosão as amostras revestidas foram imersas em solução agressiva com 40 % de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e após períodos de aproximadamente 250 horas, as amostras foram avaliadas, pesadas e recolocadas novamente na solução, este ciclo se repetiu oito vezes. Ambos os revestimentos apresentaram resultados similares no ensaio de

corrosão, pois o ganho de massa foi mínimo. Na análise visual, as amostras não apresentaram sinais de corrosão, o que evidencia sua alta resistência e proteção à corrosão. Na avaliação do aspecto da superfície com auxílio do MEV, é possível perceber que o revestimento de poliamida está mais rugoso, indicando um maior ataque superficial neste material conforme Figura 10 (Lima, Souza e Camargo, 2012).

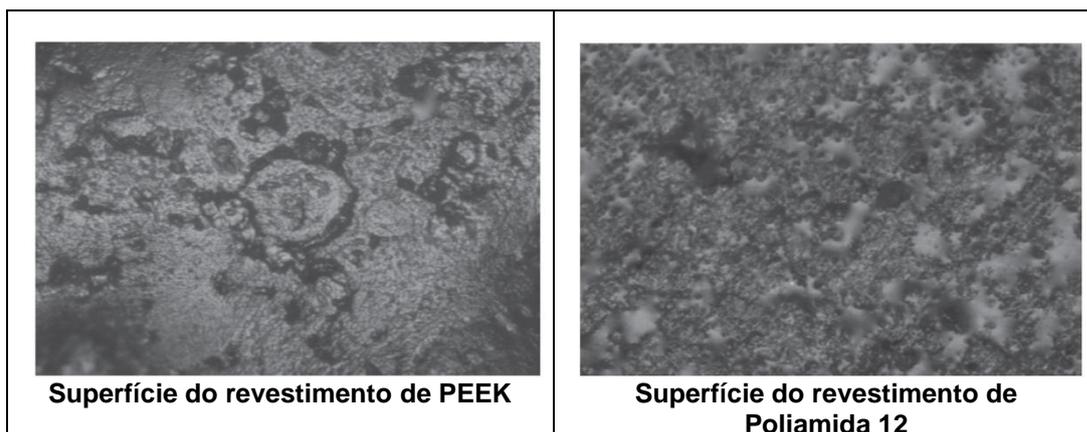


Figura 10 - Imagens da superfície dos revestimentos no MEV (Lima, Souza e Camargo, 2012).

Estudos utilizando Nanotubos de Carbono (CNTs) como reforço em matrizes poliméricas para melhorar o efeito de proteção à corrosão e do comportamento mecânico da Polianilina (PANI) para a proteção de estruturas de aço carbono, avaliaram a corrosão do aço carbono sem revestimento e revestido com nanocompósito. Foram obtidas curvas de polarização e impedância eletroquímica, a partir de testes em solução de 3,5% de NaCl. Foi observado que a incorporação de CNTs no revestimento de PANI apresentou melhoria a resistência à corrosão do aço, desempenhando um papel vital como revestimento anticorrosivo para aços utilizados em ambientes marinhos (Kumar e Gasem, 2014).

A Figura 11 mostra as curvas típicas de polarização obtidas para o aço sem revestimento e revestido. Os substratos revestidos com CNTs e PANI (PCNT1, PCNT2 e PCNT3), exibem uma densidade de corrente muito mais baixa e uma mudança mais positiva no valor de E_{corr} , indicando menor taxa de corrosão quando comparado com aço sem revestimento ou apenas revestido com PANI.

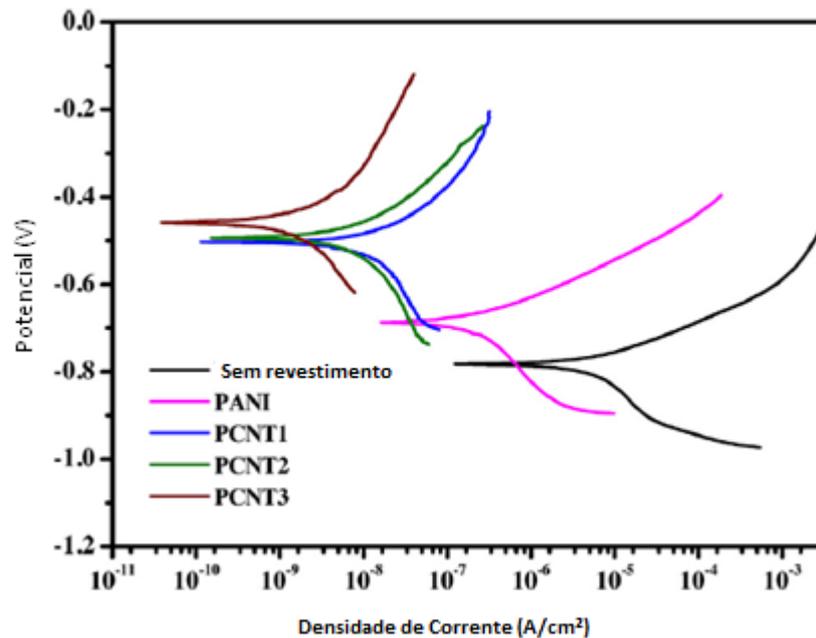


Figura 11 - Curvas de polarização para o aço carbono sem revestimento e revestido (Kumar e Gasem, 2014).

O método dos precursores poliméricos foi empregado na preparação de um revestimento a base de Nióbio para a proteção contra corrosão do aço carbono SAE 1020. As amostras com e sem revestimento foram analisadas pelas técnicas de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. A solução eletrolítica empregada nos ensaios foi NaCl 0,5 molL⁻¹, na temperatura de 20 °C. O revestimento foi caracterizado utilizando a técnica de MEV e a composição elementar do revestimento de nióbio aplicado sobre o aço carbono, foi analisada por EDS. Os resultados sugerem que o revestimento de nióbio pode ser utilizado para proteção da corrosão do aço carbono, pois os resultados eletroquímicos demonstraram potenciais mais positivos, impedâncias maiores (Figura 12) e menores densidades de corrente para o sistema revestido. As análises de MEV e EDS comprovam a presença do elemento nióbio na superfície do metal e uma homogeneidade do revestimento aplicado no substrato metálico do aço SAE 1020 (Utri et al., 2016).

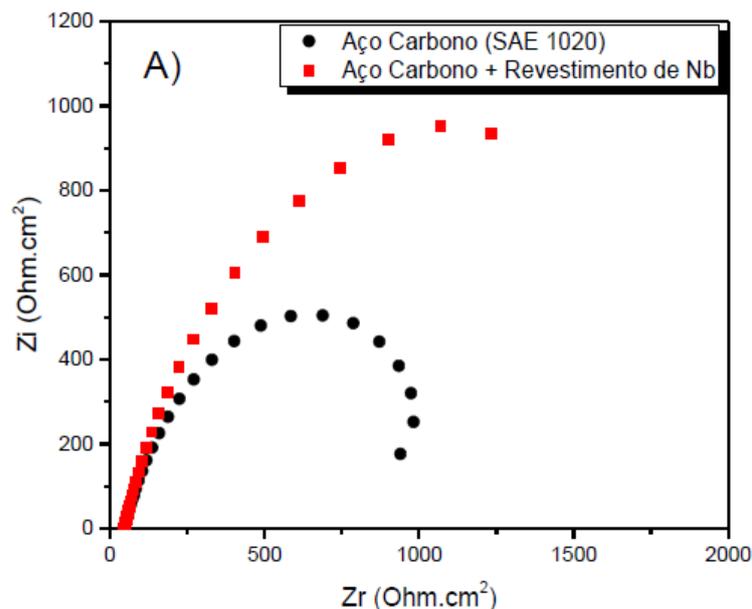


Figura 12 - Diagrama de Nyquist (Utri et al., 2016).

Bandeira et al. (2017), apresenta a capacidade de proteção contra corrosão de polímeros misturados de polianilina (PANI) e cloreto de polivinilo (PVC) aplicados no aço carbono 1010. O substrato do aço carbono protegido com os revestimentos foram submetidos a ensaios de 40 dias de exposição em ambientes salinos (3% NaCl) e analisados por métodos eletroquímicos. Foi utilizado MEV e EDS para analisar a superfície corroída do aço 1010 sem revestimento e com os revestimentos aplicados. As misturas PANI/PVC demonstraram proteção superior contra a corrosão em comparação com o revestimento de PANI puro e o revestimento de PVC puro.

Na Figura 13 mostra as curvas de polarização, as medições demonstraram que todos os valores E_{corr} medidos para amostras com revestimentos poliméricos foram mais positivos em relação ao aço 1010 não revestido. A mistura PANI/PVC com proporção 1/1 apresentou desempenho excepcional quando comparado com o E_{corr} para o aço 1010 sem revestimento.

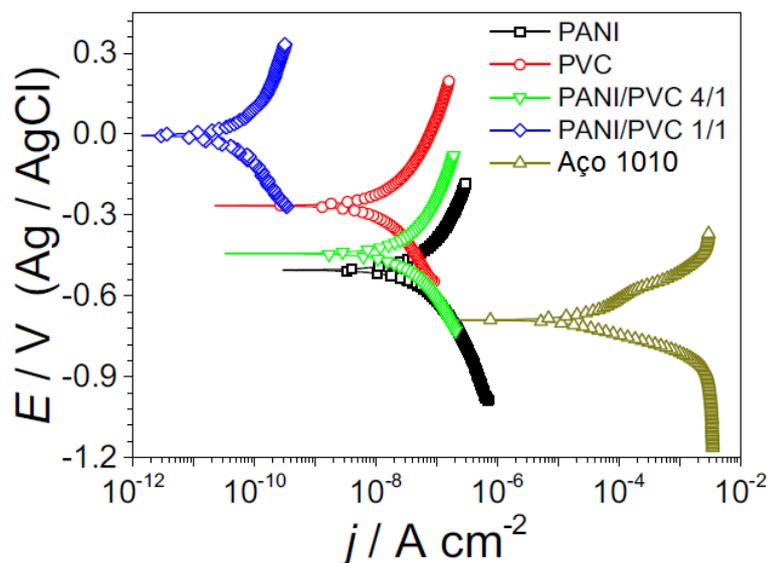


Figura 13 - Curvas de polarização para o aço 1010 não revestido e revestido com misturas de PANI e PVC (proporções 4/1 e 1/1) e revestimento de PANI puro e PVC puro em solução salina de 3% de NaCl após 40 dias de exposição (Bandeira et al., 2017).

3.9.2. Nanotecnologia e Corrosão

A nanotecnologia revolucionou o mundo científico atual, levando ao desenvolvimento de novas ferramentas e técnicas. Os materiais na escala nanométrica possuem muitas vantagens em relação aos materiais da escala micrométrica. Muitos estudos estão sendo realizados para promover o uso efetivo dos nanomateriais no domínio do controle de corrosão, pois os nanomateriais podem melhorar significativamente o desempenho de um material em certas áreas de controle de corrosão; por exemplo, na utilização de um revestimento. A disponibilidade e as estratégias de síntese econômica dos nanomateriais são pontos-chave (Saji, 2014).

No âmbito das diferentes estratégias de prevenção de corrosão, a utilização dos nanomateriais beneficia sensivelmente os revestimentos, tanto passivos quanto ativos. Um nanorevestimento pode ser definido em função à escala nanométrica característica da espessura do revestimento, das partículas da segunda fase dispersas na matriz ou dos grãos/fases nanométricas presentes no revestimento (Ferreira, 2011).

Atualmente, a tecnologia de produção de nanocompósitos já é comercializada em determinadas áreas por proporcionar propriedades adequadas

para aplicações que vão desde componentes aeroespaciais até bioimplantes. Um revestimento nanocompósito com base polimérica e nanoargila pode combinar efetivamente os benefícios de polímeros orgânicos, tais como elasticidade e resistência à água, com aqueles associados a materiais inorgânicos avançados, como dureza (The National Nanotechnology Initiative, 2008).

A descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs) aconteceu em 1991 por Iijima (Latini et al., 2007; Munir, 2016; Zhao et al., 2004). As extraordinárias propriedades mecânicas e térmicas dos nanotubos de carbono defendem seu uso como material de reforço. Estas propriedades únicas de CNTs são atribuídas à sua morfologia cilíndrica sem costura, que é composta por ligações intactas carbono-carbono (C-C) (Munir, 2016).

Zhao et al. (2004) estudaram a deposição de Ni em nanotubos de carbono, os nanotubos de carbono utilizados como suporte foram fabricados por pirólise de xileno a 1100 °C em um forno de tubo de quartzo e fervidos em solução diluída de ácido nítrico por 6 horas. A solução foi filtrada com auxílio de um filtro cerâmico, lavada com água destilada até ficar neutra e em seguida secada. O material (0,50 g) foi disperso em 10 ml de etanol e a suspensão agitada no banho de Ni cuja composição $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 g/l), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0-50 g/l), NaOH (5 g/l), HCHO 38 % em peso (5-20 ml/l), após 15 minutos a mistura foi filtrada, lavada várias vezes e seca na temperatura de 80 °C. Dessa forma foram obtidas as partículas nanométricas suportados em CNTs. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi utilizada para observar as microestruturas e morfologia dos nanotubos de carbono e as partículas de Ni e o EDS foi utilizado para determinar a composição elementar das partículas de Ni nos nanotubos de carbono. A Figura 14 a, apresenta a microscopia de alta ampliação dos nanotubos de carbono originais, o que mostra que são estruturas ocas e tubulares. No entanto, após os nanotubos de carbono terem sido introduzidos no banho de Ni e terem sido feitos reagir com a solução de Ni durante 15 minutos, observou um número de nanopartículas depositadas homogeneamente (distância entre duas partículas 200 e 300 nm) na superfície dos nanotubos de carbono (Figura 14 b). Na análise de EDS dos nanotubos de carbono originais mostrou apenas C, e após o banho de Ni observaram picos de Ni, C e O juntamente com pequenas quantidades de K e Na. Os resultados indicaram que as partículas de Ni foram obtidas com êxito no substrato de nanotubos de carbono.

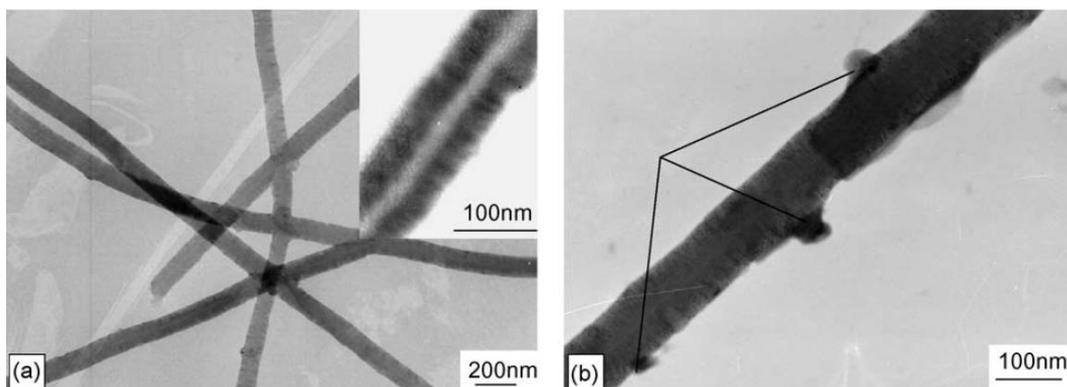


Figura 14 - Nanotubos de carbono originais (a) e nanotubos de carbono após terem sido introduzidos no banho de Ni (Zhao et al., 2004).

O titânio (Ti) e suas ligas têm encontrado importantes aplicações nas indústrias aeroespacial, petroquímica, biomédica e muitas outras, devido à sua alta resistência específica, baixa densidade e excelente resistência à corrosão. Especialmente, a procura de estruturas leves nas indústrias aeroespaciais para melhorar a eficiência da propulsão desencadeia ainda mais a necessidade de explorar o potencial de novos materiais que podem substituir os materiais convencionais existentes (Munir, 2016).

Latini et al. (2007) avaliaram a preparação de CNTs de parede múltiplas (MW) depositadas com Titânio. Os MWCNTs formados foram obtidos por decomposição catalítica de propano e a quantidade de Ti presente na nanoestrutura foi de 8,7% em peso. A caracterização para determinar a natureza química do Ti, bem como a sua localização espacial nos MWCNTs foram obtidas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração Eletrônica de Área Seleccionada (SAED), Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica, Espectroscopia Raman e DRX. Observaram o Ti presente como α -Ti (HCP), disperso em partículas muito pequenas, sendo o maior tamanho aproximadamente de 2 nm. Esses fatos, juntamente com o elevado teor de Ti, proporcionaram uma base promissora para utilizar MWCNTs depositados com Ti como nanoestruturas funcionais para várias aplicações, incluindo armazenamento de hidrogênio.

3.10. Técnicas gravimétricas

3.10.1. Perda de massa

A monitoração da corrosão por perda de massa é um método amplamente utilizado na avaliação dos processos de deterioração dos sistemas de produção de petróleo para aços não revestidos. A técnica calcula a taxa de corrosão (Equação 10) a qual é determinada através da perda de massa sofrida por cupons que foram expostos a ambientes agressivos por um determinado tempo. Essa técnica de exposição do cupom ao meio corrosivo permite obter informações importantes como a forma de corrosão (localizada ou uniforme) e a perda de massa/espessura do cupom para um dado período de exposição (Moreira, 2012).

$$Tc = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (10)$$

$$K = \text{mm/y} = 8.76 \times 10^4$$

Sendo:

Tc = Taxa de corrosão (mm per year, mm/y - milímetros por ano);

K = constante;

W = w1-w2 (g);

A = área exposta (cm²);

T = tempo de exposição (horas);

D = densidade em g/cm³.

Segundo Karyakina e Kuzmak (1990) a taxa de corrosão da amostra revestida pode ser definida pela massa inicial do corpo de prova antes da aplicação do revestimento e a massa final após retirada do revestimento. Uma grande vantagem deste método é a simplicidade e disponibilidade. Além disso, o método utiliza um parâmetro direto para a avaliação quantitativa de corrosão, isto é, a perda de massa do metal.

No entanto, a aplicação deste método envolve o uso de operações sobre as quais se tem pouco controle ao ser efetuada, na remoção manual do revestimento pode-se influenciar a retirada de produtos de corrosão da superfície metálica, isso pode ter efeito adverso na precisão dos resultados obtidos.

O cálculo da taxa de corrosão para o aço estudado (AISI 1020 revestido) foi prejudicado por não ter a massa inicial do corpo de prova antes da aplicação do revestimento e informações relevantes sobre o revestimento.

Dessa forma foi feita apenas uma variação de massa, ou seja, massa inicial do corpo de prova revestido e massa final após o período de exposição do corpo de prova revestido.

3.11. Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas são usadas nos estudos de corrosão, porque oferecem ferramentas para avaliar os mecanismos de corrosão além de fornecer dados sobre a cinética das reações de corrosão de forma mais direta do que as técnicas tradicionais gravimétricas.

3.11.1. Curvas Tafel

A curva tafel é oriunda das ações catódicas e anódicas que se processam na interface metal e eletrólito. A taxa de corrosão depende da cinética das reações anódica (oxidação) e catódica (redução) e o cálculo da taxa de corrosão requer a determinação da corrente de corrosão. Quando o mecanismo para a reação de corrosão é conhecido, as correntes de corrosão podem ser calculadas usando a análise da inclinação da curva de Tafel.

Se nenhuma corrente flui através os eletrodos, tanto as reações de redução e oxidação ocorrem na mesma taxa e o escoamento de elétrons em ambas as direções podem ser escritas, conforme Equação 6, em termos da densidade de corrente.

$$i = i_c - i_a \quad (6)$$

Sendo:

i = Densidade total de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

i_a = Densidade de corrente anódica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

i_c = Densidade de corrente catódica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

A velocidade da taxa corrosão é calculada através da corrente de corrosão (I_{corr}), a qual é obtida diretamente da curva de Tafel pela inclinação de curva como mostrado na Figura 15, e é usada para calcular a taxa de corrosão (Mansfeld, 1976).

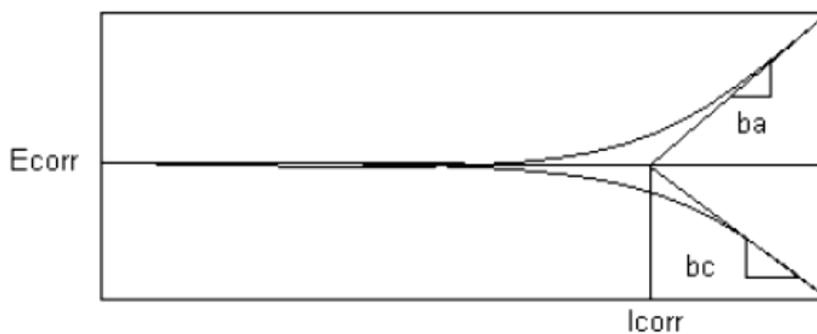


Figura 15 - Inclinação de Tafel para calcula a I_{corr} (Wolyne, 2003).

Segundo Mansfeld (1976), a inclinação da curva de polarização no potencial de corrosão (E_{corr}) está correlacionada com a taxa de corrosão e com a resistência a polarização (R_p), conforme mostrado na equação 7.

$$R_p = (\Delta E / \Delta i)_{E_{\text{corr}}} \quad (7)$$

Stern e Geary (1957) derivaram a equação que relaciona quantitativamente a inclinação R_p de uma curva de polarização na vizinhança de E_{corr} com a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

$$R_p = B / i_{\text{corr}} \quad (8)$$

Onde:

$$B = ba \cdot bc / 2.303 (ba + bc) \quad (9)$$

Sendo:

- R_p = Inclinação da região linear (ohm.cm^2);
 ΔE = Diferença de potenciais em volts (V);
 Δi = Em microampères (μA);
 b_a = Inclinação de tafel anódica (mV);
 b_c = Inclinação de tafel catódica (mV);
 i_{corr} = Corrente de corrosão ($\mu\text{A/cm}^2$);
 B = constante de tafel.

A representação da equação de está demonstrada em um gráfico de E versus $\log|i|$, conforme Figura 16. Neste gráfico a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão E_{corr} , determina o valor da taxa de corrosão i_{corr} . Através desse método além de se obter a taxa de corrosão, pode-se determinar a parti das retas de Tafel os parâmetros b_a e b_c , ou seja, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ , então $b_a = \text{tg } \theta$ e $b_c = \text{tg } \gamma$.

