



Ana Carolina Araujo Andrade

**Caracterização química e mecânica do filme de
deposição formado durante o processo corrosivo do
AISI 1080 em ambiente confinado contendo CO₂**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Co-orientador: Javier Alejandro Carreno Velasco



Ana Carolina Araujo Andrade

Caracterização química e mecânica do filme de deposição formado durante o processo corrosivo do AISI 1080 em ambiente confinado contendo CO₂

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

Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-RIO

Javier Alejandro Carreno Velasco

Co-orientador

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Profa. Ivani de Souza Bott

Puc-Rio

Prof. Eduardo Ariel Ponzio

UFF

Rio de Janeiro, 25 de março de 2022

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

Ana Carolina Araujo Andrade

Graduou-se em Engenharia de Petróleo pela Universidade Tiradentes em 2018. Realizou iniciação científica no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN), onde obteve experiência em síntese de eletrodos sintetizados utilizando irradiação micro-ondas. Ingressou no ano de 2019 no mestrado em Engenharia de Materiais, realizando pesquisa na área de corrosão por CO₂.

Ficha Catalográfica

Andrade, Ana Carolina Araujo

Caracterização química e mecânica do filme de deposição formado durante o processo corrosivo do AISI 1080 em ambiente confinado contendo CO₂ / Ana Carolina Araujo Andrade ; orientador: Fernando Cosme Rizzo Assunção ; co-orientador: Javier Alejandro Carreno Velasco. – 2022.

77 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Corrosão pelo CO₂. 3. Carbonato de ferro e cálcio. 4. Aço ao carbono. 5. Morfologia da camada. 6. Nanoindentação. I. Assunção, Fernando Cosme Rizzo. II. Carreno Velasco, Javier Alejandro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Para minha mãe, familiares e amigos,
Pelo apoio e confiança.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por minha vida e por me sustentar nos diversos momentos que pensei em desistir desse meu sonho, que não foram poucos. Graças a Ti, hoje estou concluindo essa importante fase da minha vida.

À minha mãe, que é minha inspiração para lutar pelos meus sonhos, e buscar meus objetivos. Foi ela quem acreditou em meu potencial quando eu mesma não enxergava mais saída e, que em meu pior momento esteve ao meu lado me apoiando para qualquer decisão que eu tomasse. Te amo infinitamente e essa conquista é nossa.

As minhas tias Daniele e Marciele que foram minhas mães aqui no Rio de Janeiro, serei eternamente grata por tudo que fizeram por mim. Agradeço também as minhas primas Gabriele e Ana Clara, por tantos momentos de descontração. Amo vocês minhas princesas

Ao meu orientador, Fernando Rizzo pela oportunidade de orientação, e acima de tudo, agradeço pelo ser humano que és. Jamais esquecerei seu cuidado comigo durante toda essa jornada, em especial no momento que eu estava prestes a desistir do mestrado. Meu muito obrigada.

Ao meu coorientador, Javier Alejandro por me propor um projeto tão lindo, e abrir as portas do LAH2S (INT) para que eu pudesse desenvolver meu trabalho. Graças a você, pude conhecer pessoas incríveis, meu muito obrigada a toda equipe do LAH₂S, em especial a Adriana, Rachel, Gabriela, Rodrigo e Gerson. Esse trabalho não seria possível sem vocês.

À Thaís e Ana Paula, que durante esse 1 ano foram as pessoas com quem mais convivi. Juntas vivemos momentos incríveis e esse ano foi muito mais leve graças a vocês, obrigada por existirem e quero vocês para sempre em minha vida. Agradeço também as demais meninas do Sion pelas horas de conversas e aconselhamentos.

Aos amigos que fiz durante minha passagem pelo Rio de Janeiro, Ananias, Thiago e Juan, muito obrigada pela parceria.

À Tamires Martinhão por toda disponibilidade e amizade, você é incrível.

À Gustavo por todo apoio, incentivo e companheirismo de sempre.

À Carol e Juliana por mesmo com a distância física, ainda assim se fizerem presentes durante todo esse tempo. Amo vocês.

Aos professores Avillez (PUC) e Ricardo Freire (UFS), minha eterna gratidão.

A Roberto Martins e Newton Fukumasu (USP), muito obrigada pela disponibilidade em contribuir com meu trabalho.

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

Gratidão é a palavra que me define, meu muito obrigada a todos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)” – Código de Financiamento 001.