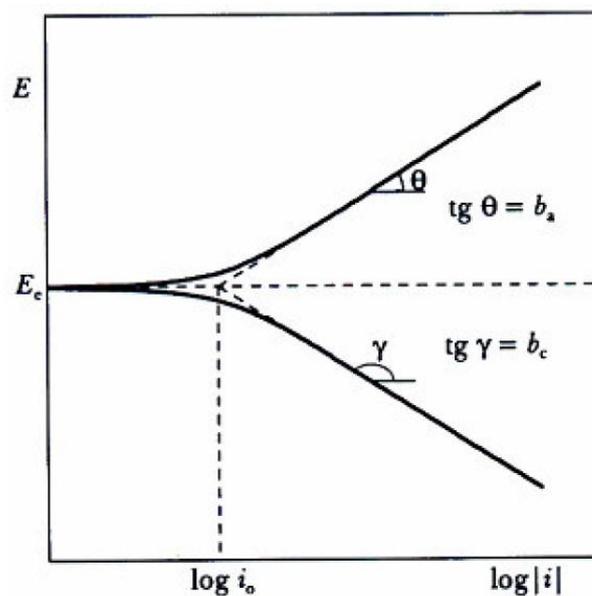


Figura 16 - Determinação de I_{corr} (Wolyneec, 2003).

3.11.2. Resistência à Polarização Linear (RPL)

O método da Resistência à Polarização Linear (RPL) determina a resistência efetiva da interface metal e solução com uma frequência relativamente baixa, de modo que a capacitância de dupla camada (existência de uma camada

compacta de íons nas proximidades do eletrodo seguida por uma camada difusa de íons) não contribui de forma significativa para a corrente medida (Cottis, 2006).

A resistência à polarização linear está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão E_{corr} ou próximo dele.

A medida de resistência à polarização é um método exato e rápido para medir a taxa de corrosão generalizada. Podendo ser aplicada no monitoramento em tempo real da corrosão. Conforme a norma ASTM 59-97, em um experimento de resistência à polarização, os dados são obtidos variando em um 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} e a velocidade de varredura é de $0,16\text{V}/\text{min}$ (ASTM 59-97, 2011).

A equação de Stern-Geary é à base do método da resistência à polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Nesse método é necessário o conhecimento prévio das constantes de Tafel b_a e b_c , e para o cálculo da taxa de corrosão (i_{corr}) é necessário o valor de R_p . (Wolyneec, 2003).

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 10.

$$TC = 0.00327 ((i_{\text{corr}} * W) / \rho) \quad (10)$$

Sendo:

i_{corr} = Corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

W = Peso atômico (g);

ρ = Densidade (g/cm^3).

3.11.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é similar ao método de RPL. As medidas obtidas com várias frequências permite uma determinação mais completa das propriedades da interface. A impedância eletroquímica é a resposta de um sistema eletroquímico a uma perturbação alternada, esta perturbação pode ser realizada no potencial, tendo como resposta a variação de corrente no sistema ou na corrente, e a resposta baseia-se na variação do potencial. Uma das vantagens dessa técnica sobre as outras técnicas eletroquímicas é o fato de ser um ensaio não destrutivo (Cottis, 2006).

Segundo Parakala (2005), é uma técnica menos intrusiva de medida eletroquímica e é muito sensível para obter as características da superfície da amostra, ou seja, pode extrair informação qualitativa confiável sobre os processos que acontecem na superfície da amostra.

Os dados dos ensaios realizados pela técnica eletroquímica podem ser apresentados através de gráficos conhecidos como Nyquist.

No gráfico de Nyquist, a impedância total Z é composta por duas partes, uma real (Z') que fica no eixo X e outra imaginária (Z'') que fica no eixo Y conforme apresentado na Figura 17 (Parakala, 2005), sendo R_p a resistência à polarização, R_e a resistência à eletrólito e C_{dl} é a capacitância da dupla camada.

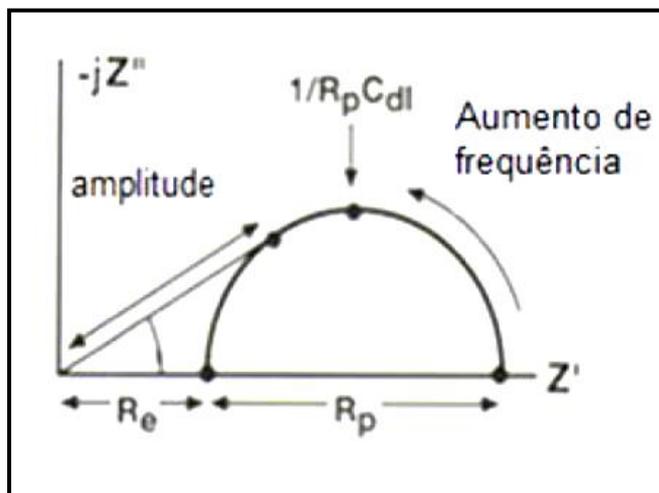


Figura 17 - Diagrama de Nyquist (Parakala, 2005).

A impedância no Diagrama de Nyquist pode ser representada como um vetor de comprimento Z e o ângulo entre o vetor e o eixo X (Parakala, 2005).

4 Materiais e métodos

4.1. Materiais

O material estudado foi o aço carbono AISI 1020 que foi fornecido na forma de barra trefilada.

Na indústria do petróleo, o aço AISI 1020 é usado em tubulações, tanques, entre outros.

A Tabela 1 apresenta a composição química do aço AISI 1020, a qual foi obtida por espectroscopia, usando equipamento portátil de Fluorescência de Raios X (XRF) da marca Bruker.

Tabela 1 - Composição química em percentual do aço AISI 1020.

Material	C	Si	Mn	S	Ni	Al	Cu	Fe
AISI 1020	0,20	0,06	0,48	0,04	0,09	0,01	0,02	Bal.

4.1.1. Corpos de prova

Para os ensaios gravimétricos e eletroquímicos os corpos de prova foram usinados com as seguintes dimensões: 40 mm de comprimento, 15 mm de largura e 3 mm de espessura, com uma área $15,2294 \text{ cm}^2$, conforme Figura 18.

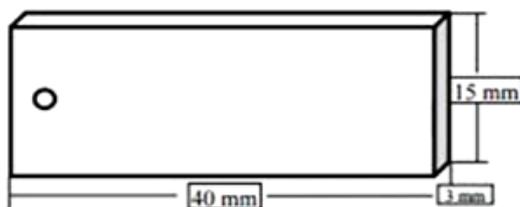


Figura 18 - Dimensões dos corpos de prova.

A Figura 19 apresenta o aspecto das superfícies dos corpos de prova preparados para os ensaios gravimétricos e eletroquímicos do aço AISI 1020 com e sem revestimento.

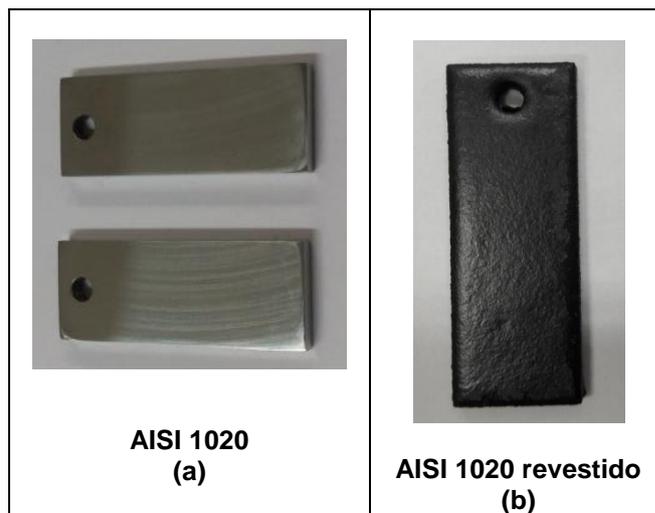


Figura 19 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 sem revestimento (a) e AISI 1020 revestido (b).

4.1.2. Análise do revestimento

A título de esclarecimento se faz necessário comentar que o revestimento aplicado ao material estudado é de natureza comercial por este motivo não é fornecido o nome da empresa ou dados, considerados sigilosos pela empresa referente ao revestimento.

Um revestimento composto por uma matriz polimérica com nanotubos foi aplicado no aço AISI 1020.

Este revestimento foi analisado quanto a sua natureza, espessura e tração com as técnicas de medição de espessura do revestimento por campo magnético ou eletromagnético realizada por *Elcometer* (Norma ASTM E376), essa prática abrange a utilização de medidores de espessuras não destrutivos para medir a espessura do revestimento sobre o substrato metálico e o teste de *Pull-Off* (Norma ASTM D4541-09) que verifica a resistência à descolagem do revestimento utilizando equipamento de tração portátil.

Análise de MEV, EDS e tomografia foram utilizadas para caracterizar o revestimento quanto à composição química, topografia e espessura.

4.2. Matriz de ensaios

A Tabela 2 apresenta a matriz de ensaios que foi estabelecida para avaliar o comportamento do aço AISI 1020 revestido.

Tabela 2 - Matriz de ensaios com as condições operacionais.

Equipamento	Ensaio	Tempo (Dias)	Solução	Pressão (bar)	T (°C)	Objetivo
Vaso de pressão gravimétrico	Varição de massa MEV/EDS DRX	15 30	Solução de salmoura com 3% wt. de NaCl	75	50 100	Avaliar a corrosão. Morfologia e Composição das camadas.
Vaso de pressão eletroquímico	Resistência à Polarização Linear (RPL)	1, 7, 15, 21, e 30				Avaliar o revestimento e as camadas de produtos de corrosão
	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)					
Curvas de polarização Tafel	30					

4.3. Metodologia

4.3.1. Caracterização Microestrutural

A microestrutura determina as propriedades do material, e a caracterização microestrutural, é a metodologia utilizada para correlacionar a microestrutura com o fenômeno em observação. Os corpos de prova foram submetidos a um processo de lixamento convencional para identificação da microestrutura no estado de como recebido, utilizando lixas com granulometria de 320 até 1200 e depois pelo polimento com panos impregnados com pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm. Nas etapas do lixamento foi utilizada água como fluido lubrificante, e no polimento foi usado álcool etílico, em seguida corpos de provas foram lavados e secados com ar quente para evitar oxidação, seguindo as especificações da norma ASTM E-3.

O aço carbono AISI 1020 como recebido foi atacada com uma solução de Nital 2% por 10 segundos seguindo a norma ASTM E-407, para deixar em evidência seus constituintes que são a ferrita e perlita (ferrita e cementita).

4.3.2. Sistema gravimétrico

O sistema para a realização dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos é mostrado de modo esquemático na Figura 20, onde se destaca as linhas de gases N_2 e CO_2 que são independentes, o vaso de pressão posicionado dentro do banho termostático de modo a manter a temperatura do ensaio constante e o vaso de transferência da solução.

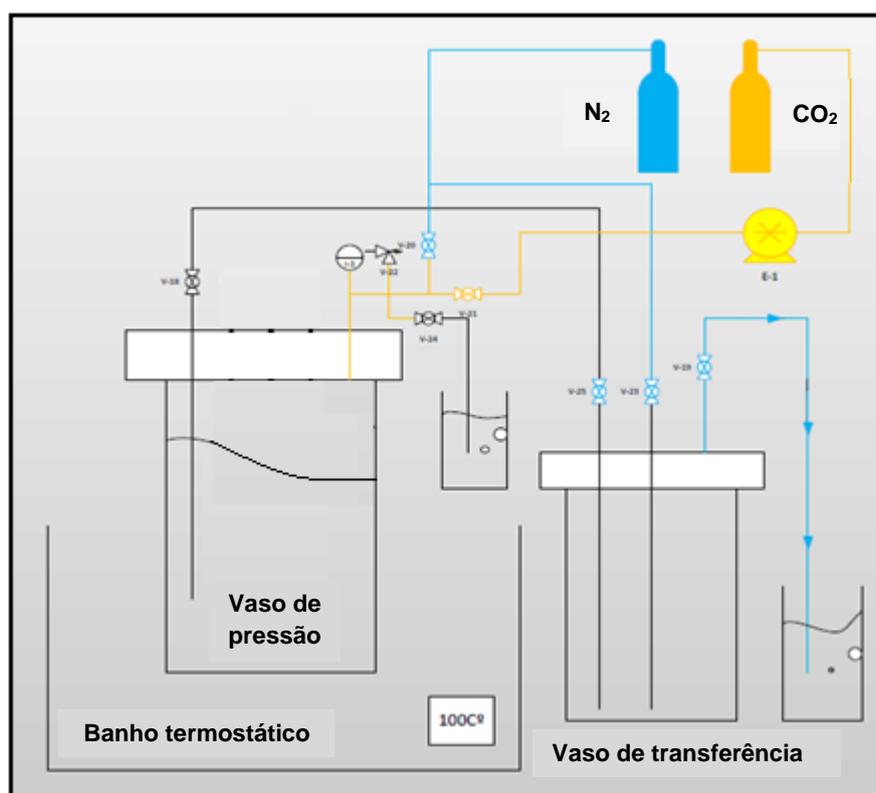


Figura 20 - Desenho esquemático do sistema.

O vaso de pressão (Vaso 1, Figura 21) para os ensaios gravimétricos é de aço inoxidável 316L, com capacidade volumétrica de 1200 ml e pressão limite de trabalho de 200 bar. O vaso de pressão possui válvula esfera para a entrada da solução, duas válvulas agulha uma para a entrada de gás e outra para purga, um manômetro e a válvula de segurança - PSV (Pressure Safety and Relief Valve).



Figura 21 - Vaso de pressão para ensaios gravimétricos.

A Figura 22 apresenta a parte inferior da tampa do vaso de pressão gravimétrico, a haste de peek suporta quatro (4) corpos de prova.

Estes corpos de prova foram divididos para os diferentes ensaios da seguinte forma: um (1) corpo de prova para o ensaio de variação de massa, dois (2) corpos de prova para análise no MEV, sendo um para analisar somente a superfície e o outro para avaliar a seção transversal com o objetivo de verificar a morfologia e espessura das camadas e um (1) cupom para analisar a composição das camadas através do DRX.

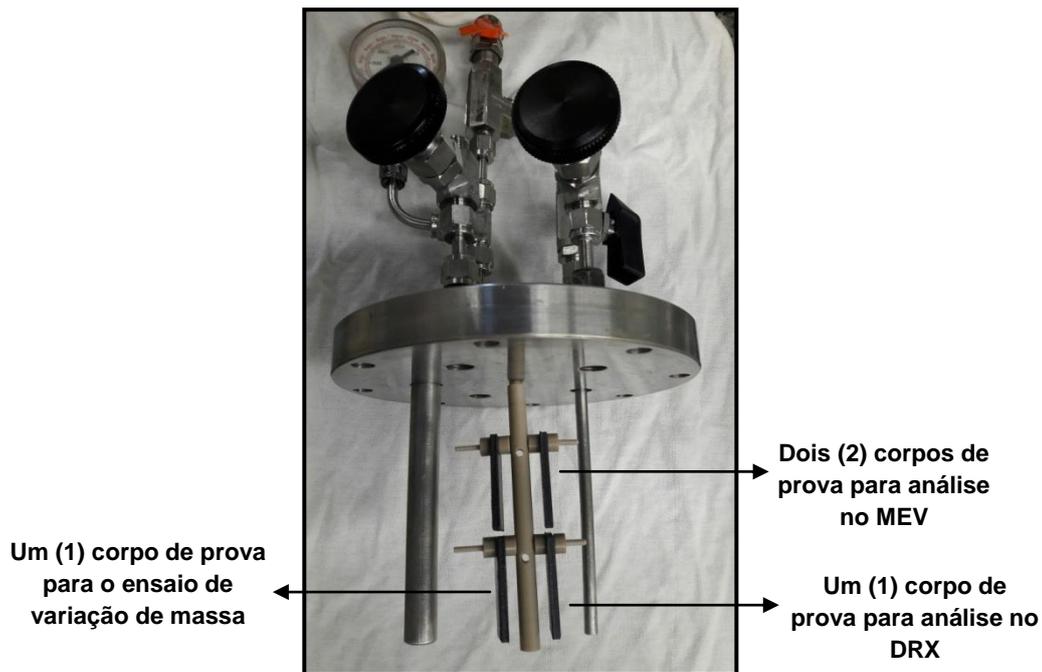


Figura 22 - Posicionamento dos corpos de prova dentro do vaso de pressão gravimétrico.

A Figura 23 mostra um dos vasos de transferência utilizado para fazer a transferência da solução saturada com CO_2 para os vasos de pressão. É utilizado um vaso de transferência para cada vaso de pressão. Os vasos de transferência são de vidro, suportam 3000 ml de volume, a parte superior da tampa é constituída de teflon com a lateral em alumínio, e as linhas e válvulas são de perfluoroalcóxido (PFA). Os vasos de transferência são compostos por um manômetro, uma válvula para a entrada do gás, uma válvula para a transferência da solução e outra para purga.

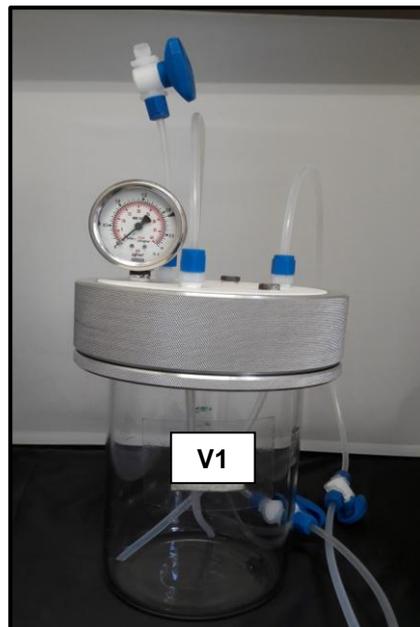


Figura 23 - Vaso de transferência para solução saturada com CO₂.

4.3.3. Ensaio gravimétricos

4.3.3.1. Preparação das amostras gravimétricas

Os corpos de prova do aço carbono AISI 1020 revestido foram colocados diretamente no Vaso 1 sem nenhum tipo de preparação, pois foram utilizados conforme recebido após o revestimento.

O cupom para o ensaio de variação de massa foi pesado em balança analítica antes de ser posicionado no vaso de pressão.

Após os corpos de prova terem sido posicionados na haste de peek, a qual é conectada na parte inferior da tampa do vaso de pressão, o fechamento foi finalizado com um tork de 12N.m. Em seguida se inicia o processo de desaeração e transferência da solução de 3% de NaCl saturada com CO₂, a qual contém água destilada e reagente analítico com 99.99% de pureza. O gás CO₂ utilizado para fazer a saturação da solução foi do tipo seco, grau 5,5 com 99,99% de pureza.

4.3.3.2. Medidas do pH do sistema

A medida de pH da solução salina foi efetuada antes de ser colocada no reator para o ensaio gravimétrico e após o período de confinamento (medido a temperatura e pressão atmosférica, com sistema aberto). O pH das soluções usadas para o aço AISI 1020 revestido, em NaCl, antes do confinamento no reator e sem a presença de CO₂, foi em média 6,44 e após o período de confinamento e despressurização do sistema foi em média 4,47 (Tabela 3)

É importante salientar que a injeção de CO₂ leva a um decréscimo significativo no pH devido a formação de ácido carbônico.

Tabela 3 - Medidas do pH antes do ensaio e após ensaio.

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Pressão (bar)	pH _{inicial}	pH _{final}
100	30	75	6,36	5,24
50	30		6,50	4,32
100	15		6,40	4,55
50	15		6,50	3,78

4.3.4. Sistema eletroquímico

O vaso de pressão (Vaso 2) para os ensaios eletroquímicos tem as mesmas características do vaso de pressão gravimétrico conforme citado no item 4.3.2., porém na tampa contém 3 entradas a mais para posicionar o eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência conforme mostrado na Figura 24.

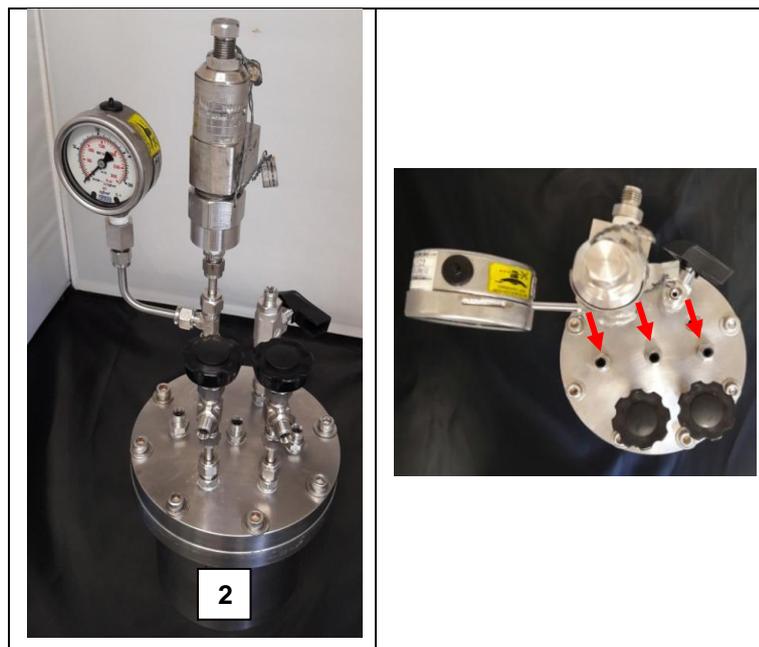


Figura 24 - Vaso de pressão para ensaios eletroquímicos.

A Figura 25 mostra os eletrodos conectados à tampa do vaso de pressão eletroquímico. A haste que mantém o eletrodo de trabalho fixo é de aço inox revestida de peek, o eletrodo de referência é de hastelloy e fixo em haste de aço inoxidável revestida de peek e o contra eletrodo é de platina. Neste ensaio um único corpo de prova foi utilizado para obter os resultados eletroquímicos via software *Parallel 4 - ACM Instruments Version 5*.