Resumo

Andrade, Ana Carolina Araujo; Velasco, Javier Alejandro Carreno; Assunção, Fernando Cosme Rizzo. **Caracterização química e mecânica do filme de deposição formado durante o processo corrosivo do AISI 1080 em ambiente confinado contendo CO₂**. Rio de Janeiro, 2022. 77 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Durante a exploração e produção de petróleo, dificuldades operacionais precisam ser superadas na injeção de CO₂ para aumento da produção. Na presença de água, o CO₂ reage e forma o H₂CO₃, que pode vir a corroer o aço carbono presente nos dutos flexíveis. Diversos fatores influenciam no processo corrosivo, entre eles a pressão parcial de CO₂, a temperatura, pH do meio e a relação volume de solução/área metálica exposta (V/A). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição e propriedades mecânicas dos produtos de corrosão depositados sobre a superfície do aço carbono 1080 imersos em água do mar sintética, a temperatura de 40 °C, durante 15 e 121 dias. Para avaliar a influência da pressão parcial de CO₂, os ensaios foram realizados a 1, 10 e 20 bar de CO₂, já para avaliar a influência da relação V/A, os ensaios foram realizados a 1 mL.cm⁻² e 20 mL.cm⁻². As taxas de corrosão foram determinadas utilizando o método gravimétrico, as caracterizações dos produtos de corrosão foram realizadas por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Dispersão de Raios X (DRX). Adicionalmente, foi utilizada a Nanoindentação para determinar as propriedades mecânicas do filme formado. A partir da MO, foi identificado a formação de dois filmes em quase todas as condições estudadas. Ao avaliar a influência da pressão, não foram observadas variações significativas na taxa de corrosão. Já os resultados obtidos para avaliar o efeito da relação V/A, foi possível concluir que o ambiente confinado reduz significativamente a taxa de corrosão. Ao avaliar as propriedades mecânicas dos filmes, foi possível observar que em todos os casos, a dureza e o módulo de elasticidade são menores no filme interno quando comparados ao filme externo. Isso pode estar relacionado a formação de uma camada externa mais compacta, constituída predominantemente por pequenos grãos de FeCO₃, conforme os resultados obtidos através do MEV e DRX.

Palavras-chave

Corrosão pelo CO₂; Carbonato de ferro e Cálcio; Aço ao carbono; Morfologia da camada; Nanoindentação.

Abstract

Andrade, Ana Carolina Araujo; Velasco, Javier Alejandro Carreno; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Advisor). **Chemical and mechanical characterization of the deposition film formed during the corrosive process of AISI 1080 in a confined environment containing CO₂**. Rio de Janeiro, 2022. 77 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

During oil exploration and production, operational difficulties need to be overcome in CO₂ injection to increase production. In the presence of water, CO₂ reacts and forms H₂CO₃, which can corrode the carbon steel present in flexible pipes. Several factors influence the corrosive process, including the partial pressure of CO₂, the temperature, pH of the medium and the volume of solution/exposed metallic area (V/A) ratio. Thus, the objective of this work was to evaluate the composition and mechanical properties of the corrosion products deposited on the surface of carbon steel 1080 immersed in synthetic sea water, at a temperature of 40 °C, for 15 and 121 days. To evaluate the influence of the partial pressure of CO₂, the tests were carried out at 1, 10 and 20 bar of CO₂, and to evaluate the influence of the V/A ratio, the tests were carried out at 1 mL.cm⁻² and 20 mL. cm⁻². Corrosion rates were determined using the gravimetric method, characterizations of corrosion products were performed by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-Ray Scattering (XRD). Additionally, Nanoindentation was used to determine the mechanical properties of the formed film. From the OM, the formation of two films was identified in almost all conditions studied. When evaluating the influence of pressure, no significant variations in the corrosion rate were observed. As for the results obtained to evaluate the effect of the V/A ratio, it was possible to conclude that the confined environment significantly reduces the corrosion rate. When evaluating the mechanical properties of the films, it was possible to observe that in all cases, the hardness and the elastic modulus are lower in the inner film when compared to the outer film. This may be related to the formation of a more compact outer layer, consisting predominantly of small FeCO₃ grains, according to the results obtained through SEM and XRD.

Keywords

Corrosion by CO₂; Iron and Calcium carbonate; Carbon steel; Layer morphology; Nanoindentation.

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Problemas em Risers	4
3.2. Corrosão pelo CO ₂	9
3.3. Mecanismos de corrosão por CO ₂	11
3.4. Fatores que afetam a corrosão por CO ₂	14
3.4.1. Concentração do oxigênio no sistema	14
3.4.2. pH	15
3.4.3. Temperatura	16
3.4.4. Pressão parcial do CO ₂ (pCO ₂)	17
3.4.5. Fluxo	17
3.4.6. Presença de Ca ²⁺	18
3.4.7. Formas mais comuns de corrosão por CO ₂	20
3.4.8. Produtos de corrosão por CO ₂	23
3.4.9. Relação entre volume e área de exposição	26
3.4.10. Técnica gravimétrica	27

3.4.11. Nanoindentação	28
4. Materiais e métodos	33
4.1. Materiais	33
4.1.1. Corpos de prova	33
4.1.2. Solução	34
4.2. Metodologia	35
4.3. Condições de Teste	35
4.3.1. Influência da Pressão Parcial de CO ₂	35
4.4. Influência da Relação V/A	36
4.5. Sistema de teste	36
4.5.1. Metalografia	40
4.5.2. Caracterização da Camada de Corrosão	41
4.5.2.1. Análise de MEV e EDS	41
5. Resultados e Discussões	43
5.1. Análises metalográfica do aço estudado	43
6. Conclusões	57
7. Sugestões para trabalhos futuros	58
8. Referências Bibliográficas	59