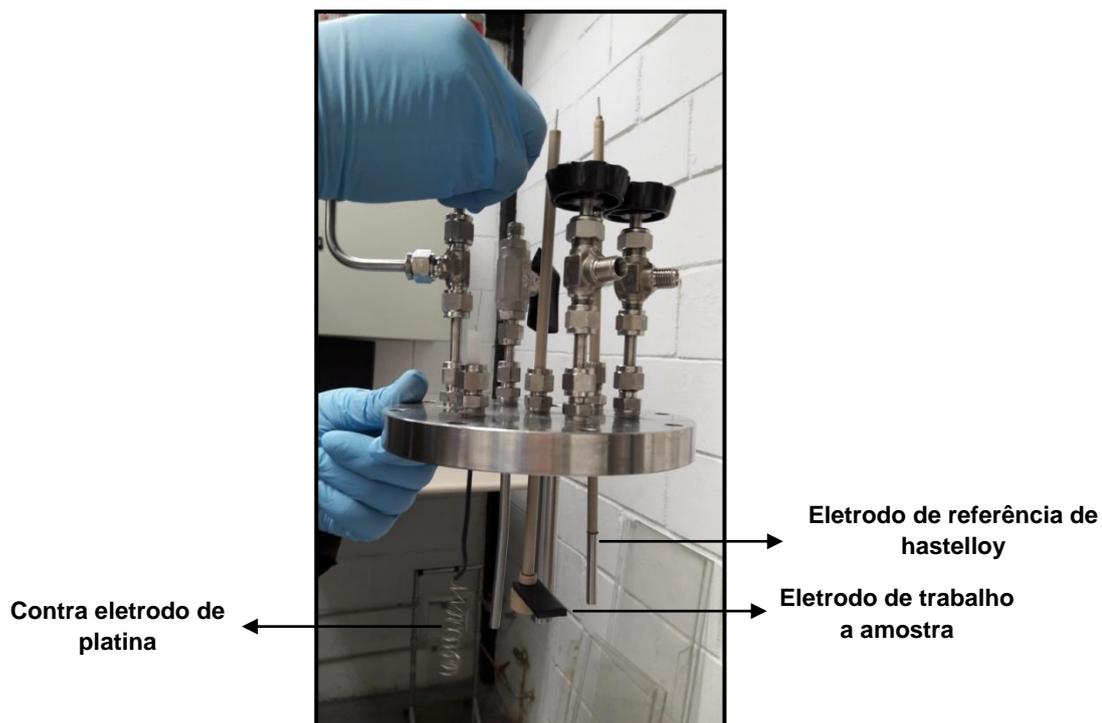


Figura 25 - Posicionamento do eletrodo de trabalho (corpo de prova), contra eletrodo e eletrodo de referência dentro do vaso de pressão eletroquímico.

Um potenciostato (*ACM Instruments*) foi conectado ao vaso de pressão eletroquímico (Vaso 2) como mostrado na Figura 26. Os resultados eletroquímicos foram adquiridos de forma digital por meio de um computador interligado ao potenciostato.

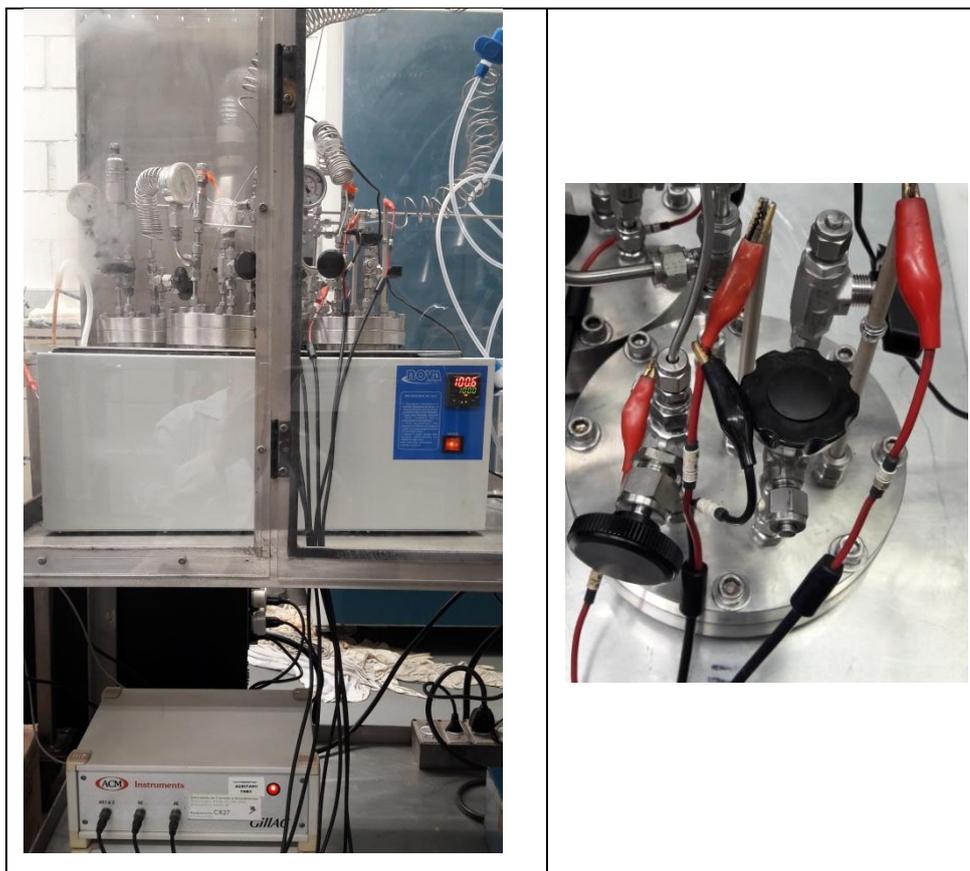


Figura 26 - Conexão elétrica dos eletrodos do Vaso 2 com o potenciostato.

4.3.5. Ensaio eletroquímico

4.3.5.1. Preparação das amostras eletroquímicas

Os corpos de prova do aço carbono AISI 1020 revestido não receberam nenhum tipo de tratamento, devido ao revestimento aplicado.

O aço foi posicionado na haste do eletrodo de trabalho e se iniciou o processo de desaeração (Figura 27), saturação da solução, transferência da solução (Figura 28), pressurização (Figura 29) e no final a despressurização do sistema conforme citado nos itens 4.3.3.2.

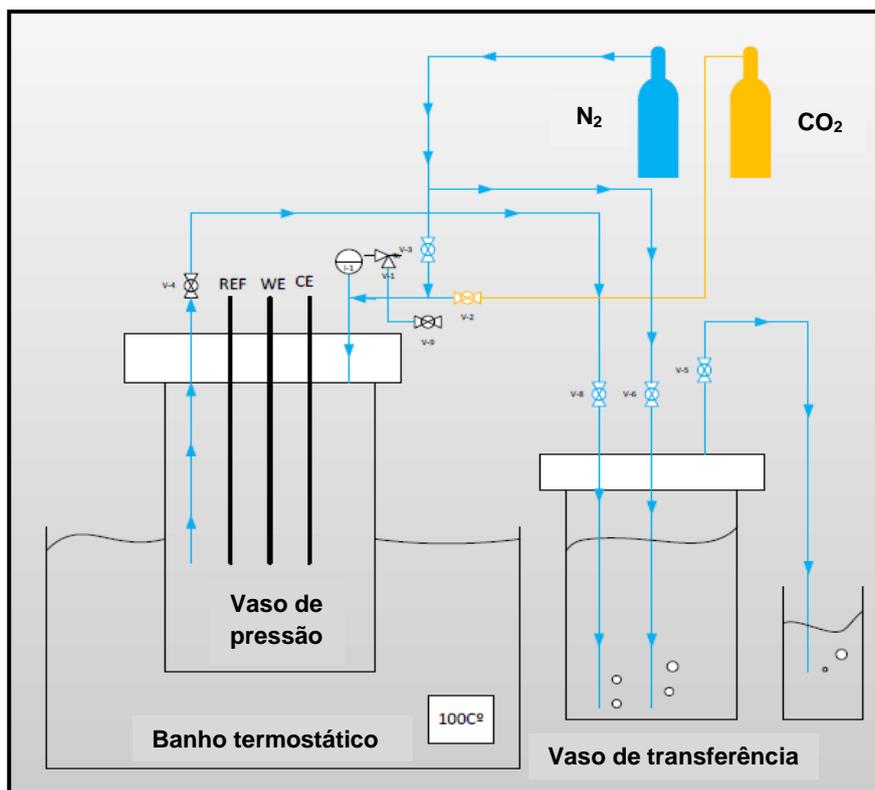


Figura 27 - Esquema de desaeração do sistema realizado com o gás N_2 .

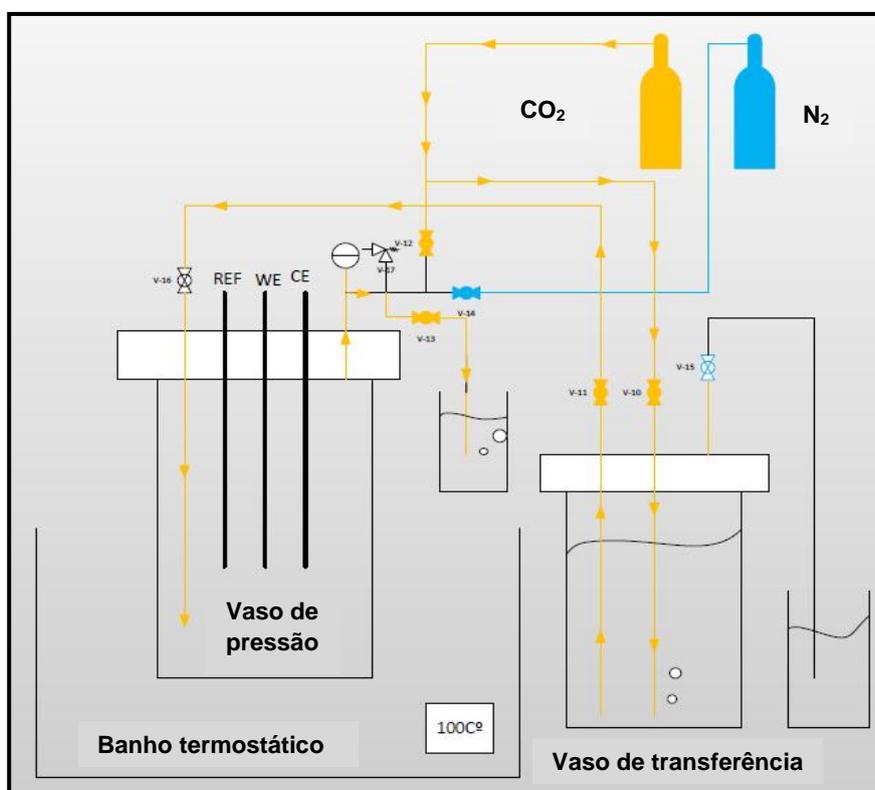


Figura 28 - Esquema de transferência da solução com o gás CO_2 .

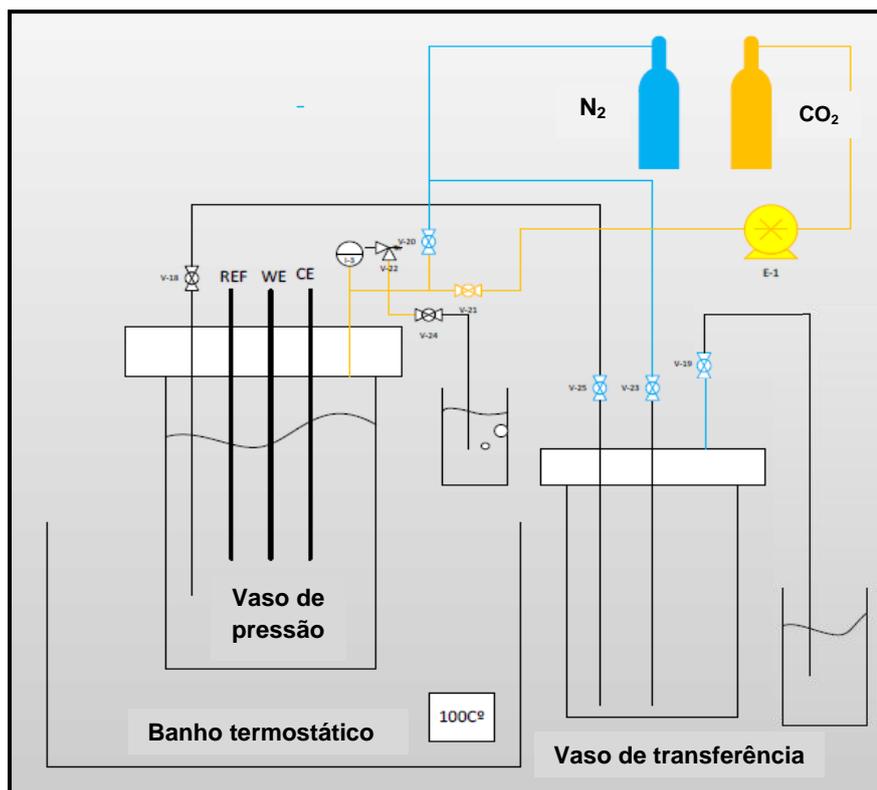


Figura 29 - Esquema de pressurização do sistema com borbulhamento de CO₂.

Para a aquisição de dados eletroquímicos foi utilizado um potenciostato da marca *ACM Instruments*, controlado pelo *Software Parallel 4 – ACM Instruments Version 5*.

O potenciostato foi conectado ao Vaso 2, de modo a obter resultados de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e curvas tafel.

Dois programas compõem este *Software*: *Sequencer* e o *Core runing*. O *Sequencer* configura a sequência de testes e o *Core runing* executa essa sequência de testes.

Os parâmetros para corrente e voltagem foram lidas a cada 1 segundo, finalizando com 7200 leituras por teste.

Os resultados de Resistência à Polarização Linear (RPL) foram obtidos com um potencial inicial -20 mV e um potencial final 20 mV com uma taxa de varredura de 12 mV/min.

Os parâmetros definidos para a Impedância Eletroquímica (EIS) foram frequência inicial 30.000 Hz, frequência final 0,004 Hz e amplitude 20 mV. Logo em seguida foi realizada a curva de polarização do aço seguindo os parâmetros,

potencial inicial -250 mV, potencial reverso 1000 mV e taxa de varredura 60 mV/min.

4.3.6. Montagem, pressurização e despressurização do sistema

Os 2 vasos de pressão (1 vaso gravimétrico e 1 vaso eletroquímico) foram posicionados no banho termostático. As linhas de gases N_2 e CO_2 foram conectadas no sistema e as linhas de PFA dos 2 vasos de transferência foram ligadas a cada vaso de pressão respectivamente, onde cada vaso de pressão se conecta a um vaso de transferência individual conforme Figura 30.



Figura 30 - Vasos de pressão conectados nos vasos de transferência.

Com o sistema montado se inicia a desaeração com o gás N_2 tanto da solução quanto dos vasos de pressão simultaneamente, o tempo para desaerar é 1 hora para cada 1 litro de solução, mas em todos os ensaios o sistema foi desaerado em 16 horas, para evitar a presença de O_2 . Logo em seguida foi realizada a saturação da solução com CO_2 por 1 hora para cada 1 litro de solução. De modo a garantir a saturação à mesma foi estendida e realizada por 2 horas. Durante a desaeração e saturação, a temperatura do banho termostático, controlada pelo operador, foi aumentada gradativamente até 25 °C abaixo da temperatura de ensaio. Após a transferência da solução, foram pressurizados os vasos de pressão

até 35 bar, a temperatura de teste foi ajustada e o processo foi finalizado pressurizando os vasos de pressão até 75 bar.

Após a estabilização do sistema se inicia a contagem do tempo do ensaio, e simultaneamente são iniciadas as leituras eletroquímicas por meio do *Software Parallel 4 – ACM Instruments Version 5*.

Ao final do tempo de teste (30 e 15 dias) o banho termostático é desligado, e após o resfriamento os vasos de pressão são despressurizados com auxílio de uma válvula agulha para controle de vazão. Em seguida se retira os corpos de prova, os quais passam pelo procedimento de secagem e armazenamento em dessecador para posterior análise.

4.3.7.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta análise são utilizados dois corpos de prova, onde em um deles se avalia a superfície tanto do revestimento quanto do substrato metálico e no outro se analisa a seção transversal. O corpo de prova analisado na seção transversal é inicialmente embutido em resina e cortado na transversal, seguido de lixamento em equipamento semiautomático com lixas de granulometria de 220 a 1200 e polido com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 0,3 μm com alumina, e finalizado com metalização com Au.

As análises foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) marca JEOL, modelo JSM-6510L, com elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) e voltagem de aceleração de 20 kV. Foi utilizada também a análise por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) que tem o objetivo de verificar os elementos químicos presentes e identificar a composição química da região selecionada.

4.3.8.

Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar os produtos de corrosão formados durante os ensaios. Foi utilizado um difratômetro da marca BRUKER, modelo D8-Discovery, com radiação $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV

de tensão, intensidade de corrente de 40 mA e raio do goniômetro de 485 mm.
Varrendo 2Θ na faixa 20 a 80° a uma taxa de $0.2^\circ/\text{seg}$ e um passo de 2° .

5 Resultados

5.1. Análise do revestimento

A Figura 31 mostra imagens feitas no MEV da superfície do revestimento e a Figura 32 a composição química analisada pelo EDS.

Na análise de EDS foi identificado o elemento Níquel sendo provável que os nanotubos tenham sido produzidos majoritariamente a partir de nano partículas de Ni, deste modo foi possível identificar os aglomerados de nanotubos pelo mapeamento do Ni.

Não foram encontradas publicações que relacionem a natureza dos nanotubos (forma de fabricação) com um determinado tipo de corrosão. No entanto foi observada a presença de Ni e conforme descrito na bibliografia a presença deste elemento tanto no EDS como no espectro obtido por DRX (Figura 33) indica que massivamente os nanotubos incorporados a este revestimento foram obtidos por técnicas de incorporação de Ni que se mostraram aglomerados (Figura 31)

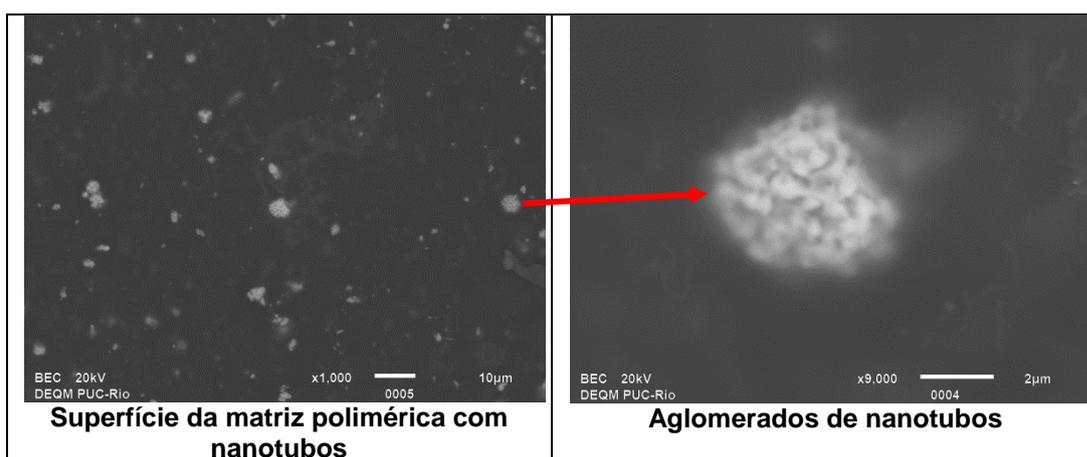


Figura 31 - MEV da superfície do revestimento.

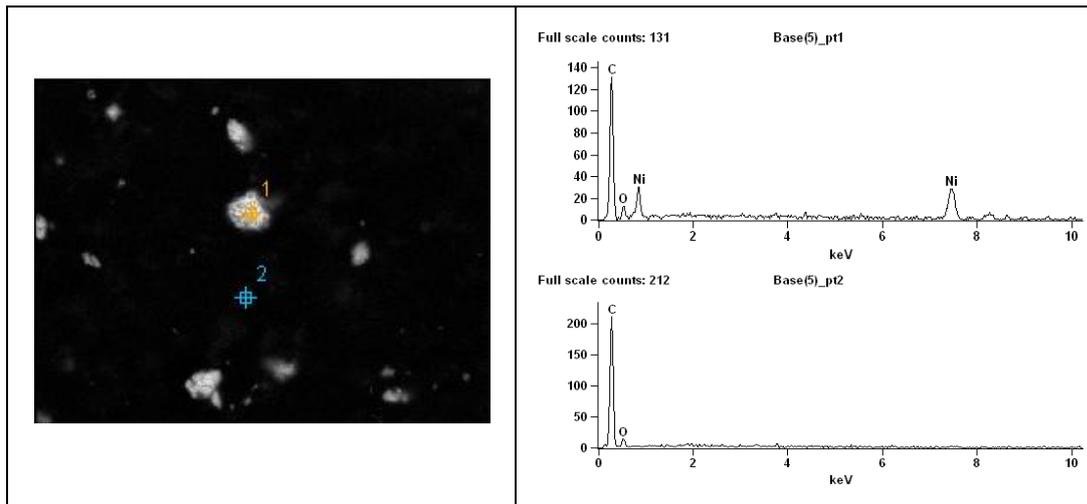


Figura 32 - EDS da matriz e nanotubos.

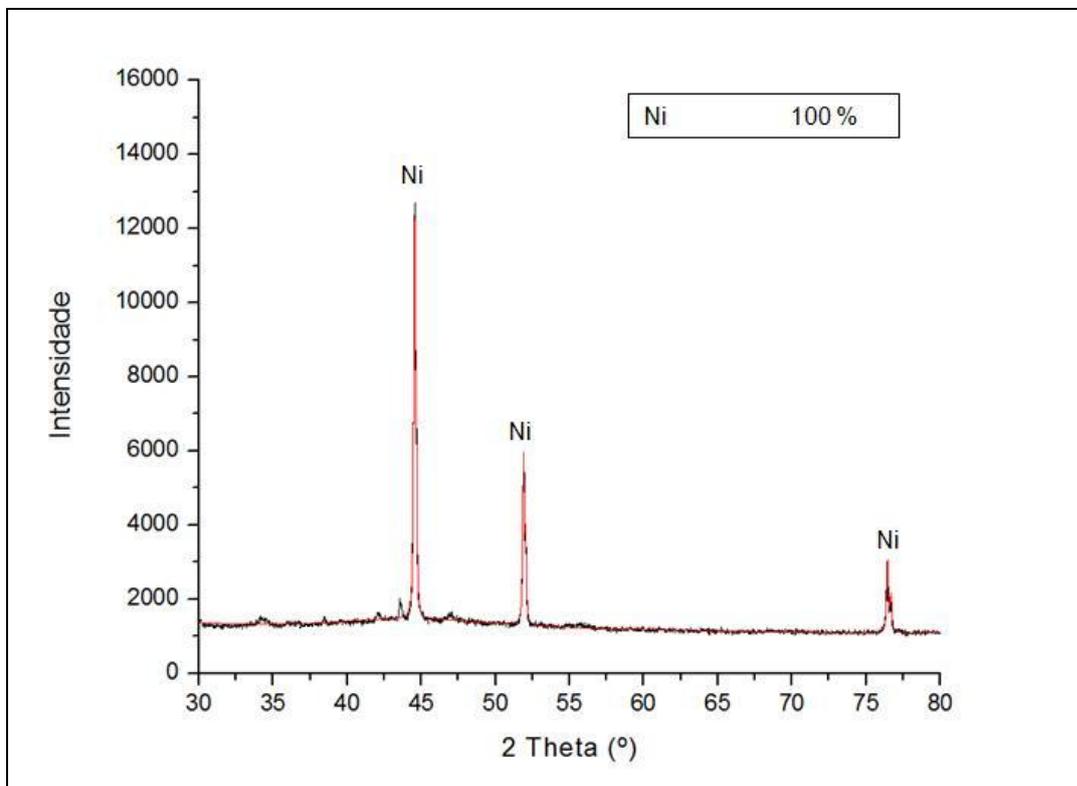


Figura 33 - Difratoograma do aço AISI 1020 revestido.

É visualmente possível observar que o revestimento aplicado possui espessuras diferentes. Medidas da espessura do revestimento foram realizadas com um equipamento medidor de espessura, Figura 34.

No lado onde o revestimento é mais espesso, a espessura variou entre 400 μm e 550 μm , no lado oposto e nas arestas a espessura é mais fina variando de 100 μm até 250 μm .



Figura 34 - Medidor de espessura.

Foi observado por microtomografia (Figura 35) a diferença de espessura do revestimento, comprovando assim as medidas obtidas pela técnica de medição de espessura por campo magnético.

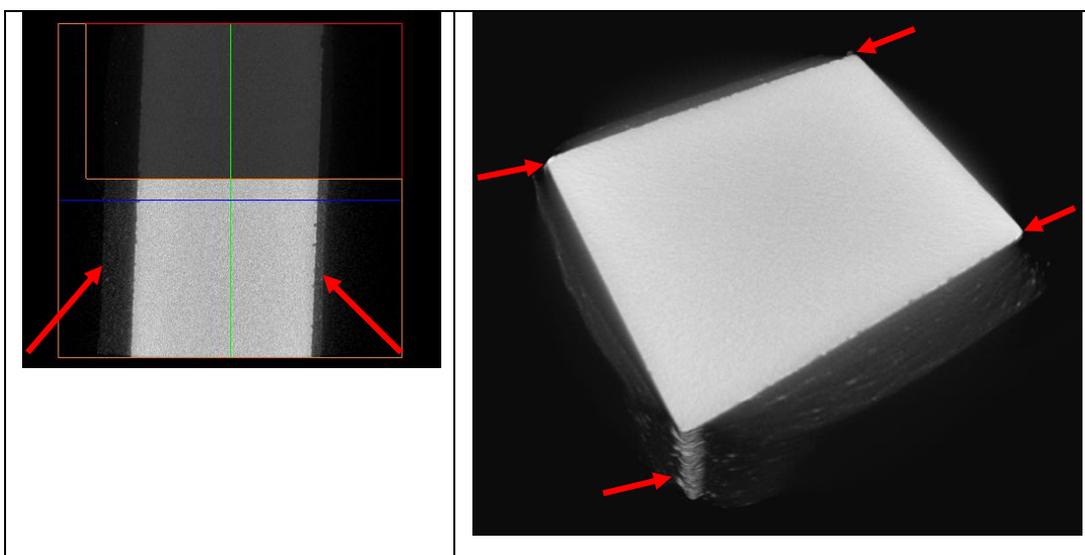


Figura 35 - Microtomografia do corpo de prova revestido.

A adesão do revestimento no substrato metálico foi avaliada através do teste de *Pull-Off*, ensaio que verifica a resistência à descolagem do revestimento utilizando equipamento de tração portátil Figura 36, conforme Norma ASTM D4541-09.



Figura 36 - Medidor de resistência à tração.

O ensaio consiste em colar um pino metálico à superfície do revestimento e aplicar uma força trativa para arrancá-lo, o resultado do teste se dá em função da força aplicada e do tipo de falha que se observa. Além dos valores de tensão de ruptura em MPa, é necessário indicar a natureza da falha de aderência, ou seja, o lugar onde ocorreu o rompimento, entre o substrato metálico e o revestimento (A/B), entre a primeira demão de revestimento e a segunda (B/C), entre a segunda demão do revestimento e a cola (C/Y) e o rompimento entre o pino e a cola (Y/Z) conforme Figura 37.

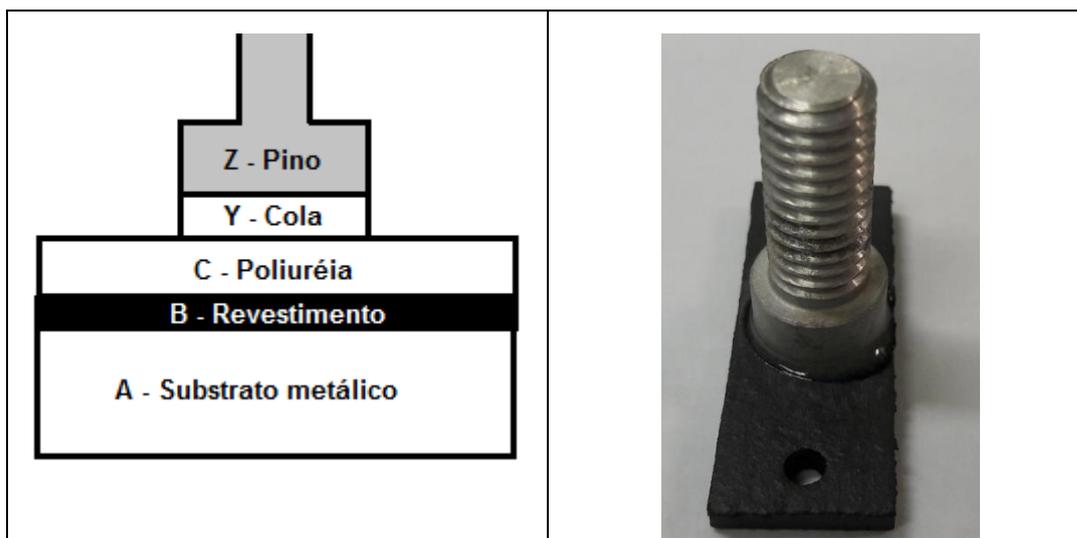


Figura 37 - Esquema das camadas suscetíveis a rompimento.

No teste de *Pull-Off* na amostra do aço AISI 1020 revestido observou-se um rompimento Y/Z (Figura 38 a e b), ou seja, entre o pino e a cola em ambos os

lados do corpo de prova independente da espessura. Os valores de tensão de ruptura obtidos foram: 13,2 MPa para o lado mais espesso e 15,1 MPa para o lado menos espesso. Esse resultado indica que o revestimento está bem aderido ao material, porém o fato de possuir uma excelente aderência inicial aparentemente não está associado a uma proteção eficiente, pois o desempenho do revestimento é dependente das condições a qual o mesmo será exposto.

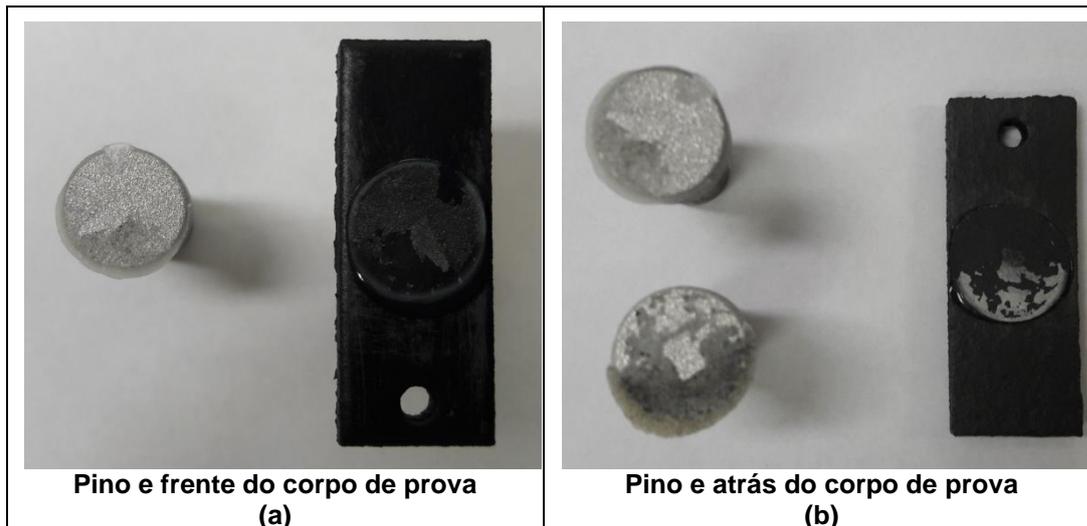


Figura 38 - Rompimento entre as camadas Y/Z na frente do corpo de prova (a) e atrás do corpo de prova (b).

5.2. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 39 apresenta a microestrutura do aço estudado.

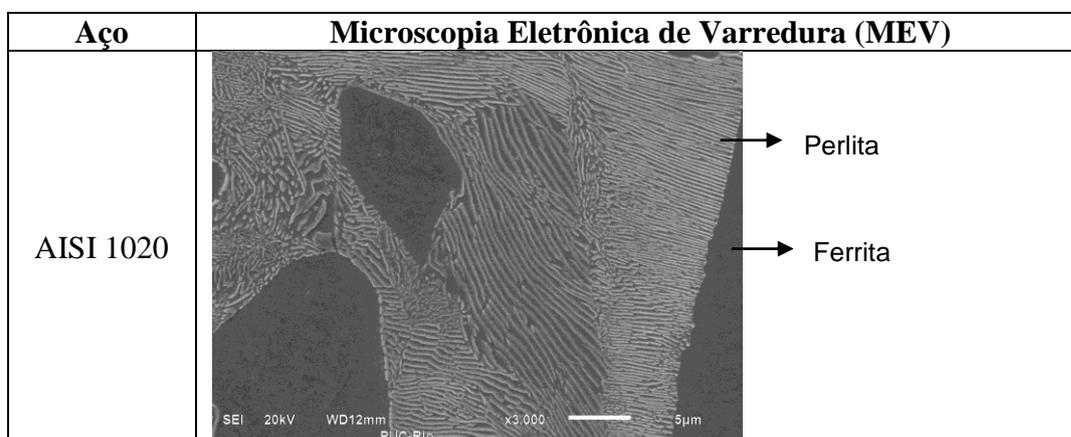


Figura 39 - Caracterização microestrutural.

Verifica-se na imagem adquirida através de MEV que o aço carbono AISI 1020 como recebido apresentou uma microestrutura constituída de ferrita e perlita (ferrita e cementita), conforme esperado.

5.3. Ensaio gravimétricos

5.3.1. Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 30 dias.

A Figura 40 mostra o aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 após ser retirado do ensaio que ocorreu durante 30 dias a 100 °C. Ocorreram trincas no revestimento (Figura 40 a) e conseqüentemente ocorreu o contato entre a solução salina e a superfície do aço, gerando uma camada de oxidação. A Figura 40 b, mostra a camada formada a qual foi visualizada após a retirada do revestimento. O trincamento da matriz polimérica é um indicativo que para o meio salino estudado, pressão de 75 bar, presença de CO₂ e temperatura de 100 °C este tipo de revestimento não é adequado.

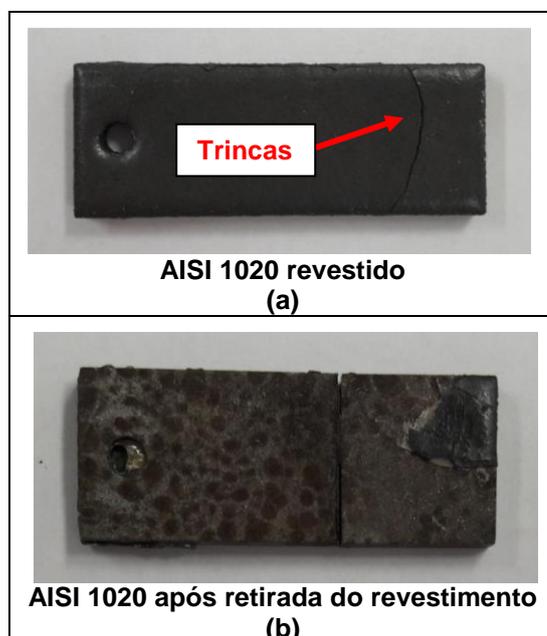


Figura 40 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 100 °C.

A análise por EDS da superfície do aço, conforme retirado do experimento ainda com revestimento (Figura 41 a) mostrou principalmente os elementos prováveis referentes à composição química do revestimento polimérico, e a presença de NaCl originado da solução utilizada no ensaio. De modo a avaliar a superfície do aço AISI 1020 o revestimento foi retirado e a superfície do aço foi analisada (Figura 41 b). Foi observada a presença de Fe, C e O, indicando a presença da formação de um óxido, provavelmente carbonato de ferro.

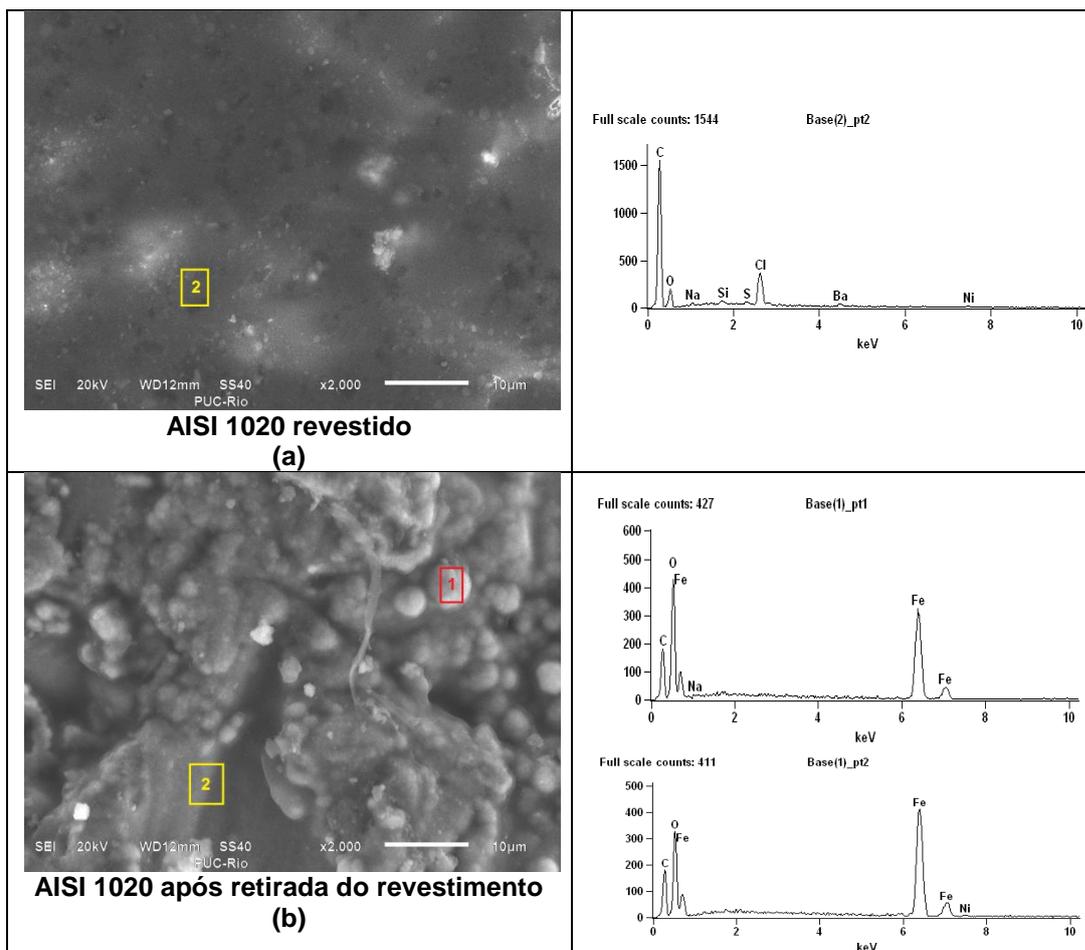


Figura 41 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 100 °C.

A análise da seção transversal do aço (Figura 42) mostrou a presença de um filme formado entre o aço e o revestimento. Este filme pode ter características protetoras ou não, sendo estas características dependentes das condições de formação do filme, como por exemplo, temperatura, tempo de exposição, pressão, pH entre outras.

5.3.2.

Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 30 dias.

Foi identificada a formação de trincas no revestimento para o ensaio a 50 °C por 30 dias (Figura 44 a). Após a remoção do revestimento foi possível observar uma camada de produto de corrosão, a qual foi visualmente menos espessa quando comparada com a condição de 30 dias a 100 °C (Figura 44 b).

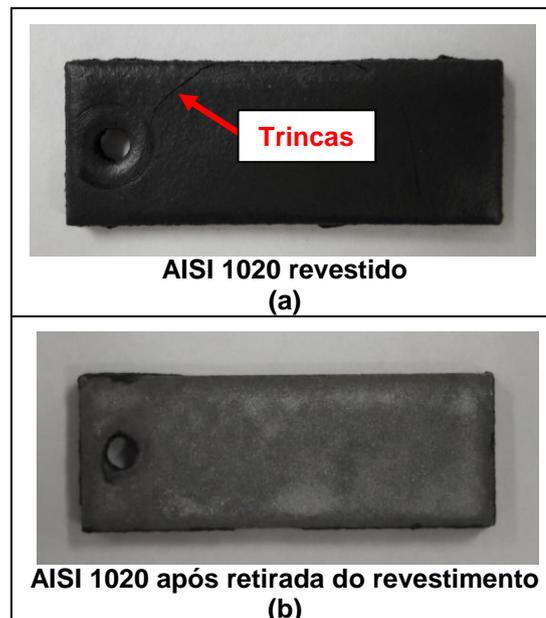


Figura 44 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 50 °C.

A Figura 45 apresenta a análise por EDS do aço AISI 1020 com e sem revestimento, a qual apresenta os elementos Fe, C e O (Figura 45 b) indicativo da presença de uma camada de FeCO_3 .

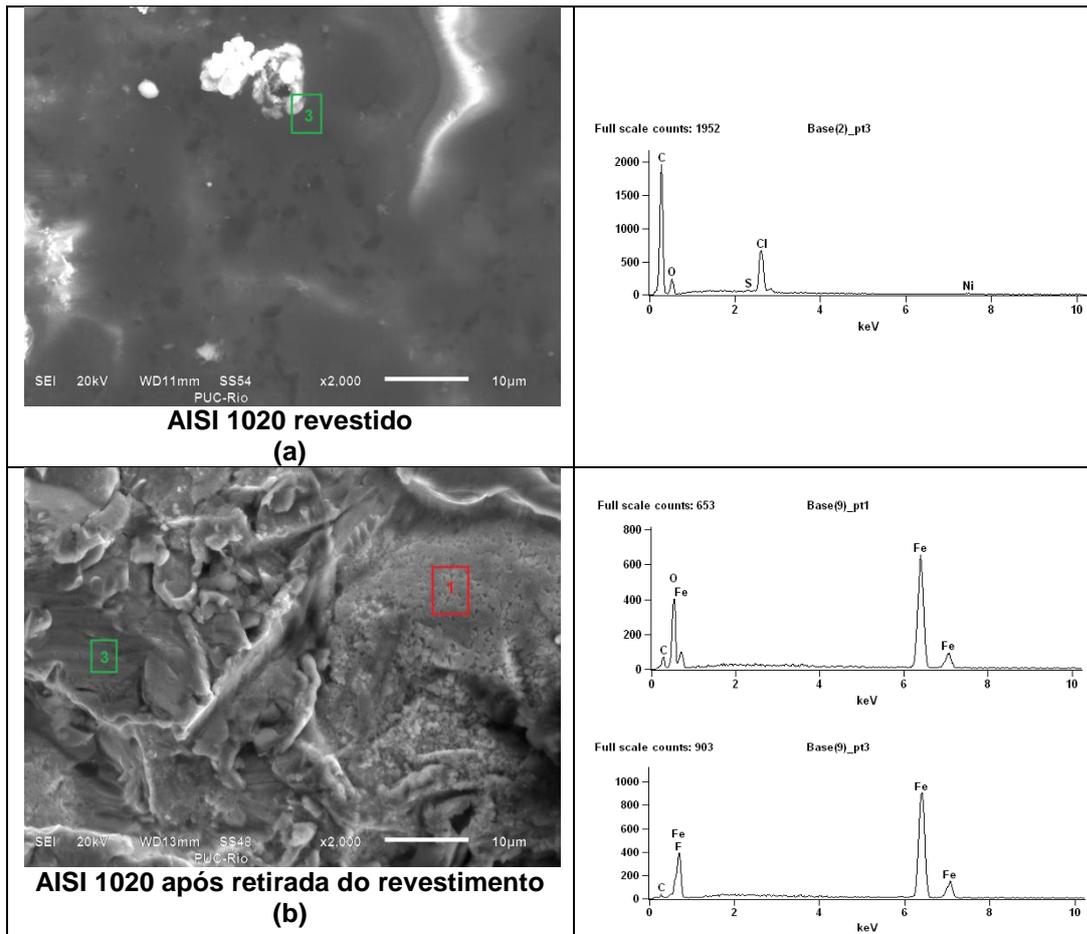


Figura 45 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 30 dias a 50 °C.

Na análise por MEV da seção transversal é possível verificar a presença de um filme formado entre o aço e o revestimento (Figura 46).

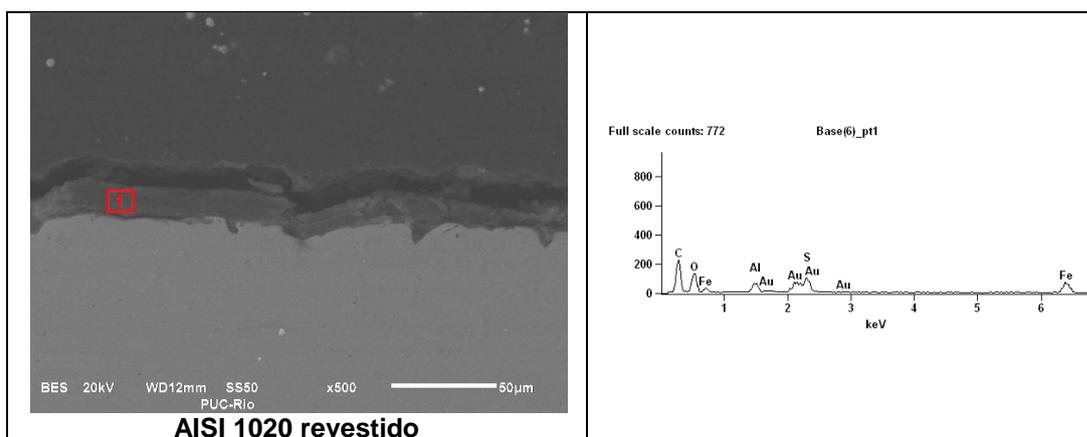


Figura 46 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 30 dias a 50 °C através do MEV.