Listas de Figuras

Figura 1: Camadas de um duto flexível típico. (1) Carcaça de aço inoxidável; (2) Barreira polimérica de pressão interna; (3) Armadura de pressão de aço carbono; (4) Fitas poliméricas; (5) Armadura de tração de aço carbono; (6) Capa externa polimérica.	5
Figura 2: Imagem de um fio da armadura de tração.	6
Figura 3: Corrosão na armadura de tração; (a) e (b) Fios da armadura de tração corroídos e (c) Corrosão local em vários fios que compõem a armadura de tração.	8
Figura 4: Fases do Dióxido de Carbono em função da temperatura e pressão.	10
Figura 5: Frações molares do ácido carbônico, íon bicarbonato e íon carbonato, em função do pH.	13
Figura 6: Evolução de um filme de produto de corrosão em ambiente contendo CO ₂ .	19
Figura 7: Trincamento devido à corrosão sob tensão em arames de tração.	22
Figura 8: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetora e não protetora.	25
Figura 9: Mecanismo para a formação dos filmes de produto de corrosão sobre a superfície de aços.	26
Figura 10: Curva típicas de deslocamento de carga de indentação que definem as principais grandezas experimentais.	28
Figura 11: Espectros de DRX de filmes formados sobre a superfície de amostras corroídas em ambiente contendo CO ₂ . a) (WU et al., 2004); b) (ESMAEELY et al., 2014)	30
Figura 12: Micrografia eletrônicas de varredura. a) Imagens na seção transversal do corpo de prova; b) Vista superior do corpo de prova.	31

Figura 13: Superfície dos corpos de prova do aço AISI 1080. a) CPs para ensaios gravimétricos; b) CPs para ensaios eletroquímicos e análise da morfologia do produto de corrosão.	34
Figura 14: Autoclave utilizada para os ensaios gravimétricos	37
Figura 15: Placas utilizadas para o confinamento dos corpos de prova.	38
Figura 16: a) Suporte de <i>teflon</i> contendo corpos de prova para ensaios gravimétricos; b) Interior da autoclave após introdução dos corpos de prova para perda de massa e as placas para confinamento.	38
Figura 17: Tampa da autoclave utilizada para os ensaios.	39
Figura 18: Vaso de transferência com solução saturada com CO ₂ .	39
Figura 19: Montagem final para os ensaios gravimétricos.	40
Figura 20: Microestrutura do aço AISI 1080 após ataque com reagente Nital 2%, revelando uma microestrutura ferrítico-perlítico.	43
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do aço AISI 1080, após ataque com reagente Nital 2%. a) Aumento de 10.000x; b) Aumento de 20.000x.	43
Figura 22: Micrografias dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080, com relação V/A de 1 mL.cm ⁻² , a 40 °C, durante 15 dias. a) Pressão de 1 bar de CO ₂ ; b) 10 bar de CO ₂ ; c) 20 bar de CO ₂ .	46
Figura 23: Micrografias do corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação de V/A de 1 mL.cm ⁻² , a 40 °C, durante 15 dias. a) Pressão de 1 bar de CO ₂ ; b) Pressão de 10 bar de CO ₂ ; c) Pressão de 20 bar de CO ₂ .	46
Figura 24: Espectro de DRX dos produtos de corrosão formados sobre o aço AISI 1080 para avaliar a influência da pressão parcial de CO ₂ .	48
Figura 25: Micrografia evidenciando a diferença dentre o tamanho de grãos da camada interna e externa. Ensaio realizado a 40 °C, 20 bar, 1 mL.cm ⁻² , durante 15 dias.	49

Figura 26: Medidas de dureza em GPa dos filmes formados devido ao processo corrosivo do AISI 1080, com relação V/A de 1 mL.cm⁻², a 40 °C, durante 15 dias.

50

Figura 27: Micrografias dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080, com pressão parcial de CO₂ de 1 bar, a 40 °C. a) Relação V/A de 1 mL.cm⁻² por 121 dias b) Relação V/A de 20 mL.cm⁻² por 15 dias c) Relação V/A de 1 mL.cm⁻² por 15 dias.

52

Figura 28: Micrografias do corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI, com pressão de 1 bar, a 40 °C. a) Relação V/A de 1 mL.cm⁻² por 121 dias; b) Relação V/A de 20 mL.cm⁻² por 15 dias; c) Relação V/A de 1 mL.cm⁻² por 15 dias.

53

Figura 29: Espectro de DRX dos produtos de corrosão do aço AISI 1080 obtidos durante o estudo da influência da relação V/A.

55

Figura 30: Medidas de dureza em GPa dos filmes formados devido ao processo corrosivo do AISI 1080, com pressão de 1 bar de CO₂, a 40 °C.