Na Figura 47 é apresentado o difratograma do aço AISI 1020. O DRX o qual corrobora com a análise de EDS, identificando a formação do carbonato de ferro, porém em menor quantidade (18,09%) quando comparado com o ensaio de 30 dias a 100 °C no qual que foi quantificado 38,37% de FeCO_3 .

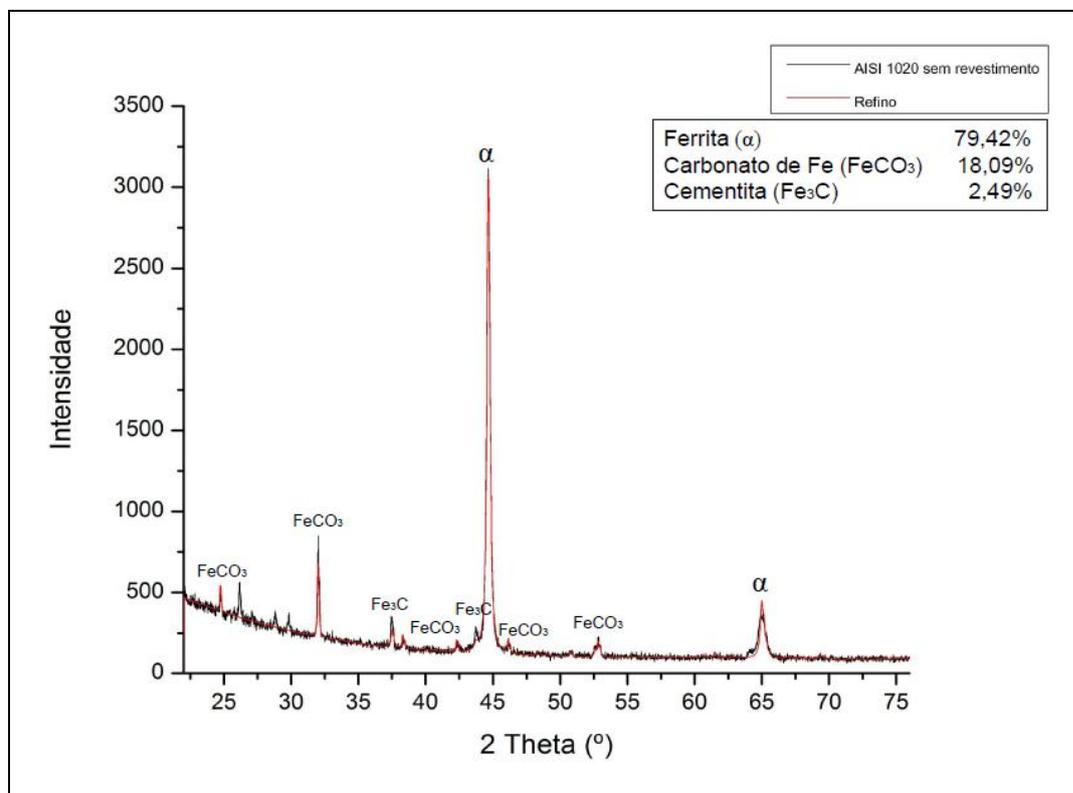


Figura 47 - Difratograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 50 °C por 30 dias.

5.3.3.

Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 15 dias.

Na condição de 100 °C por 15 dias (Figura 48 a) o revestimento não sofreu nenhum tipo de degradação visível, porém após a retirada do revestimento foi possível observar corrosão superficial no substrato metálico (Figura 48 b). A permeação da solução pode ter ocorrido através das arestas que facilitam esse processo por estarem com menor espessura de revestimento.

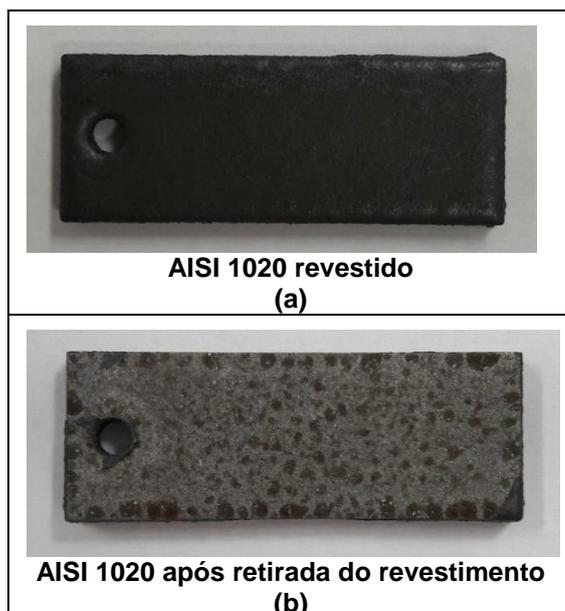
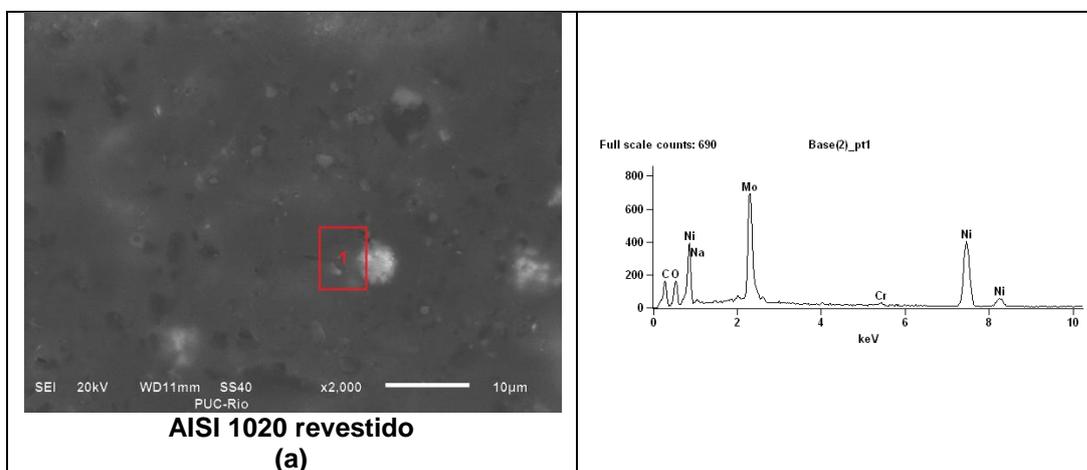


Figura 48 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 100 °C.

A morfologia da camada formada na superfície do aço após 15 dias a 100 °C após a retirada do revestimento (Figura 49 b) mostra formação de camada característica da corrosão por CO₂, cuja composição química foi obtida por EDS, identificando a presença de Fe, C e O.



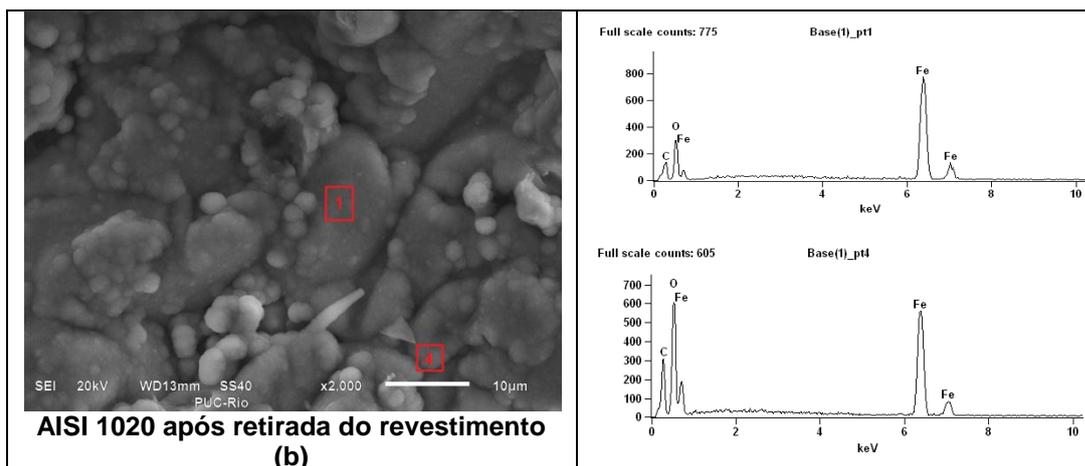


Figura 49 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 100 °C.

Na Figura 50 observa-se a análise da seção transversal, onde houve formação de filme no aço AISI 1020 revestido.

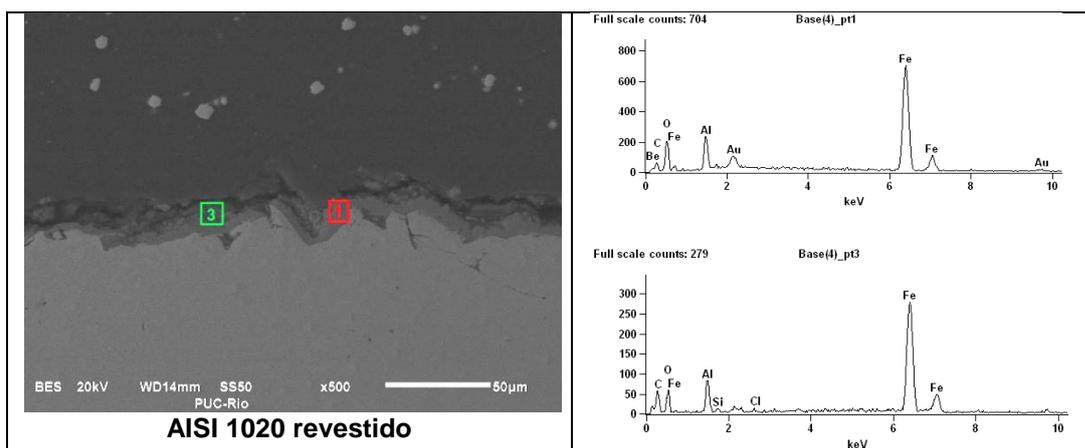


Figura 50 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 15 dias a 100 °C através do MEV.

Na análise por EDS da camada formada foi identificada a presença de C, O e Fe e na análise por DRX a presença FeCO_3 é confirmada (Figura 51).

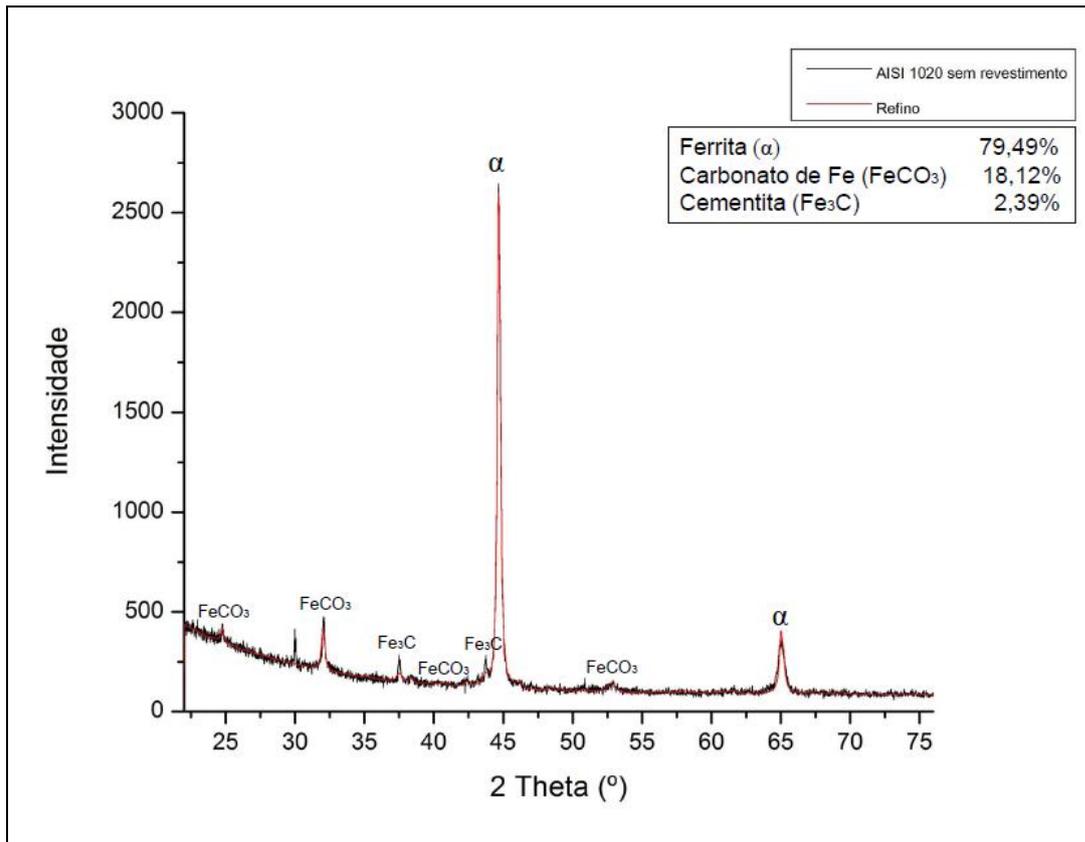


Figura 51 - Difratoograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 100 °C por 15 dias.

5.3.4.

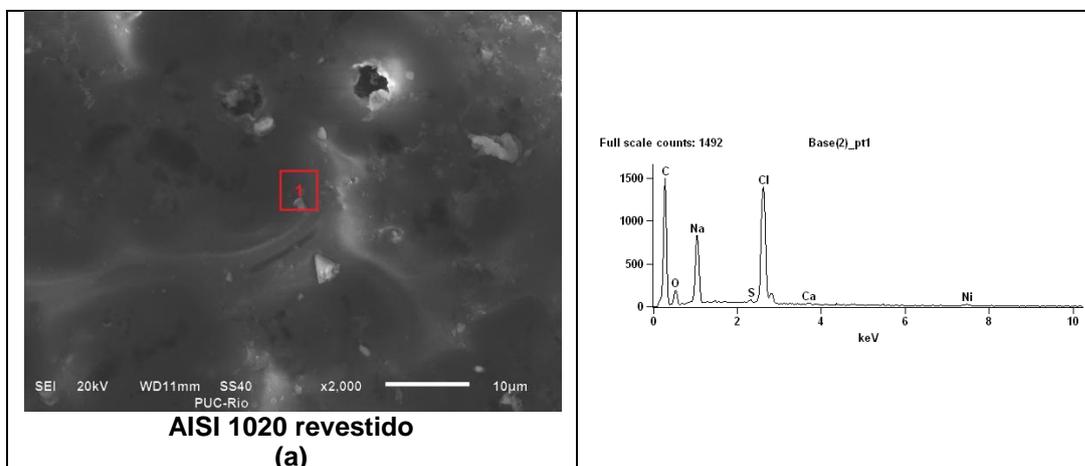
Análise dos produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 15 dias.

Na condição de ensaio menos agressiva (15 dias a 50 °C) o revestimento do aço AISI 1020 não apresentou trincas. No entanto foi possível observar a formação de um empolamento (Figura 52 a). O revestimento não promoveu uma barreira física efetiva frente ao meio corrosivo. Após a retirada do revestimento observou-se a presença da camada oxidada na superfície do aço AISI 1020 (Figura 52 b).



Figura 52 - Aspecto da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 50 °C.

Análise por EDS identificou Fe, C e O na superfície do aço AISI 1020 após a retirada do revestimento (Figura 53 b). É interessante observar que foram identificados na superfície do aço, a presença dos elementos Si, Al e K típicos de pigmentos de tintas.



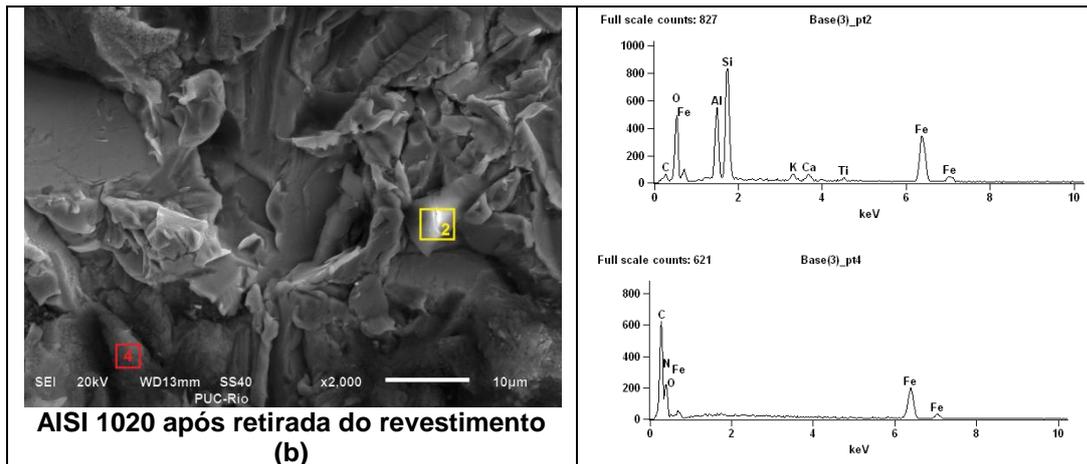


Figura 53 - Análise por EDS da superfície do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido (a) e AISI 1020 após retirada do revestimento (b) depois do ensaio de 15 dias a 50 °C.

A Figura 54 apresenta análise da seção transversal do aço AISI 1020 revestido, observa-se um filme espesso e poroso.

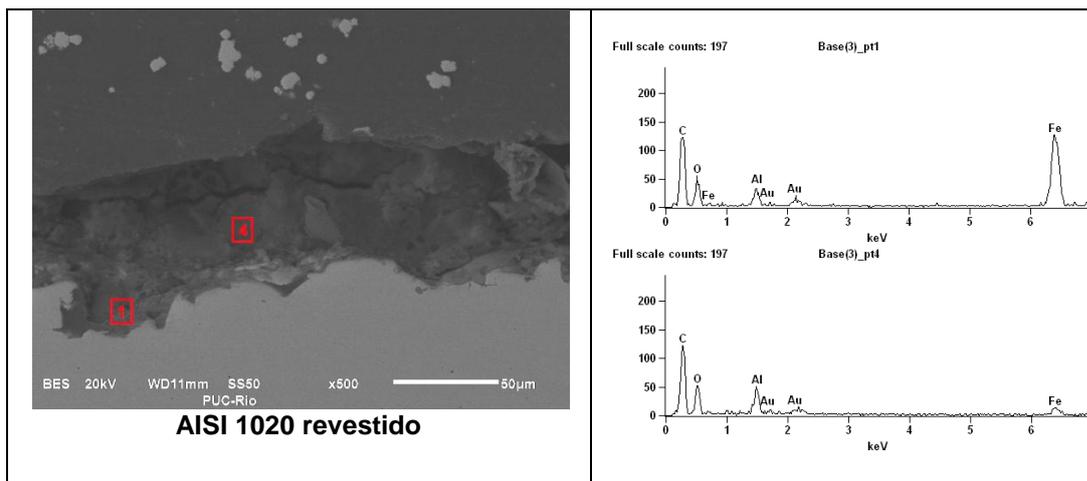


Figura 54 - Análise da seção transversal do corpo de prova do aço AISI 1020 revestido após ensaio de 15 dias a 50 °C através do MEV.

A análise por DRX identificou a presença de carbonato de ferro, Figura 55. Neste caso a quantificação do produto de corrosão foi bem inferior (3,43%) quando comparada com as outras condições de ensaio (30 dias - 100°C, 30 dias - 50°C e 15 dias - 100 °C).

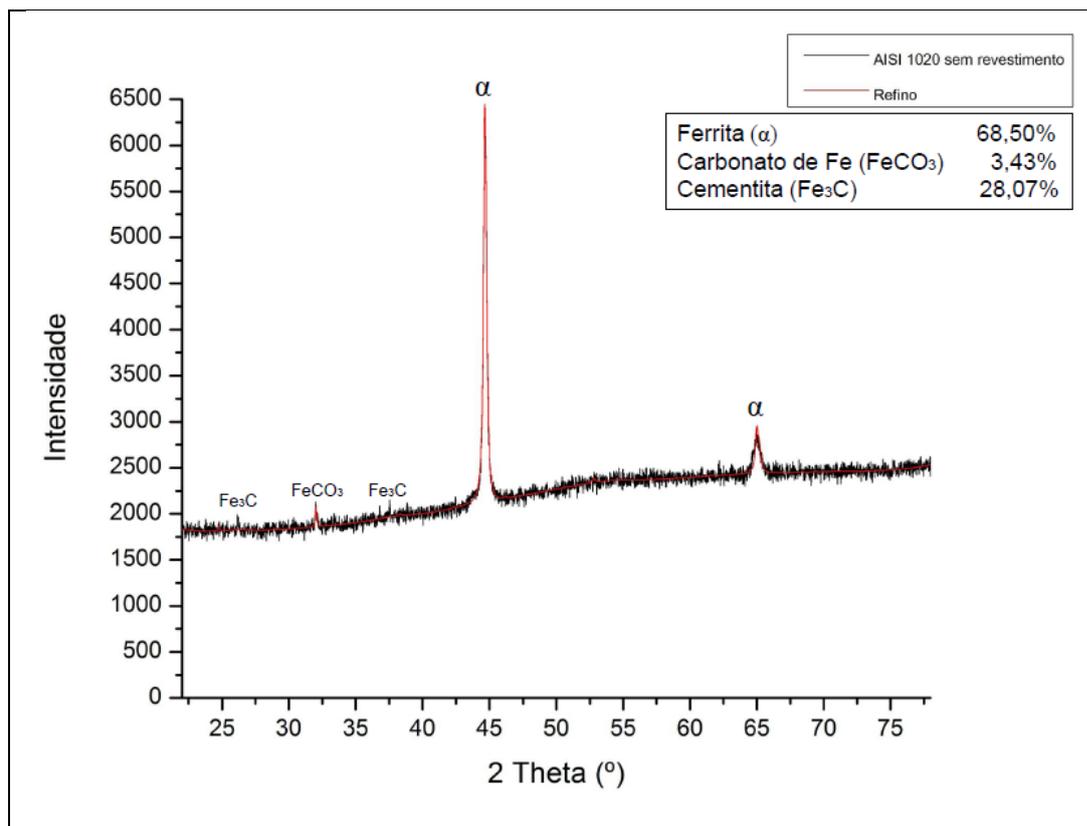


Figura 55 - Difratoograma do aço AISI 1020 após retirada do revestimento exposto ao meio de solução salina a 50 °C por 15 dias.

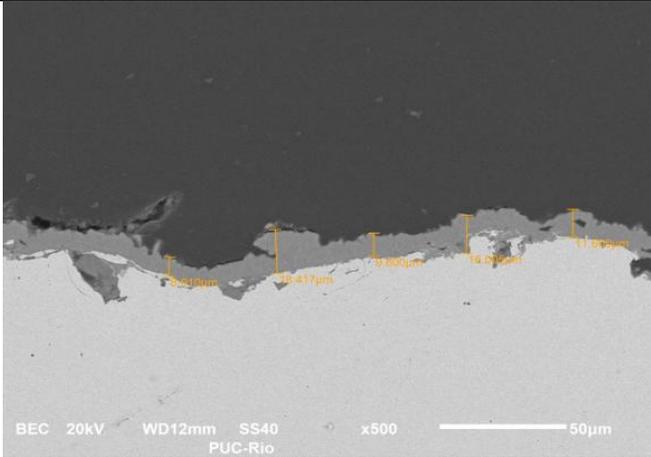
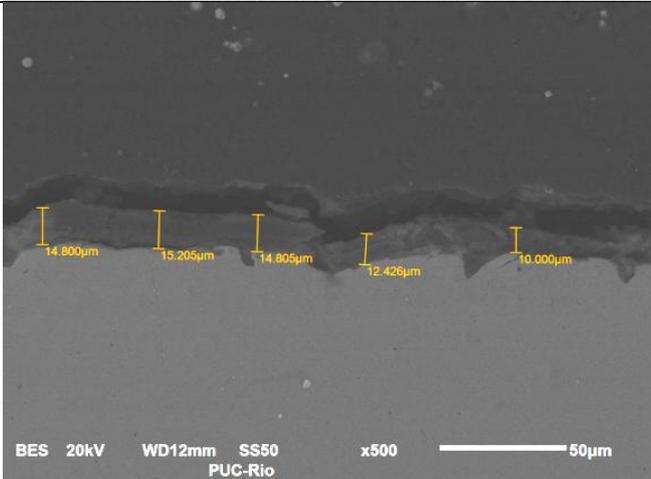
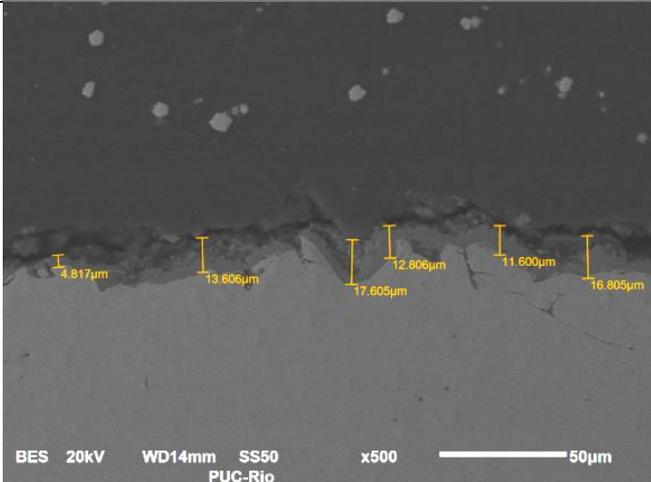
5.3.5.

Espessura das camadas de produtos de corrosão

Na tabela 4 é apresentado o valor médio das espessuras das camadas formadas no aço AISI 1020 revestido em todas as condições de ensaios. O valor médio foi calculado a partir de aproximadamente 5 medidas feitas nas imagens de MEV da seção transversal como mostrado na Figura 56.

Tabela 4 - Valor médio das espessuras das camadas formadas de produtos de corrosão no aço AISI 1020 revestido.

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Espessura (μm) AISI 1020 revestido
100	30	12,73
50	30	13,45
100	15	12,87
50	15	65,51

Condição de ensaio	AISI 1020 revestido
<p data-bbox="355 459 454 526">100 °C 30 dias</p>	 <p data-bbox="555 683 1157 721">BEC 20kV WD12mm SS40 x500 50µm PUC-Rio</p>
<p data-bbox="355 929 454 996">50 °C 30 dias</p>	 <p data-bbox="555 1160 1157 1200">BES 20kV WD12mm SS50 x500 50µm PUC-Rio</p>
<p data-bbox="355 1411 454 1478">100 °C 15 dias</p>	 <p data-bbox="555 1646 1157 1682">BES 20kV WD14mm SS50 x500 50µm PUC-Rio</p>

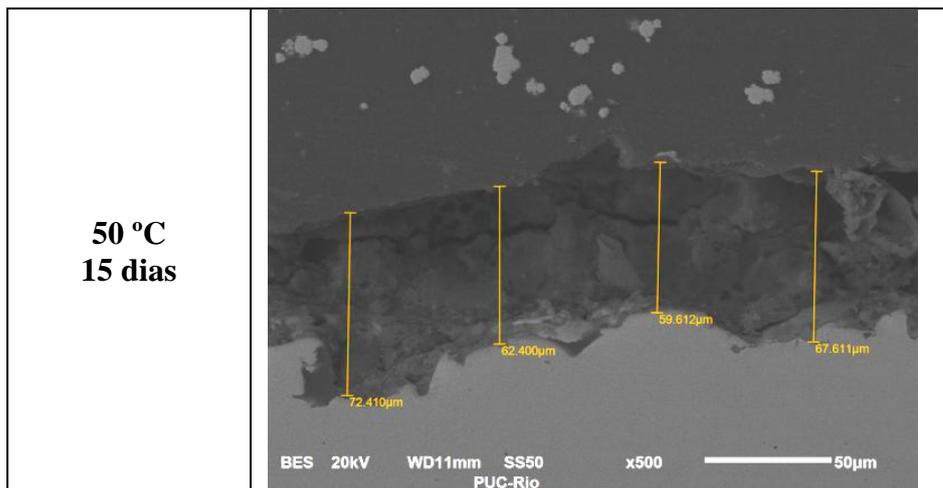


Figura 56 - Medidas das espessuras das camadas de produtos de corrosão do aço AISI 1020 revestido na seção transversal de MEV.

5.3.6.

Variação de massa do aço AISI 1020 revestido em todas as condições de ensaios

A tabela 5 mostra a variação de massa do aço AISI 1020 revestido em todas as condições de ensaios. Considerando a presença do revestimento, foi calculada a variação de massa, ou seja, massa inicial menos a massa final.

Tabela 5 - Variação de massa do aço AISI 1020 revestido.

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Massa _{inicial} (g)	Massa _{final} (g)	Varição de massa (g)
100	30	14,2381	14,2104	0,0277
50	30	14,1469	14,1201	0,0268
100	15	14,2235	14,1933	0,0302
50	15	14,1218	14,1470	-0,0252

Nas três primeiras condições de ensaio observa-se uma variação de massa bem similar, porém no ensaio de 15 dias a 50 °C os resultados indicam um aumento de massa. Este aumento de massa pode ser devido à formação de um empolamento no revestimento como mostrado na Figura 52 a, levando a uma variação de massa final negativa.

5.4. Ensaio eletroquímicos

5.4.1. Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 30 dias.

A tabela 6 apresenta os valores de resistência à polarização (R_p), corrente de corrosão (I_{corr}) e taxa de corrosão obtidos do ensaio de RPL medidos em intervalos de 1, 7, 15, 21 e 30 dias.

Durante o período de imersão foi observado diminuição dos valores da R_p . A maior R_p foi observada no primeiro dia, logo menor taxa de corrosão.

Tabela 6 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 100 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	R_p (Ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	100	1	6,65E+05	5,80E-06	6,72E-05
		7	1,28E+04	3,00E-04	3,48E-03
		15	8,70E+03	4,43E-04	5,14E-03
		21	6,57E+03	5,87E-04	6,80E-03
		30	3,86E+03	1,00E-03	1,16E-02

Na tabela 7 são apresentados os dados obtidos através do ensaio da impedância eletroquímica.

A Figura 57 apresenta o gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido. O maior diâmetro do semicírculo indica aumento da R_p e menor taxa de corrosão. As curvas apresentam apenas um arco capacitivo, porém entre o primeiro dia e vigésimo primeiro ocorre diminuição da EIS, apresentando falha do revestimento. Em relação ao trigésimo dia, observa-se um comportamento diferenciado, o R_p volta a subir, isso pode estar relacionado com a irregularidade do revestimento.

Tabela 7 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 100 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Rp (Ohm.cm ²)	Icorr (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	100	1	9,11E+04	4,00E-05	4,80E-04
		7	4,26E+03	2,32E-03	2,69E-02
		15	3,10E+03	5,10E-03	5,91E-02
		21	1,77E+03	1,14E-02	1,33E-01
		30	5,66E+04	3,90E-04	4,56E-03

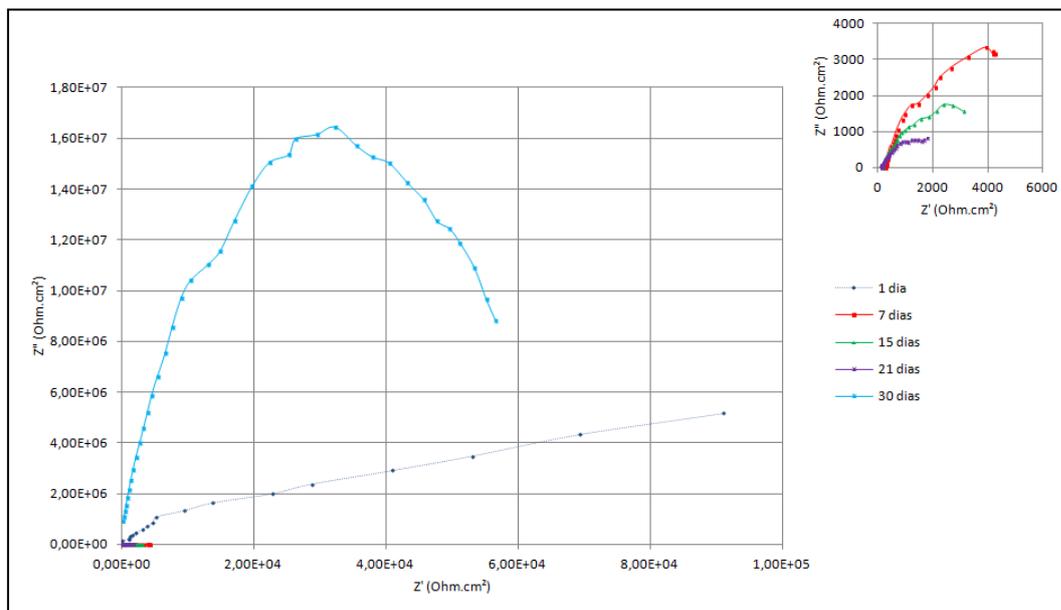


Figura 57 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 30 dias.

A Figura 58 mostra a curva Tafel do aço estudado realizada no trigésimo dia a 100 °C.

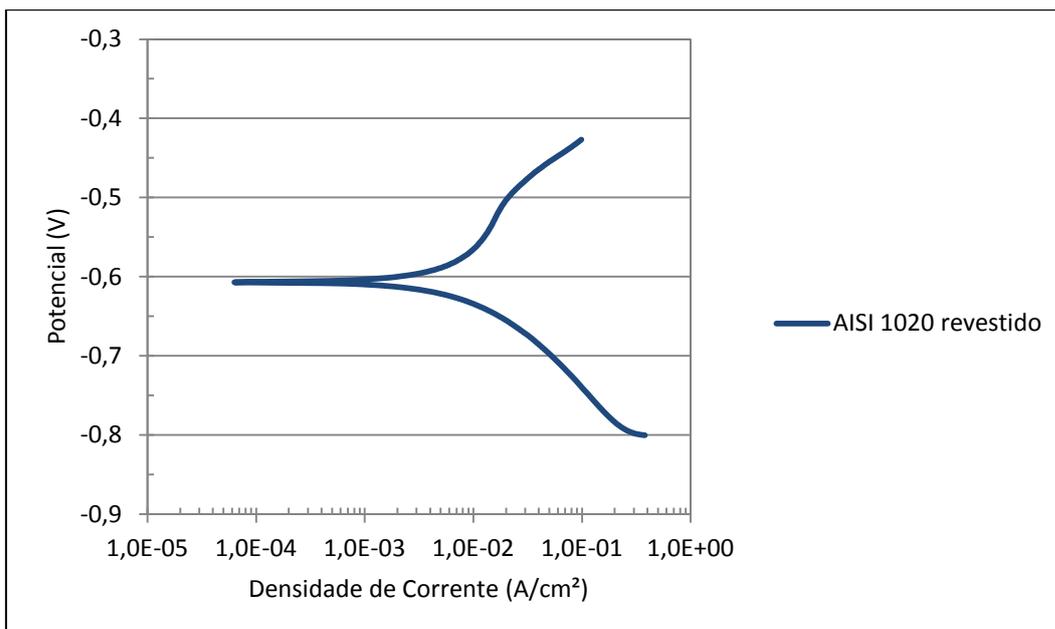


Figura 58 - Curva Tafel do aço AISI 1020 revestido após 30 dias a 100 °C.

5.4.2.

Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 30 dias.

A tabela 8 mostra os valores da R_p , I_{corr} e taxa de corrosão do aço AISI 1020 revestido na temperatura de 50 °C nos dias 1, 7, 15, 21 e 30 obtidos da técnica eletroquímica de RPL.

Tabela 8 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 50 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	R_p (Ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	50	1	2,15E+06	2,00E-05	2,30E-04
		7	1,54E+06	3,00E-05	3,10E-04
		15	2,92E+05	1,40E-04	1,66E-03
		21	1,34E+05	3,10E-04	3,61E-03
		30	1,03E+05	4,00E-04	4,69E-03

Na tabela 9 são apresentados os valores da R_p , I_{corr} e taxa de corrosão calculados pela técnica de impedância eletroquímica, ao longo do tempo de imersão os valores de R_p foram reduzindo, corroborando com os valores obtidos pelo método de RPL.

Tabela 9 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 30 dias a 50 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Rp (Ohm.cm ²)	Icorr (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	50	1	7,34E+05	4,00E-05	4,10E-04
		7	6,93E+05	4,00E-05	4,40E-04
		15	1,33E+05	2,00E-04	2,27E-03
		21	8,79E+04	3,00E-04	3,44E-03
		30	7,34E+04	3,60E-04	4,12E-03

Observa-se no gráfico de Nyquist (Figura 59) que o sistema apresenta um único arco capacitivo, embora, quando comparado com o ensaio realizado durante 30 dias a 100 °C, os valores resistivos são maiores. Nota-se também que houve falha do revestimento, devido à diminuição dos valores de Rp.

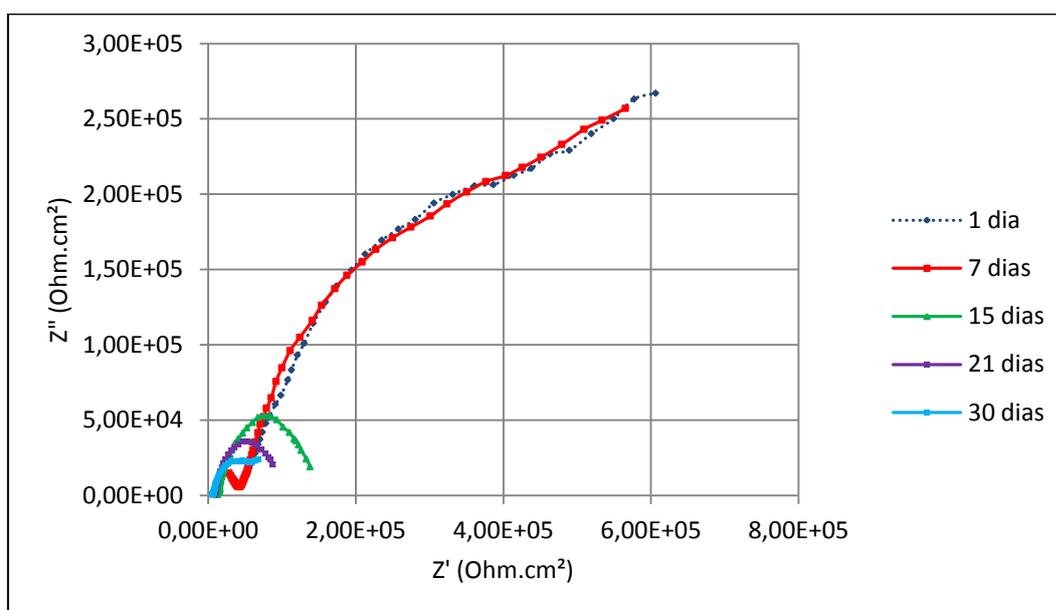


Figura 59 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 30 dias.

Observa-se um Ecorr mais ativo na curva Tafel obtida no trigésimo dia de ensaio a 50 °C (Figura 60) comparado com a condição de 30 dias a 100 °C que foi -0,61 V.

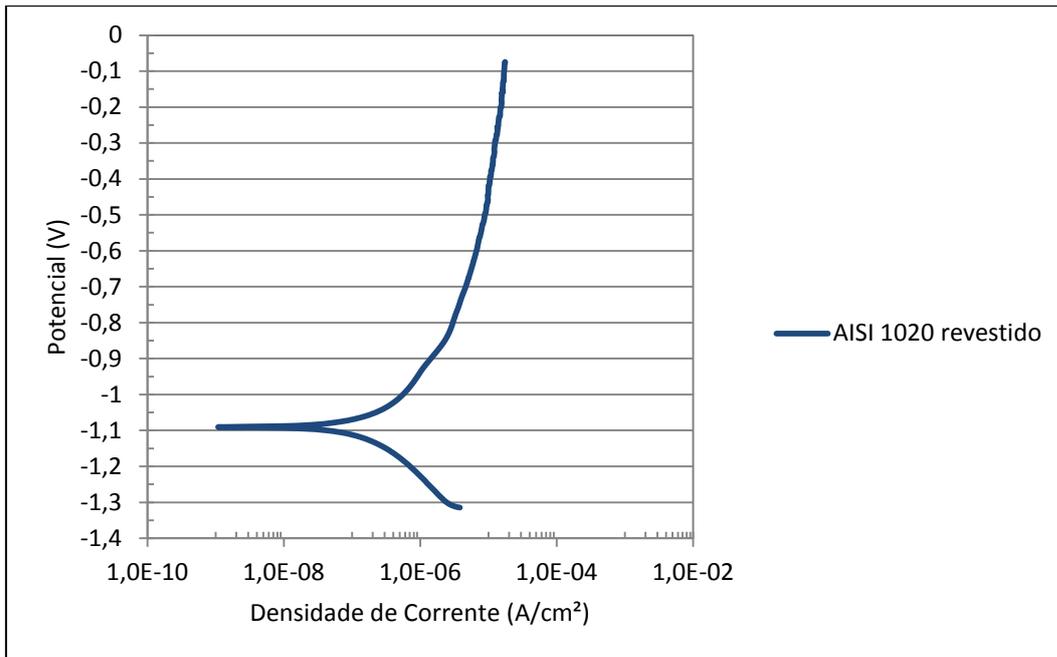


Figura 60 - Curva Tafel do aço AISI 1020 revestido após 30 dias a 50 °C.

5.4.3.

Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 15 dias.

Nas tabelas 10 e 11 são apresentados os valores da R_p obtidos a 100 °C nos diferentes tempos (1, 7 e 15) tanto do ensaio da RPL quando da EIS. Em ambas as técnicas eletroquímicas observa-se que o maior R_p foi obtido no primeiro dia de ensaio.

Tabela 10 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 100 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	RPL (Ohm.cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	100	1	9,08E+05	3,00E-05	3,80E-04
		7	2,65E+04	1,12E-03	1,30E-02
		15	2,16E+04	1,37E-03	1,59E-02

Tabela 11 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 100 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	RPL (Ohm.cm ²)	Icorr (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	100	1	3,85E+05	6,00E-05	6,80E-04
		7	1,86E+04	1,40E-03	1,62E-02
		15	1,61E+04	1,62E-03	1,88E-02

A Figura 61 mostra o gráfico de Nyquist, que confirma um maior valor de R_p no primeiro dia de ensaio. No sétimo e décimo quinto dia houve uma queda da resistência. Fato esse que pode estar relacionado com a falha do revestimento.

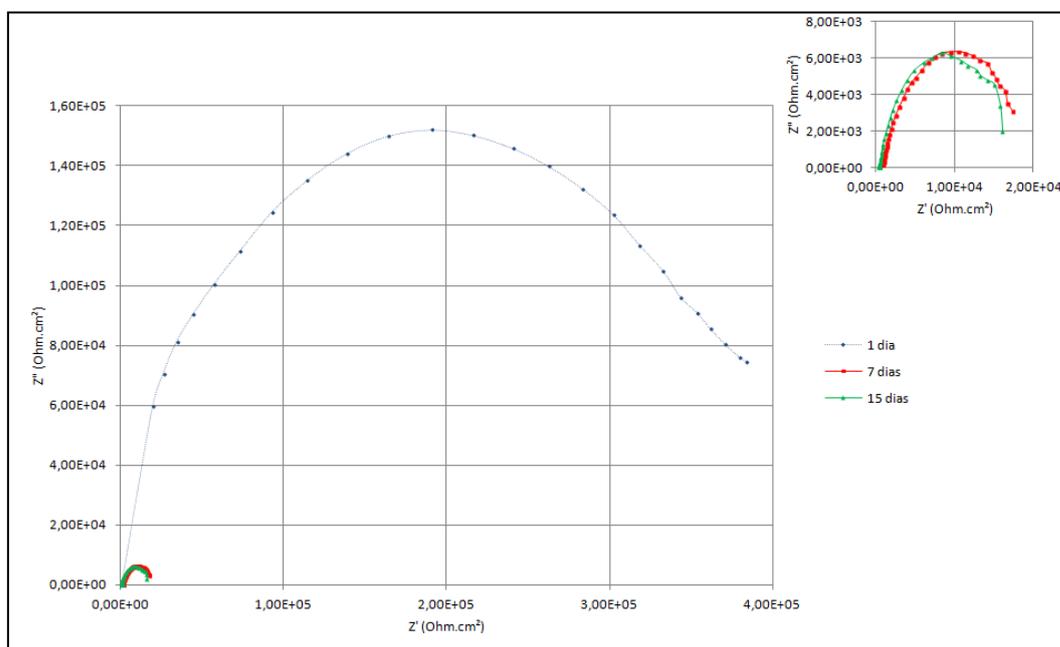


Figura 61 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 100 °C por 15 dias.

A Figura 62 apresenta a curva Tafel após 15 dias de ensaio a 100 °C. Nas condições de 15 dias de imersão os valores de E_{corr} foram menos ativos em relação aos valores de E_{corr} obtidos nos ensaios de 30 dias.