56

Listas de Tabelas

Tabela 1: Requisitos de propriedades para fios metálicos e materiais de tiras e soldas.	7
Tabela 2 - Materiais e meios corrosivos que são susceptíveis a corrosão sob tensão.	22
Tabela 3: Composição química em percentual do aço AISI 1080.	33
Tabela 4: Composição da solução eletrolítica (g/L)	34
Tabela 5: Condições de teste para o estudo da influência da pressão parcial de CO ₂ na formação do produto de corrosão na superfície do aço AISI 1080.	35
Tabela 6: Condições de teste para o estudo da influência relação V/A na formação do produto de corrosão na superfície do aço AISI 1080.	36
Tabela 7: Parâmetros utilizados para o estudo do efeito da pressão na formação do produto de corrosão do aço AISI 1080 em ambiente confinado contendo CO ₂ .	44
Tabela 8: Medidas das espessuras internas, externas e totais dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação V/A de 1 mL.cm ⁻² , a 40 °C.	47
Tabela 9: Porcentagem (%) em peso dos elementos quantitativos por EDS dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação V/A de 1 mL.cm ⁻² , a 40 °C.	47
Tabela 10: Módulo de Young das camadas formadas a superfície do aço AISI 1080, a 40 °C, 1 mL.cm ⁻² , durante 15 dias.	50
Tabela 11: Parâmetros utilizados para o estudo do efeito da relação V/A na formação do produto de corrosão do aço AISI 1080 em ambiente contendo CO ₂ .	51
Tabela 12: Medidas das espessuras internas, externas e totais dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação V/A de 1 mL.cm ⁻² por 121 dias, 20 mL.cm ⁻² por 15 dias, 1 mL.cm ⁻² por 15 dias, a 40 °C.	53

Tabela 13: Porcentagem (%) em peso dos elementos quantitativos por EDS dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080, a 40 °C e pressão de 1 bar. 54

Tabela 14: Módulo de Young das camadas formadas a superfície do aço AISI 1080, a 40 °C e pressão de 1 bar de CO₂. 56

1. Introdução

Durante a produção de petróleo, é possível identificar diversas impurezas e contaminantes no óleo, que podem estar presentes desde o início do acúmulo da matéria orgânica ou que tenham sido injetadas como método de recuperação. Dentre os compostos injetados, um dos mais comuns é o dióxido de carbono (CO_2), utilizado para proporcionar um aumento na produção de hidrocarbonetos (FAKHER; IMQAM, 2020).

Em janeiro de 2017 foi comunicado à ANP (Agência Nacional do Petróleo) o rompimento de um duto flexível utilizado para injeção de gás após 2 anos de operação, sendo que a vida útil prevista pelo fabricante era de 20 anos. Os estudos realizados identificaram a presença de CO_2 no anular do duto, provavelmente oriundo da permeação deste gás pela barreira de pressão. Também foi constatada a presença de água, provavelmente devido a algum dano na bainha externa. Por fim, foi identificado que o material para fabricação dos arames de aço ao carbono que compõe a armadura de tração é susceptível ao mecanismo de trincamento assistido pelo meio, nas condições de operação.

Quando em presença de água, o CO_2 reage formando o ácido carbônico (H_2CO_3), que corrói severamente equipamentos de aço ao carbono instalados no poço. A corrosão ocasionada pelo CO_2 é conhecida como “*sweet corrosion*”, está diretamente relacionada com a pressão parcial do CO_2 , pH, temperatura do meio, fluxo e a relação volume de solução/área metálica exposta. Tais fatores possuem grande influência na formação e estabilidade do produto de corrosão formado, que pode possuir características protetoras contra a corrosão. Embora, sua relação com o trincamento assistido pelo meio não seja bem entendida.

Com os avanços da produção de petróleo em águas profundas, diversas dificuldades operacionais têm sido encontradas, como elevadas temperaturas e pressões, ambientes com alta salinidade e grandes concentrações de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e CO_2 . Devido a tais condições operacionais adversas, ligas especiais que sejam mais resistentes à corrosão vêm sendo cada vez mais utilizadas. No entanto, o aço carbono ainda é o material mais empregado em dutos com grandes extensões, devido ao seu bom custo-benefício, mesmo esse aço sendo extremamente susceptível à corrosão pelo CO_2 .

Com o intuito de compreender como as condições de operação influenciam no processo corrosivo, este trabalho visa avaliar a resistência à corrosão pela ação

do CO₂ em arames de tração de aço ao carbono 1080 com base na caracterização do filme de carbonato, produto da corrosão que se deposita sobre a superfície metálica devido à exposição do metal ao CO₂ e à água de mar sintética. Na temperatura de operação de 40°C, o efeito do tempo de exposição (15 - 121 dias), da pressão parcial de CO₂ (1, 10 e 20 bar) e da relação volume de solução/área metálica exposta (1 e 20 mL.cm⁻²) foram estudados em função da caracterização das camadas carbonáticas obtidas. Informação necessária para entender em futuros trabalhos o trincamento assistido pelo ambiente.