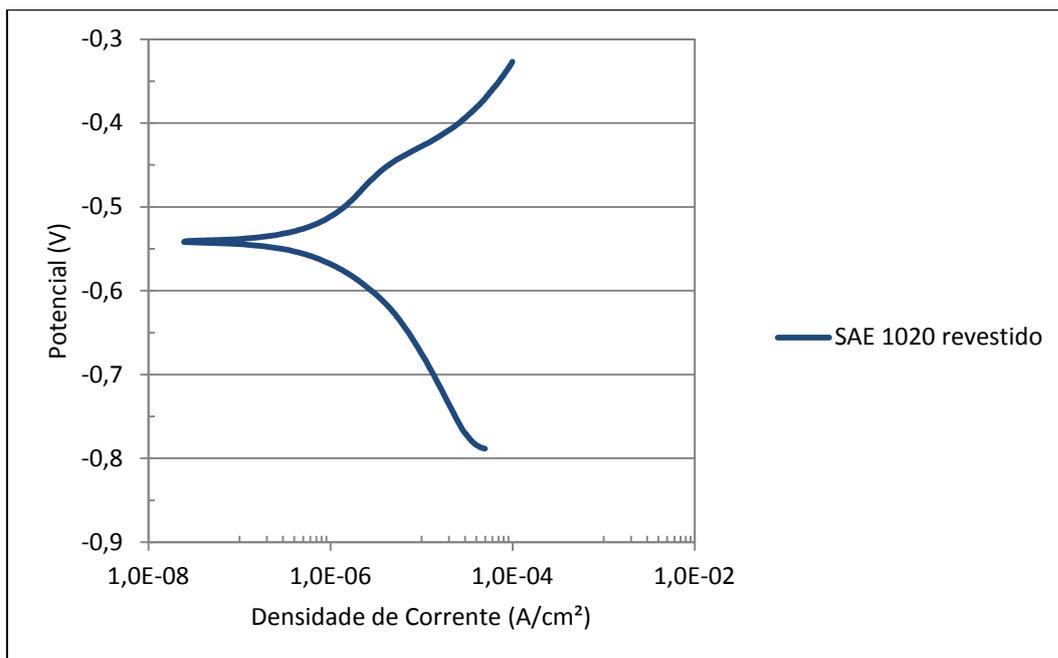


Figura 62 - Curva Tafel do aço AISI 1020 revestido após 15 dias a 100 °C.

5.4.4.

Resultados eletroquímicos do aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 15 dias

A tabela 12 mostra os valores obtidos do ensaio da RPL nos tempos de imersão 1, 7 e 15 dias na temperatura de 50 °C. Apresentou valores elevados de R_p quando comparado com as outras condições de ensaios.

Tabela 12 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da RPL do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 50 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	RPL (Ohm.cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	50	1	1,74E+07	1,00E-06	2,00E-05
		7	1,38E+07	2,00E-05	2,50E-05
		15	1,03E+07	3,00E-05	3,30E-05

Na tabela 13 são apresentados os valores obtidos do ensaio da impedância eletroquímica e o gráfico de Nyquist é mostrado na Figura 63. É possível observar no gráfico de Nyquist no primeiro dia, dois arcos capacitivos, com clara indicação da presença de defeito no corpo de prova. Nos próximos dias os valores de R_p são inferiores, afirmando falha no revestimento.

Tabela 13 - Dados eletroquímicos obtidos do ensaio da EIS do aço AISI 1020 revestido durante 15 dias a 50 °C.

Aço	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	RPL (Ohm.cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
AISI 1020 revestido	50	1	7,74E+06	3,00E-06	4,00E-05
		7	1,64E+06	2,00E-05	1,80E-04
		15	1,36E+06	2,00E-05	2,20E-04

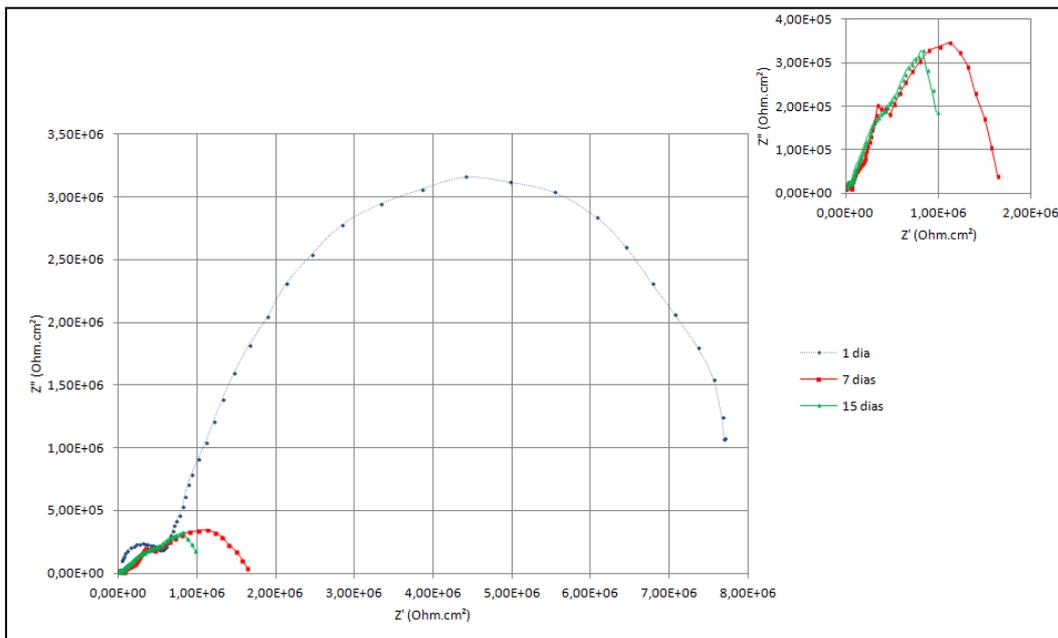


Figura 63 - Gráfico de Nyquist para o aço AISI 1020 revestido a 50 °C por 15 dias.

A Figura 64 mostra a curva tafel na temperatura de 50 °C após 15 dias. A menor densidade de corrente foi obtida nessa condição em relação aos outros ensaios realizados.

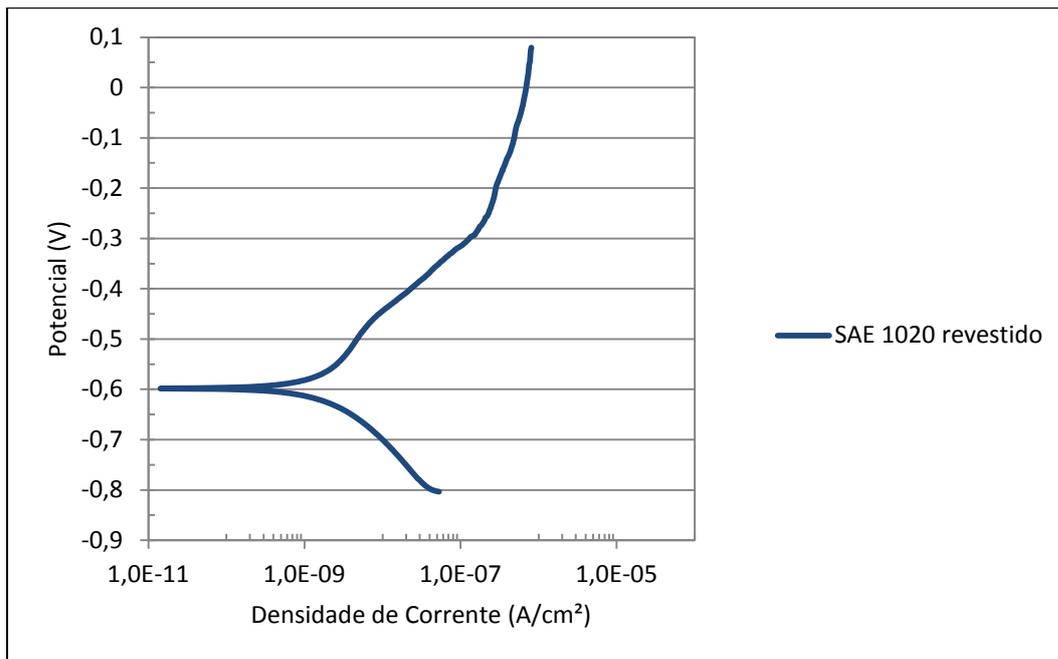


Figura 64 - Curva tafel do aço AISI 1020 revestido após 15 dias a 50 °C.

6 Discussão

6.1. Variação de massa do aço AISI 1020 revestido

Em função da presença do revestimento não foi possível calcular a taxa de corrosão por ensaio de perda de massa da forma tradicional. Deste modo foi considerado apenas a variação de massa em todas as condições de ensaios, conforme Figura 65.

Observou-se que nas três primeiras condições ocorreu perda de massa, isso possivelmente está relacionado com o surgimento das falhas que ocorreram no revestimento ao longo do ensaio, pois devido as falhas a solução entrou em contato com o substrato metálico, ocasionando essa perda de massa.

Na condição de 50 °C para o período de 15 dias houve ganho de massa, porém nesta condição o revestimento apresentou apenas empolamento, e embora tenha ocorrido permeação da solução, o revestimento não apresentou trincas.

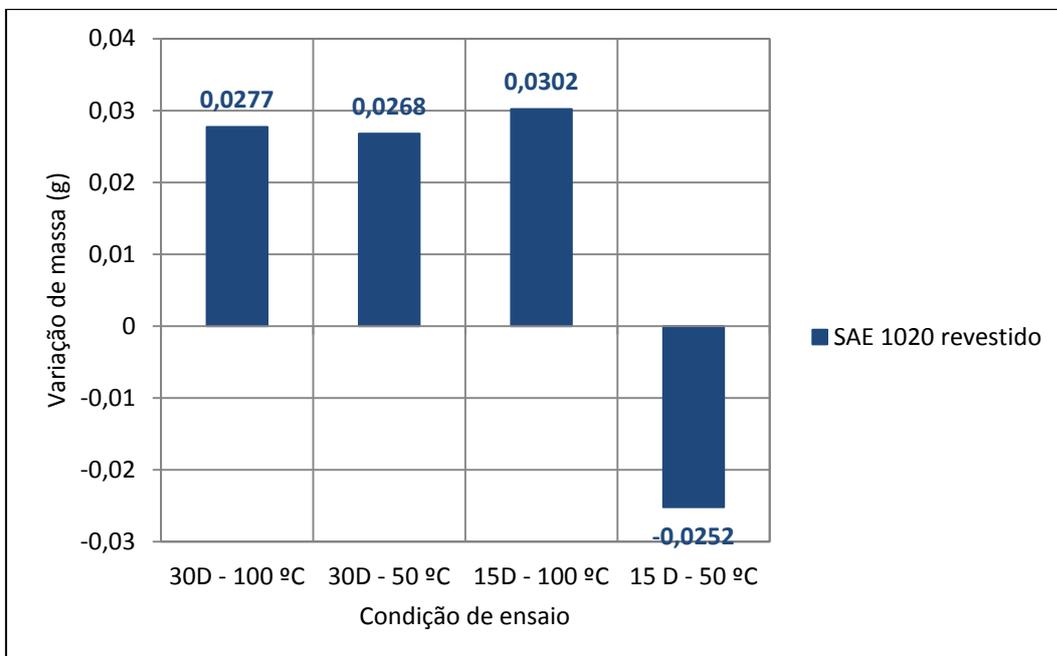


Figura 65 - Variação de massa do aço AISI 1020 revestido.

6.2.

Desempenho do revestimento aplicado no aço AISI 1020

De acordo com Huang (2013) após a aplicação do revestimento é necessário verificar algumas características importantes para um bom desempenho do mesmo. A medição da espessura do revestimento usualmente é um dos primeiros testes analisados, pois não só mede a espessura como também avalia a uniformidade do revestimento.

Conforme citado no item 5.1 o revestimento não foi aplicado de forma uniforme nos corpos de prova, pois tem espessuras diferentes em toda área do CP.

Outro fato observado é que os nanotubos integrados na matriz polimérica que fornecem reforço para o material não estão distribuídos de forma homogênea, se apresentando em forma de aglomerados (Figura 31). Isso pode ser atribuído ao processo de fabricação do revestimento e/ou na etapa de aplicação do mesmo. Esses fatores podem contribuir para a ocorrência de falhas (trincas, empolamento e delaminação) no revestimento quando submetido aos ensaios.

Quando o aço AISI 1020 revestido foi exposto durante um período de 30 dias nas temperaturas de 100 °C e 50 °C observou-se a ocorrência de trincas (Figura 66 a e b).

No ensaio realizado durante 15 dias a 100 °C, o revestimento aparentemente não apresentou trincas, porém após a retirada do mesmo o substrato metálico apresentou uma camada de carbonato de ferro (Figura 66 c).

Pode-se observar que o revestimento apresentou um melhor desempenho na condição de 15 dias a 50 °C (Figura 66 d), apesar de ter apresentado um empolamento.

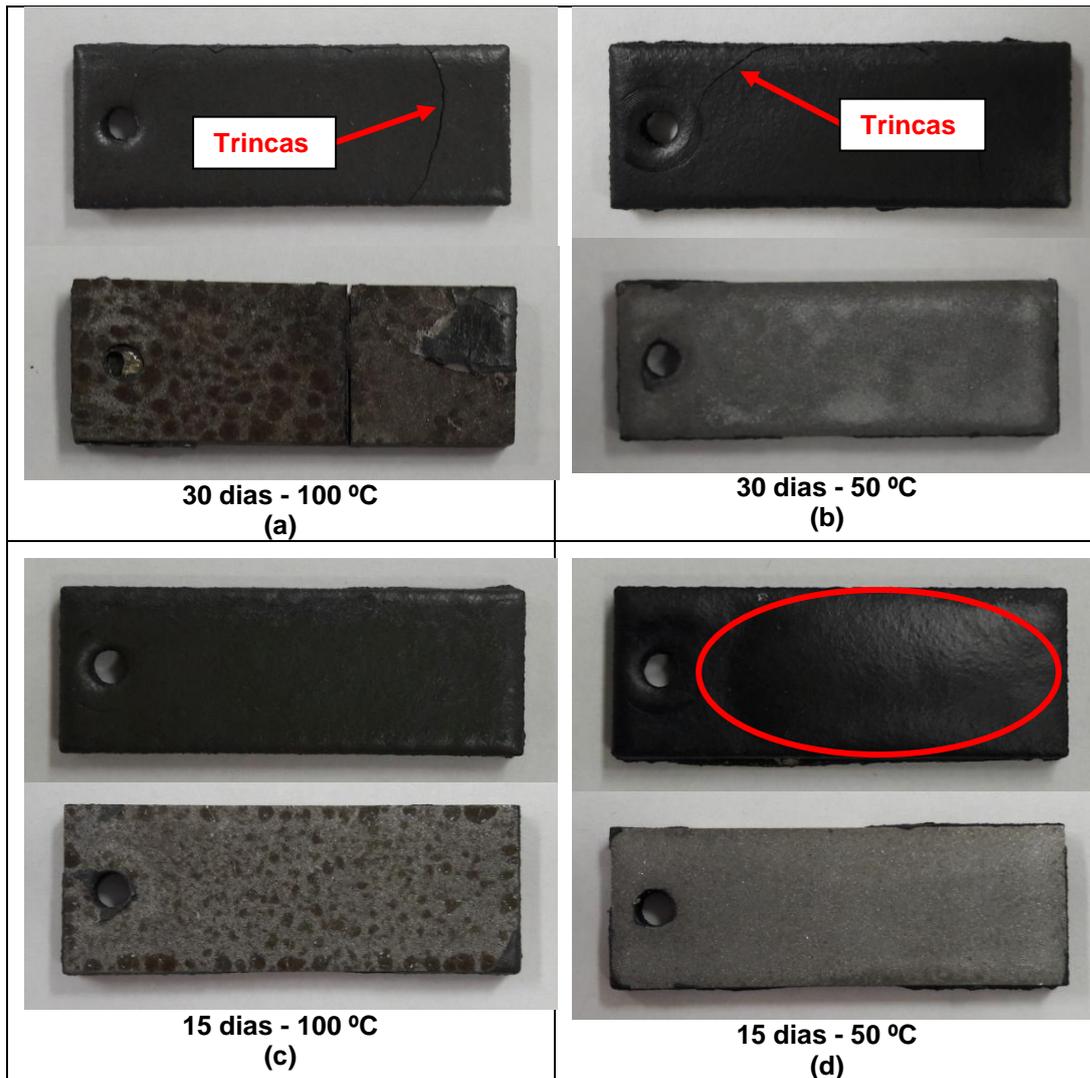


Figura 66 - Desempenho do revestimento nas condições de 30 dias - 100 °C (a), 30 dias - 50 °C (b), 15 dias - 100 °C (c) e 15 dias - 50 °C (d) no aço AISI 1020 revestido.

6.3.

Influência da temperatura e tempo de imersão na formação de produto de corrosão por CO₂

Segundo Nazari et al. (2010) e Kinsella et al. (1998) a taxa de corrosão diminui com o aumento do tempo de imersão e temperatura, devido à solubilidade do CO₂ em solução diminuir, contribuindo para a formação de uma camada protetora, sendo o carbonato de ferro (FeCO₃) o principal produto de corrosão formado em meios aquosos contendo CO₂ (Nesic, 2007).

Observou-se formação de produto de corrosão entre o aço e o revestimento em todas as condições de ensaios, conforme identificado pelas análises de EDS e DRX.

A camada de carbonato de ferro mais significativa em termos de quantificação de FeCO_3 por DRX foi observada na condição de 30 dias a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 67 a), pois nessa condição a camada formada foi compacta e aderente ao substrato metálico, corroborando com a literatura.

Na condição de 30 dias a $50\text{ }^\circ\text{C}$ o filme de FeCO_3 se apresentou poroso e um pouco mais espesso (Figura 67 b) que na primeira condição. Em temperaturas acima de $80\text{ }^\circ\text{C}$ a solubilidade do FeCO_3 na solução é reduzida, levando a precipitação deste composto e formando um filme aderente e compacto (Kermani e Morshed, 2003). Porém nessa condição de menor temperatura ($50\text{ }^\circ\text{C}$) é possível que a solubilidade do FeCO_3 seja inferior, colaborando para uma baixa formação do FeCO_3 .

Após 15 dias a $100\text{ }^\circ\text{C}$ o filme formado de FeCO_3 (Figura 67 c) tem um espessura similar aquele formado após 30 dias a $100\text{ }^\circ\text{C}$, porém se apresenta muito poroso e com baixa aderência e não uniforme. Isto pode estar relacionado com o tempo de imersão, pois esse ensaio foi realizado com 15 dias. Zhao et al. (2009), avaliaram o aço P110 através de ensaios de perda de massa e técnicas eletroquímicas na pressão de 25 bar, temperatura $90\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos de exposição entre 0 e 240h. O melhor desempenho foi observado no maior período de imersão que foi 240h.

No teste realizado por 15 dias a $50\text{ }^\circ\text{C}$ o filme formado (Figura 67 d) apresentou espessura de $65,51\text{ }\mu\text{m}$ conforme Tabela 5.1 e Figura 5.18. Porém segundo a literatura a espessura da camada de produto de corrosão não tem relação direta com a taxa de corrosão, outras características como aderência e densidade são mais importantes (Nesic, 2007).

Lin et al. (2006), estudaram a corrosão por CO_2 em três tipos de aços, os resultados foram obtidos a partir de testes simulados em autoclaves com diferentes temperaturas e pressões. O efeito da temperatura e da pressão parcial de CO_2 sobre a espessura foi estudado com a ajuda de análises no MEV. Os resultados mostraram que a maior espessura aparece na temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ e a menor espessura em $160\text{ }^\circ\text{C}$.

Outro fato, é que na quantificação de produto de corrosão pela análise de DRX (Figura 55), apresentou apenas 3,43% de FeCO_3 , uma quantidade bem inferior quando comparado com as outras condições de ensaios. A quantidade de

Fe_3C foi 28,07%, ou seja, o filme formado pode ser à base de Fe_3C , porém esse filme não tem característica protetora como foi relatado no item 3.7.

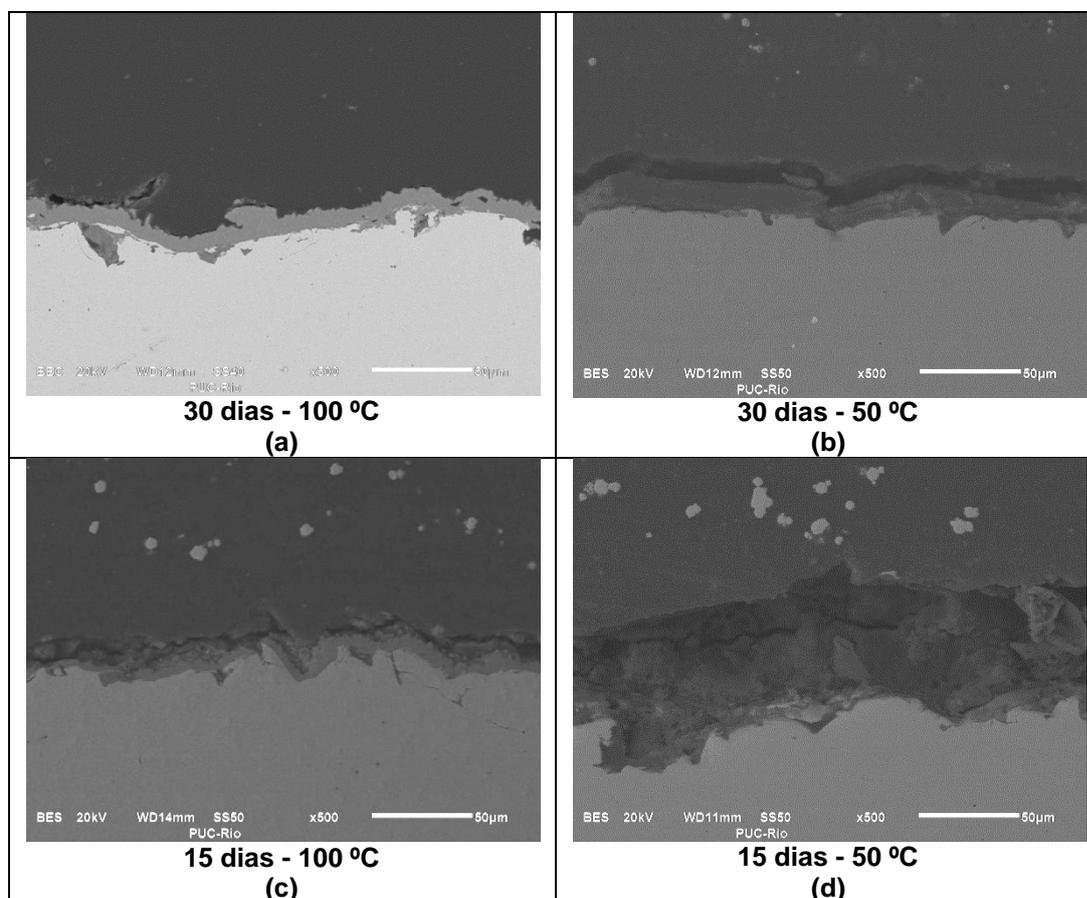


Figura 67 - Camada formada de produto de corrosão nas condições e 30 dias - 100 °C (a), 30 dias - 50 °C (b), 15 dias - 100 °C (c) e 15 dias - 50 °C (d) no aço AISI 1020 revestido.

As análises de DRX foram tratadas através da técnica de refinamento de Rietveld utilizando o programa TOPAS, priorizando o índice de qualidade do ajuste GOF- *Goodness of fit* conforme Tabela 14. Cabe ressaltar que os valores aceitáveis de qualidade de ajuste estão abaixo de 2.

Tabela 14 - Valores do índice de qualidade do ajuste.

Aço	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	GOF
AISI 1020	30	100	1,23
		50	1,36
	15	100	1,20
		50	1,07

6.4. Comportamento eletroquímico

Dentre as técnicas eletroquímicas, vale salientar que a impedância eletroquímica é o melhor método para avaliar desempenho do revestimento.

De acordo com Callow (1981) o comportamento de materiais revestidos monitorados via impedância eletroquímica é bastante peculiar. Inicialmente, quando o revestimento não apresenta quaisquer sinais de degradação, este atua como um perfeito dielétrico entre o metal e a solução, apresentando um comportamento puramente capacitivo. O diagrama é representado por uma reta praticamente paralela ao eixo imaginário. À medida que o eletrólito vai se permeando pelo revestimento, o comportamento do sistema passa a ser R-C e a forma do diagrama, é um semicírculo com valores resistivos bastante altos. Quando o eletrólito consegue atingir o substrato, iniciando o processo corrosivo, observa-se o aparecimento de um segundo arco. Associa-se então, as variações do primeiro arco às mudanças do revestimento, e variações do segundo arco às reações da interface metal/eletrólito.

Nos ensaios estudados ao longo do tempo ocorreu surgimento de falhas no revestimento, diminuindo o caráter resistivo. A falha mesmo que seja pontual, tende a tomar conta integralmente da amostra (Quintela, 1994).

No diagrama de Nyquist durante 30 dias a 100 °C (Figura 57) observa-se um comportamento tipo R-C, embora ao longo do tempo a resistividade vai diminuindo. No trigésimo dia a resistência aumenta, provavelmente pode ter ocorrido algum erro na leitura devido o revestimento não ser uniforme.

Os diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras 59 e 61, dos ensaios de 30 dias a 50 °C e 15 dias a 100 °C respectivamente apresentaram também um comportamento R-C, ao longo do tempo, observou-se um decréscimo da resistência indicando deterioração do revestimento. Essas variações são atribuídas à porosidade e à permeação de água pelo revestimento.

No ensaio de 15 dias a 50 °C o diagrama da impedância (Figura 63) apresenta no primeiro dia capacitância de dupla camada, a qual é formada quando o eletrólito entra em contato com o substrato metálico.

A qualidade de um revestimento está diretamente ligada ao tempo de proteção anticorrosiva conferido ao substrato metálico, que depende de vários fatores, tais como natureza química do revestimento, forças de adesão e coesão, parâmetros de formulação, permeabilidade, espessura e mecanismos de proteção (Quintela, 1994).

A Figura 68 e 69 apresentam os valores de R_p versus tempo em todas as condições de ensaios obtidos pela técnica de RPL e EIS respectivamente.

Observou-se que no ensaio com o período de 30 dias de imersão a 100 °C, os valores de R_p foram bem inferiores quando comparado com as outras condições.

Foi possível verificar que o revestimento obteve um melhor resultado na condição de 15 dias a 50 °C, pois os valores de R_p se mantiveram maiores em relação às outras condições de ensaios, corroborando com as análises físicas (MEV e DRX).

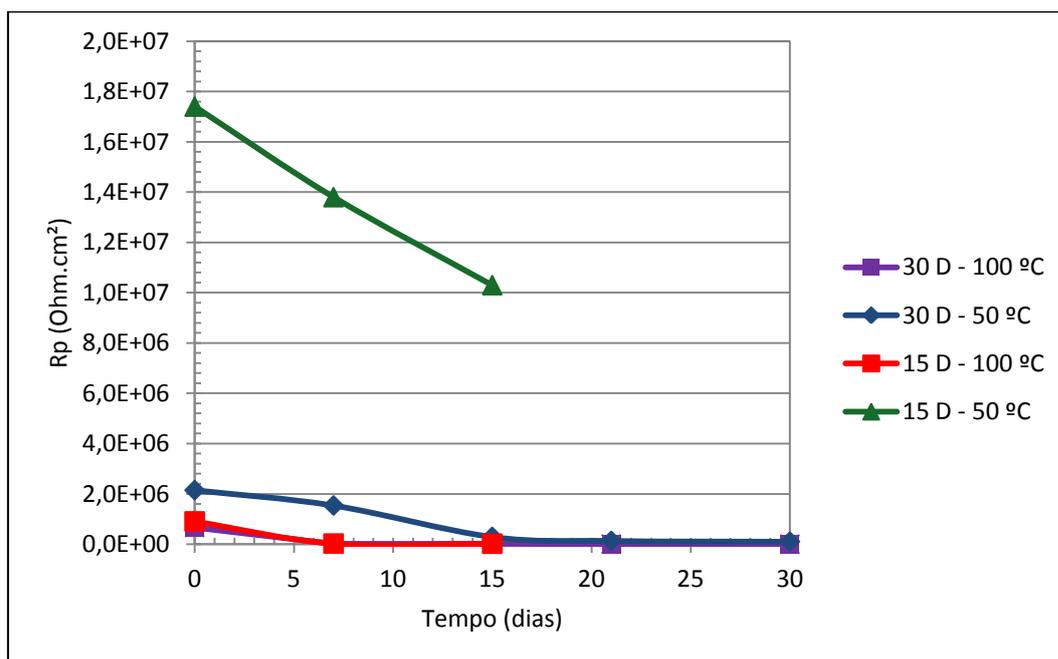


Figura 68 - Valores de R_p obtidos pela técnica de RPL em todas as condições de ensaios.

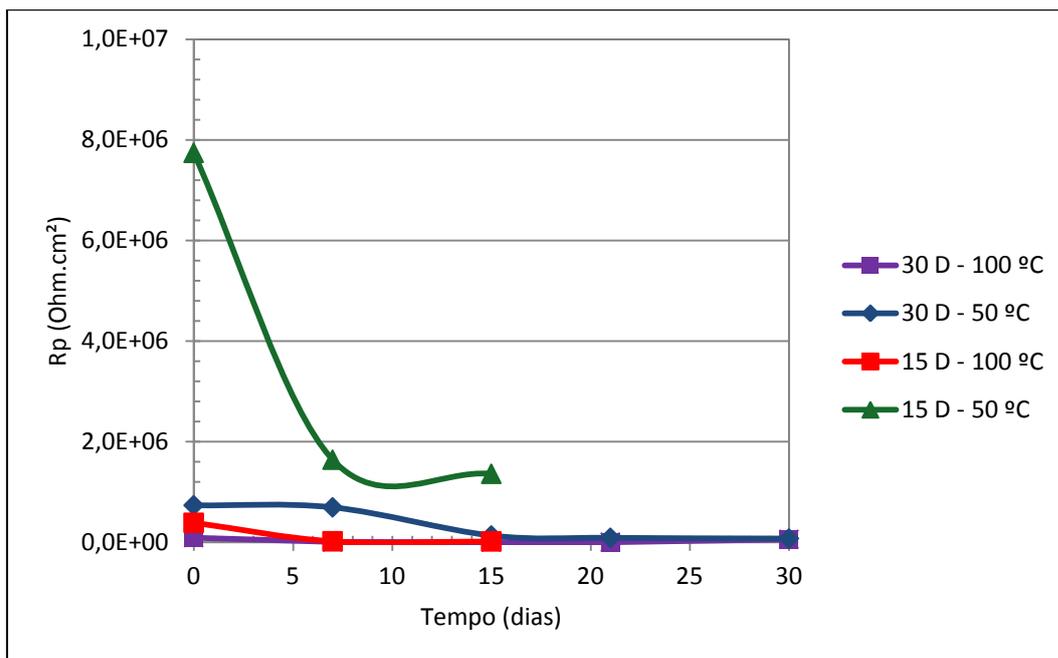


Figura 69 - Valores de Rp obtidos pela técnica de EIS em todas as condições de ensaios.

Kumar e Gasem (2014) avaliaram aço carbono revestido com polianilina reforçada com nanotubos de carbono em uma solução de 3,5% de NaCl. Observaram através das curvas de polarização uma densidade de corrente bem inferior do aço revestido quando comparado com o aço sem revestimento.

Na Figura 70 são apresentadas as curvas de polarização obtidas em todos os ensaios realizados. Observou que maior densidade de corrente alcançada foi para condição de 30 dias a 100 °C.

A condição mais favorável foi observada em 15 dias a 50 °C, pois foi verificada uma menor densidade de corrente confirmando os dados obtidos através da técnica da RPL e EIS.

Na condição de 30 dias a 50 °C foi observado um valor de potencial muito baixo em relação às outras condições de ensaios, possivelmente ocorreu algum erro de leitura devido o aço ter a presença de um revestimento não uniforme.

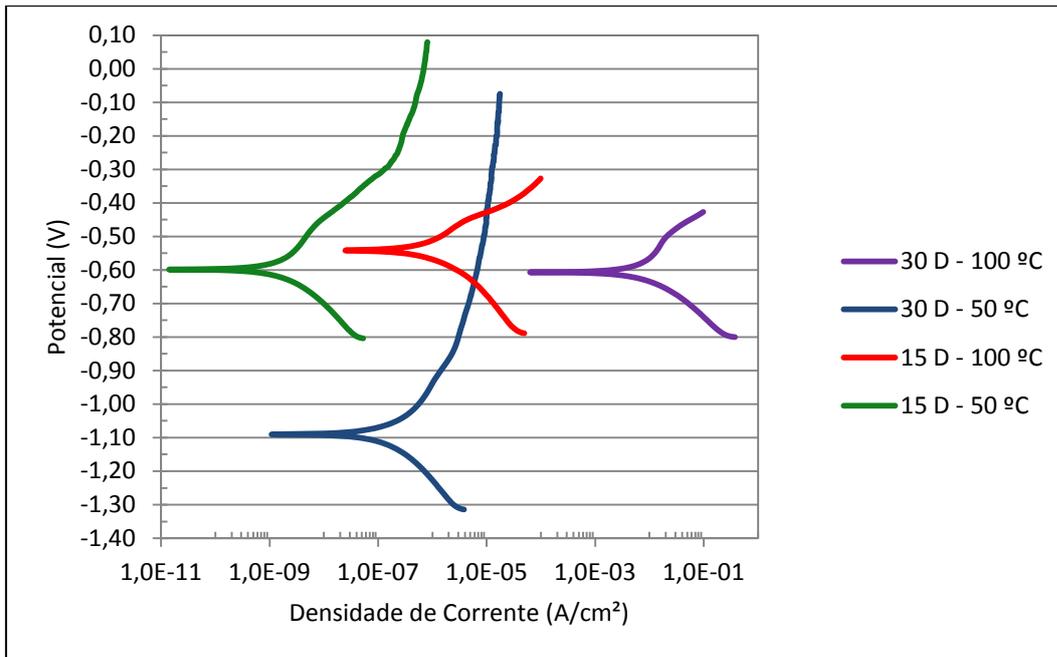


Figura 70 - Curvas de polarização de todas as condições de ensaio.

Para aços revestidos não é calculada a taxa de corrosão, porém para o aço estudado (AISI 1020 revestido) o revestimento não se comportou como uma barreira efetiva, logo o substrato metálico foi atingido. Dessa forma na Figura 71 mostra os valores de taxas de corrosão obtidas pelos ensaios de RPL, EIS e Curva Tafel referentes à seção onde ocorreram as falhas no revestimento aplicado. A menor taxa de corrosão observada em todas as técnicas foi no ensaio de 15 dias a 50 °C.

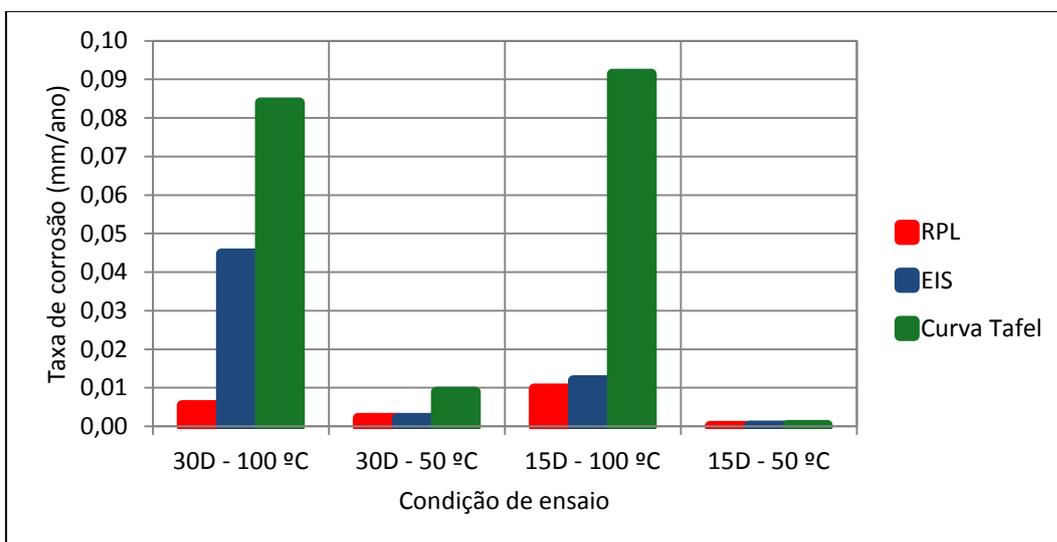


Figura 71 - Taxas de corrosão obtidas pelas técnicas de RPL, EIS e Curva Tafel.

7 Conclusão

Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão por CO₂ permitem as seguintes conclusões:

- O revestimento obteve um melhor desempenho na condição de 15 dias a 50 °C, pois os valores de R_p se mantiveram maiores em relação às outras condições de ensaios.

- Para todas as condições estudadas, não houve proteção efetiva do revestimento, ocorrendo falhas e indicando que este tipo de revestimento não pode ser utilizado para temperaturas acima de 50 °C.

- Em todos os gráficos de Nyquist a resistência do revestimento decresceu ao longo do tempo indicando surgimento de falhas no revestimento.

- A camada formada a 100 °C e 30 dias, apresentou a característica compacta e aderente, devido ao maior tempo de exposição e maior temperatura.

- A camada formada após 15 dias a 50 °C, com 65,51 μm de espessura apresentou menor característica de proteção com 3,43% de FeCO₃.

8

Sugestões para trabalhos futuros

- Fazer um estudo da identificação das características do nanocoating aplicado no AISI 1020 estudado, identificar o tipo de polímero que foi utilizado para a fabricação do revestimento;
- Avaliar como os nanotubos produzidos a partir de nano partículas de Ni podem influenciar na prevenção contra a corrosão por CO₂.

9

Referências bibliográficas

AL-HASSAN, S. et al. Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide. **Corrosion**, 54 (June), 480-491, 1998.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E376-11 Standard Practice for Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Testing Methods. **ASTM**, 2011.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E-407 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. **ASTM**, 2011.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4541-09 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. **ASTM**, 2009.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM 59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. **ASTM**, 2011.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in Geological Media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BANDEIRA, R. M. et al. Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection os carbon steel. **Progress in Organic Coatings**. 2017

BARROS, A. L. et al. Estudo da corrosão do aço baixo carbono em presença de CO₂ a alta pressão na indústria do petróleo. **Congresso Brasileiro de CO₂**. 2013.

CALLOW, L. M.; SCANTLEBURY, J. D. Electrochemical Impedance in Coated Metal Electrodes. Part 2 - measurements at constant potential. *Jocca*, (S.I), v.64, p. 119-123,1981.

CAPRA, A. R. **Desenvolvimento de intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior**. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

COTTIS, R. A. An Evaluation of Electrochemical Noise for the Estimation of Corrosion Rate and Type. **Corrosion**, v. NACEExpo, p. 6432, 2008.

CROLET, J. L., THEVENOT, N., NESIC, S. Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers. **Corrosion**, 54 (March), 194-203, 1998.

DURNIE, W. et al. Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1213-1221, 2002.

ESMAEELY, S. N. et al. Effect of Calcium on the formation and protectiveness of Iron carbonate layer in CO₂ corrosion. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 912-920, Sep. 2013.

FERREIRA, M. V. D. Petrobras/CENPES. Utilização de Revestimento Interno em Tubos de Produção em Poços do Pré-sal Contendo Alta Concentração de CO₂. **1º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, 18-20 de abril de 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

GOMES, A. C. T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NAHCO₃ e CO₂**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de

Materiais e Processos) – Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

HANGX, S. **Subfarcy mineralisation: Rate of CO₂ mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations.** Behaviour of the CO₂-H₂O system and preliminary mineralisation model na experiments, 2005.

HUANG, Y. **Organic Coatings to Protect Ferrous Structures.** 14 f. PhD Dissertation, Universtity of Agriculture and Applied Science, Fargo, 2013.

IPCC, 2005: **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

KARYAKINA, M. I.; KUZMAK, A. E. Scientific Research Institute for the Protection of Metals Against Corrosion, 3,. Shcherbakouskaya, 105318 Moscow (USSR). **Progress in Organic Coatings**, p. 325-388, 1990.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production A Compendium. **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.

KINSELLA, Y. J.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales. **Corrosion**, v. 54, n. 10, p. 835-842, 1998.

KUMAR, A. M.; GASEM, Z. M. In situ electrochemical synthesis os polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**. 2014

LATINI, A. et al. Multi-walled carbon nanotubes decorated with titanium nanoparticles: synthesis and characterization. **IOP science**, Nov, 2007.

LEE, K. L. J. **A mechanistic Modeling of CO₂ Corrosion of Mild Steel in the Presence of H₂S**. Dissertação de Doutorado apresentada na Universidade de Ohio, EUA, 2004.

LIMA, C. R. C.; SOUZA, N. F. C.; CAMARGO, F. Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspensão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substrates metálicos. *Sold. Insp.* São Paulo, Vol 17, Nº 4, p. 369-375. 2012.

LIN, G. et al. 2006. Effect of temperature and pressure on the morphology of carbon dioxide corrosion scales. *Corrosion*, v. 62, n. 6, p. 501–507, Jun. 2006.

MANSFELD, F. The Polarization Resistance Technique for Measuring. **Corrosion Science and Technology**, Plenum Press, New York, w. 4, p. 163, 1976.

MISHRA, B.; AL-HASSAN S.; OLSON DL AND SALANA MM. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide. *Corrosion*, v. 53, n. 11, p. 852- 859, 1997.

MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems under Turbulent Flow Conditions. *Corrosion Science*, n. 44, p. 44, 2002.

MOREIRA, A. P. E. **Gestão tecnológica do monitoramento da corrosão interna de dutos**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

MUNIR, K. S. **Development of carbon nanotubes reinforced titanium metal matriz composites**. Thesis submitted fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy - RMIT University, 2016.

NAZARI, M. H., ALLAHKARAM, S. R., & KERMANI, M. B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel. **Materials and Design**, 31(7), 3559–3563, 2010.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308–4338, December 2007.

NESIC, S.; LUNDE, L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow. **Corrosion**, v. 50, n. 9, p. 717-727, 1994.

OLIVEIRA, A. S. **Estudo da Resistência a Corrosão em Aço e Revestimento Interno visando aplicações em Hastes de Bombeio Mecânico**. 156 f. Dissertação de Mestrado, UFS, Aracaju, 2008.

PARAKALA, S. R. **EIS Investigation of Carbon Dioxide and Hydrogen sulfide**. Master Thesis Ohio University, (June), 2005.

QUINTELA, J. P. **Aço revestido submetido à proteção catódica: Análise da seleção do revestimento e da monitoração do sistema**. 67 f. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.

RAMANATHAM, L. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus. 2004.

ROJAS, A. H.; BALLESTEROS, A. F.; BOTT, I. S. Estudo eletroquímico e das características de proteção das camadas de produtos de corrosão por CO₂ em aços API X-80 e P110. **3º Congresso Brasileiro de CO₂**. 2015.

SAJI, V. S. The impact of nanotechnology on reducing corrosion cost. **Corrosion Protection and Control using Nanomaterials**. 2014.

SCHMITT, G.; HÖRSTEMEIER, M. Fundamental Aspects of CO₂ metal loss Corrosion – Part II: Influence of Different Parameters on CO₂ Corrosion mechanisms. **NACE International**, 2006.

STERN, M.; GEARY, A. L. **Electrochemical Soc.**, 105,056. 1957.

TANUPABRUNGSUN, T.; BROWN, B.; NESIC, S. Effect of pH on CO₂ Corrosion on Mild Steel at Elevated Temperatures. **NACE Corrosion Conference e Expo**. 2013.

The National Nanotechnology Initiative. Executive Office of The President of The United States, Washington, D. C., 2008.

UTRI, B. et al. Desenvolvimento de um revestimento a base de nióbio para proteção contra corrosão de aço carbon (SAE 1020). **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2016

VAN DER MEER, B. Carbon Dioxide Storage in Natural Gas Reservoirs. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 527-536, 2005.

VIDEM K.; DUGSTAD A. Corrosion of Carbon Steel in an Aqueous Carbon Dioxide Environment. Part 2. Film formation. **Corrosion**, v. 28, p. 46-50, 1989.

WANG, S.; GEORGE, K.; & NESIC, S. High pressure CO₂ corrosion electrochemistry and the effect of acid acetic. **Corrosion**, (04375), 1-17, 2004.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Edusp, 2003.

YIN, Z. F et al. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. **Materials and Corrosion**, v. 50, n. 1, p. 52, Jan, 2009.

ZHAO G. X; LU X. H.; XIANG J. M.; HAN Y. Formation Characterist of CO₂ Corrosion Product Layer of P110 Steel Investigated by SEM and Electrochemical Techniques. **Journal of iron and steel research. International**, v. 16, n. 4, p. 89-94, 2009.