Para cada condição de serviço, caracterizações das camadas de carbonato depositadas sobre a superfície do aço foram realizadas mediante as técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difratometria de Raios X (DRX) e ensaios de Nanoindentação. Logo, a estrutura, a composição, a espessura e algumas propriedades mecânicas do carbonato depositado sobre a superfície do aço foram correlacionadas com as taxas de corrosão obtidas por método gravimétrico.

No final, conseguiu-se avaliar a composição e as propriedades mecânicas do filme de carbonato depositado sobre a superfície do arame, simulando a condição real de serviço e o entendimento desses resultados com a sua taxa de corrosão.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a composição e algumas propriedades mecânicas, do produto de corrosão depositado sobre a superfície do aço carbono 1080 que compõe arames de tração de dutos flexíveis.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a morfologia e composição dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do corpo de prova, expostos a diferentes pressões parciais de CO₂, imersos em água de mar sintética (SW), a temperatura de 40 °C e relação de volume de solução/área metálica exposta de 1 e 20 mL.cm⁻²;
- Comparar a relação da caracterização dos filmes de carbonato com as taxas de corrosão obtidas por gravimetria.
- Desenvolver metodologia para quantificação mecânica (dureza e módulo de elasticidade) de filmes depositados sobre arames de tração de dutos flexíveis;

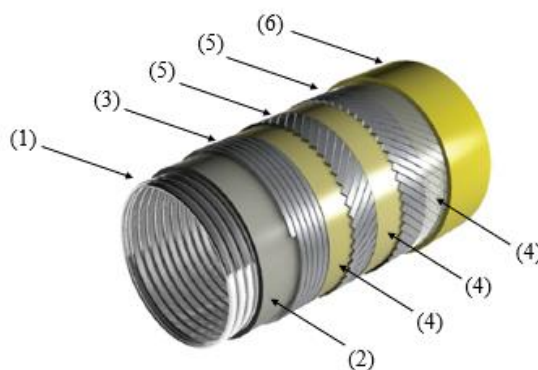
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Problemas em Risers

Risers são segmentos dinâmicos de um oleoduto de exportação ou de uma linha de fluxo de produção, que conecta o fundo do mar à unidade de produção e podem ser classificados como rígidos ou flexíveis (DRUMOND *et al.*, 2018).

Os *risers* flexíveis têm sido amplamente empregados pela indústria petrolífera em aplicações *offshore*, devido ao seu bom comportamento dinâmico e confiabilidade (CORRIGNAN *et al.*, 2009; VAZ; RIZZO, 2011). Trata-se de dutos projetados para atender a alguns requisitos operacionais, tais como resistência à compressão resultante da lâmina de água; resistência à pressão exercida pelos fluidos produzidos pelo reservatório; resistência à tração ocasionada pelas movimentações da plataforma de produção e correntes marítimas; e estanqueidade, prevenindo o contato entre a água do mar e o fluido produzido evitando a saída de hidrocarbonetos para o mar (FERREIRA FILHO, 2016; POMINI, 2013).

Segundo Cornacchia e colaboradores (CORNACCHIA *et al.*, 2019), o ponto forte deste tipo de tubulação é a alta flexibilidade em comparação a tubos de aço homogêneos, facilitando o transporte e instalação e, conseqüentemente, levando a redução de custos. De modo geral, os dutos flexíveis são compostos por várias camadas metálicas e poliméricas, como apresentado na Figura 1, que trabalham juntas, mas de forma independente, oferecendo resistência mecânica e estrutura a prova de vazamentos, sem comprometer a flexibilidade necessária



ao duto.

Figura 1: Camadas de um duto flexível típico. (1) Carcaça de aço inoxidável; (2) Barreira polimérica de pressão interna; (3) Armadura de pressão de aço carbono; (4) Fitas poliméricas; (5) Armadura de tração de aço carbono; (6) Capa externa polimérica.

Fonte: Adaptado de (DOS SANTOS *et al.*, 2011; BERGE *et al.*, 1992).

- Carcaça de aço inoxidável:

Essa camada é constituída por tiras de aço inoxidável perfiladas, enroladas em ângulos próximos a 90°. Sua função é garantir a estrutura interna do duto, evitando o colapso das camadas mais externa devido à alta pressão exercida pela coluna d'água e sustentar forças internas radiais (DE SOUSA *et al.*, 2014) .

Carcaças de aços inoxidáveis 304 e 304L são utilizadas para a produção de fluidos na ausência de H₂S e pH da água produzida de aproximadamente 5,5. Para o escoamento de hidrocarbonetos com altas concentrações de CO₂, esse aço pode ser utilizado desde que na ausência de H₂S. Aços inoxidáveis 316 e 316L podem ser utilizados para o escoamento de fluidos que apresentem concentração de CO₂ de aproximadamente 10%, pequenas contrações de H₂S, e que apresentem pH mais ácido se comparado aos aços inoxidáveis da série 304. Já o aço duplex e superduplex são utilizados durante a produção de hidrocarbonetos contendo altas concentrações de ácidos orgânicos, altas concentrações de H₂S ou dutos que serão utilizados para acidificação (POMINI, 2013).

- Barreira polimérica de pressão:

A barreira polimérica de pressão interna tem como função garantir a estanqueidade do duto, evitando o contato entre o fluido produzido e a água do mar. A flexibilidade é outro ponto importante nessa camada, pois se faz necessária para suportar as trações e deformações decorrentes das movimentações do duto por deriva da plataforma, forças de expansão e contração decorrentes de variações de pressões de produção ao longo da vida produtiva do poço, ação da maré, além de permitir que os dutos sejam enrolados em carretéis de largo diâmetro que são utilizados para o carregamento da tubulação até seu lançamento no mar (POMINI, 2013).

Ainda segundo (POMINI, 2013), os materiais mais empregados para a constituição da barreira polimérica de pressão de dutos flexíveis são as poliamidas, o polietileno e os polímeros halogenados, como o poli (fluoreto de vinilideno).

- *Armaduras de pressão e tração:*

As armaduras de pressão são compostas primordialmente por fios de aço carbono em forma de Z, enrolados em ângulos próximos a 90°, cuja função é suportar a pressão interna do sistema e também as forças radiais (DE SOUSA et al., 2014).

As armaduras de tração têm a função de suportar o peso do *riser*. São tipicamente compostas por muitos fios de aço carbono de formato retangular dispostos em duas ou quatro camadas, enrolados helicoidalmente em direções opostas em ângulos entre 20° e 55°, e são projetados para resistir aos efeitos induzidos por tensão, torque e pressão, e uma fita anti-*birdcaging* para reduzir a expansão radial das armaduras. Estas armaduras são essenciais para a manutenção da integridade do tubo, sendo o principal contribuinte para a rigidez axial e torcional de um tubo flexível. (CORRIGNAN *et al.*, 2009; VAZ; RIZZO, 2011; DE SOUSA et al., 2014).

Já as armaduras de tração são tipicamente constituídas por vários fios de aço carbono que possuem um perfil retangular, ou quase retangular, produzido por laminação a frio a partir de hastes trefiladas de aço carbono ou aço de baixa liga, Figura 2. Como resultado de seu processo de fabricação, os fios da armadura de tração possuem microestrutura dura e texturizadas. Tais microestruturas são propensas à ocorrência de pequenas marcas e pites que podem causar a nucleação de trincas (DE SOUSA et al., 2014)(BERGE *et al.*, 1992).



Figura 2: Imagem de um fio da armadura de tração.

Fonte: Foto autoral.

Segundo a API RP 17B (PIPE, 1998) o tipo de aço carbono dependerá dos requisitos do projeto. Para ambientes que exijam uma alta resistência, são utilizados aços com alto teor de carbono, sendo o aço ferrítico-perlítico o mais utilizado. Para ambientes azedos (com presença de H_2S), são utilizados aços de baixo e médio teor de carbono, além disso, esses aços podem ser tratados termicamente para atender as necessidades. A composição química varia de projeto para projeto, mas é fundamental que os aços estejam em conformidade com os requisitos das especificações da Norma API 17J (UNITED; OF, [s.d.]).

A Tabela 1 apresenta os requisitos necessários que os fios que compõem as armaduras precisam ter, segundo a Norma API 17J.

Tabela 1: Requisitos de propriedades para fios metálicos e materiais de tiras e soldas.

Propriedades / Características	Parâmetros	Carcaça	Armadura de tração	Armadura de tensão
Propriedades da liga	Composição química	X	X	X
	Microestrutura	X	X	X
Propriedades Mecânicas	Escoamento	X	X	X
	Força máxima	X	X	X
	Alongamento	X	X	X
	Dureza	X	X	X
	Resistência à fadiga	X	X	X
	Resistência à erosão	X	-	-
	Resistência SSC e HIC		X	X
Características do Material	Resistência à corrosão	X	X	X
	Resistência a rachaduras sob proteção catódica	-	-	X

Resistência química	X	X	X
------------------------	---	---	---

Fonte: Adaptado de Norma API 17J (UNITED; OF, [s.d.]).

Com base nos estudos de Corrigan e colaboradores (CORRIGAN *et al.*, 2009), é comum que ocorra a quebra de alguns destes fios, de maneira que se o dano não for mitigado, vários fios poderão romper e expor o *riser* a um alto risco de falha, uma vez que a resistência a tração do tubo fica comprometida. Drumond e colaboradores (DRUMOND *et al.*, 2018) citam que as principais causas de falhas em *risers* flexíveis são fadiga, corrosão, torção, explosão, colapso e curvatura excessiva, sendo que 31% das falhas que ocorrem, são ocasionadas por corrosão. Nas Figuras 3 a) e b) é possível observar a falha por perda de espessura do fio do arame de tração, devido a corrosão, já na Figura 3 c), a corrosão está localizada em diferentes fios que compõem a armadura.



Figura 3: Corrosão na armadura de tração; (a) e (b) Fios da armadura de tração corroídos e (c) Corrosão local em vários fios que compõem a armadura de tração.

Fonte: Adaptado de (ANDERS, 2014).

De acordo com (ANDERS, 2014), a principal causa de corrosão é a exposição do aço à água do mar, devido a danos causados na bainha externa, o que possibilita que a água do mar entre em contato com a região da armadura de tração. Tal dano ocorre normalmente durante o transporte e instalação do duto flexível, e este problema aparece com bastante frequência nas estatísticas.

Além do rompimento na bainha externa, os dutos flexíveis estão sujeitos à permeação de gases através da barreira de pressão polimérica, sendo este um dos desafios dos campos do pré-sal *offshore* brasileiro, uma vez que os fluidos produzidos contêm elevados níveis de H_2S e CO_2 (SIMPSON; LIMA, 2020; DOS SANTOS *et al.*, 2011).

A presença de gases como o CO_2 , juntamente com a salmoura oriunda do dano causado na bainha externa, cria um ambiente propício para a corrosão do aço ao carbono, que constitui os arames de tração dos dutos flexíveis. Tais condições somadas ao estado de tensões que as armaduras estão submetidas, podem vir a ocasionar na corrosão sob tensão. Como citado na introdução deste trabalho, tal situação já foi relatada em um relatório da Agência Nacional do Petróleo (ANP) que data de novembro de 2017, onde um duto flexível rompeu prematuramente após 2 anos de operação, sendo que o fabricante alegava uma vida útil de cerca de 20 anos.

Focado no problema causado pelos altos níveis de CO_2 nesses *risers*, descreve-se a seguir o problema da corrosão ocasionada pelo CO_2 .

3.2. Corrosão pelo CO_2

Um dos problemas enfrentados pela indústria petrolífera é a ocorrência de gases corrosivos, como o CO_2 e o H_2S . Os reservatórios do pré-sal possuem teores variados de CO_2 , em um mesmo reservatório é possível encontrar diferentes concentrações, lateral ou verticalmente. Na jazida de Lula, por exemplo, os teores de CO_2 no gás produzido variam de 8 e 25%. Já na jazida Iracema, que pertence ao Campo de Lula, o teor de CO_2 no gás é inferior a 1% (ANP, 2021).

Além da presença geológica do campo, o CO_2 pode ser injetado como método de recuperação avançado, com o intuito de otimizar a produção de petróleo e gás em poços maduros, uma vez que em pressões e temperaturas superiores ou iguais ao ponto crítico, Figura 4, este se torna um fluido supercrítico, ou seja, as fases líquida e gasosa são indistinguíveis, o fluido se expande de forma semelhante a um gás, mas suas moléculas permanecem agrupadas como em um líquido. O CO_2 no estado supercrítico desenvolve uma miscibilidade (capacidade de se misturar homogeneamente) com o petróleo bruto e melhora a recuperação do óleo devido à redução da tensão interfacial entre o CO_2 e o óleo. Mesmo com a injeção de CO_2 não miscível, para a indústria petrolífera tal técnica é economicamente viável devido à redução da viscosidade e a expansão do óleo

(FERREIRA *et al.*, 2016; ANSARIZADEH *et al.*, 2015; BROWN, *et al.*, 2016; TALEBIAN *et al.*, 2014).

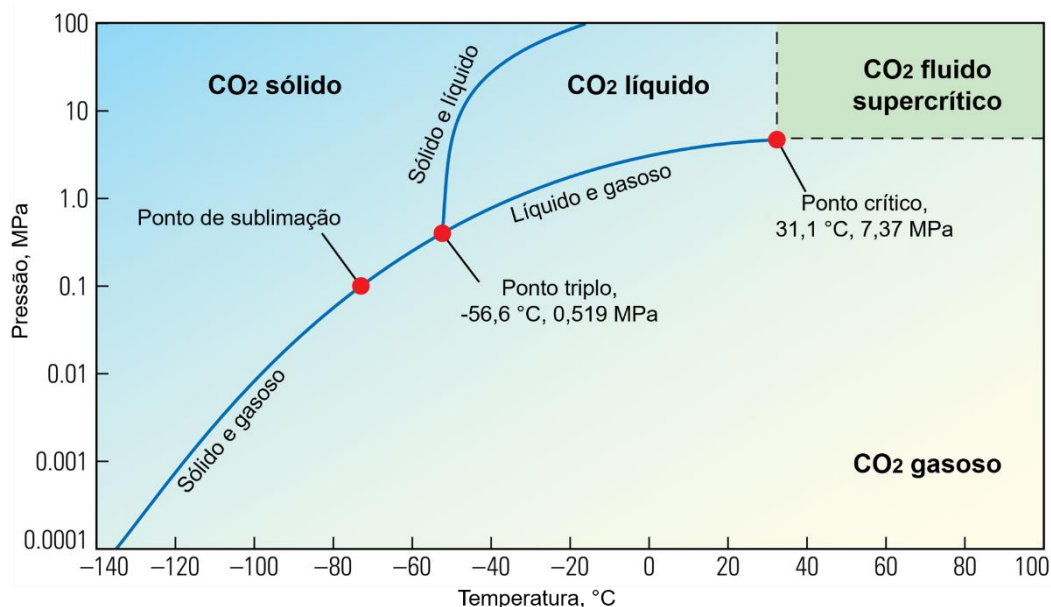


Figura 4: Fases do Dióxido de Carbono em função da temperatura e pressão.

Fonte: Adaptado de (ANSARIZADEH *et al.*, 2015).

Quando o CO₂ é dissolvido em meio aquoso juntamente com a presença de altas concentrações de sais, existe um grande desafio para a seleção dos materiais metálicos que devem ser instalados no poço para preservar a integridade dos equipamentos e o desempenho pretendido, uma vez que o material utilizado pode sofrer um processo corrosivo, comprometendo assim suas propriedades mecânicas (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2019).

A corrosão associada ao CO₂ é frequente na indústria de petróleo, de modo que se não mitigada, pode levar a falhas em tubulações e equipamentos, ocasionando perdas econômicas e desastres ambientais. Com a produção de poços cada vez mais profundos, com elevadas pressões, altas concentrações de CO₂ e altas temperaturas, o entendimento do processo corrosivo torna-se cada vez mais importante (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2019).

Devido à solubilidade do gás carbônico na água e na salmoura, o aço carbono pode sofrer a chamada “*sweet corrosion*”. Esse é o tipo de corrosão mais comumente encontrada em tubulações de transporte de hidrocarbonetos (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019). Com base nos estudos de

(BAI, 2016), a *sweet corrosion* ocorre em sistemas que contêm majoritariamente CO₂, com baixas concentrações de H₂S, presente em pressões parciais inferiores a aproximadamente 0,0034 bar (0,05 psi).

Para Kermani e colaboradores (KERMANI; MORSHED, 2003), entre as falhas de corrosão, a maioria está relacionada à corrosão por CO₂, representando cerca de 25% de todos os incidentes de segurança, gerando aumento de 8,5% nas despesas de capital, uma perda/diferimento de 5% da produção e um aumento de 11,5% dos custos de elevação. Essa grande proporção de falhas pela corrosão por CO₂ se deve, em grande parte, ao fato desse processo ser afetado de forma direta por diversos parâmetros como a pressão de operação, pressão parcial de CO₂, pH do meio, regime de fluxo e a inclinação do tubo (ABD; NAJI; HASHIM, 2019).

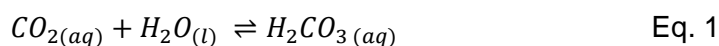
ABD e colaboradores (ABD; NAJI; HASHIM, 2019) utilizaram o programa Aspen HYSYS V8.8, que é um simulador de processos químicos, aplicando o modelo empírico NORSOK M-506, para prever a taxa de corrosão pelo CO₂ em um sistema de dutos de coleta de gás natural. Os autores citam que o *software* dispõe de diferentes pacotes de fluidos com suas propriedades termodinâmicas, de modo que neste trabalho, os autores utilizaram o pacote de gás ácido, que é o mais recomendado para hidrocarbonetos devido à sua maior base de dados de parâmetros de interações binárias. Os parâmetros utilizados para a simulação foram temperatura, pressão de operação, pH da solução, pressão parcial de CO₂, fugacidade e tensão de cisalhamento da parede da tubulação. Foi observado que abaixo de 40 °C, o processo corrosivo aumenta acentuadamente, enquanto acima desta temperatura, ocorre uma redução da taxa de corrosão devido à formação de um filme de FeCO₃ mais compacto e denso. Por sua vez, os autores não citam se a razão (V/A) foi considerada durante a simulação, e esta é uma variável que influencia fortemente na formação do filme de FeCO₃, consequentemente, na taxa de corrosão.

Mesmo a corrosão por CO₂ do aço carbono venha sendo amplamente estudada nos últimos 30 anos, ainda falta o entendimento sobre esse processo em altas pressões parciais de CO₂ (ABAS *et al.*, 2019).

3.3. Mecanismos de corrosão por CO₂

As armaduras de tração presentes em dutos flexíveis utilizados para a injeção de CO_2 em reservatórios de petróleo, estão sujeitas a corrosão devido à formação do ácido carbônico (H_2CO_3) quando em presença de água. A depender do meio, o produto de corrosão formado pode não apresentar características protetoras, resultando em uma elevada taxa de corrosão neste material (ABAS *et al.*, 2019).

O H_2CO_3 é formado a partir da dissolução do dióxido de carbono em água (Eq. 1). Entretanto, nem todas as moléculas de CO_2 reagem para formar o ácido e sim, uma solução aquosa de dióxido de carbono em equilíbrio com moléculas de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e uma quantidade muito pequena de CO_3^{2-} (ATKINS, 2012; FORERO; NÚÑEZ; BOTT, 2014).



A partir da Figura 5, é possível observar que quando o H_2CO_3 é formado, o pH do meio é reduzido, o que resulta em um aumento na taxa de corrosão em aço carbono.

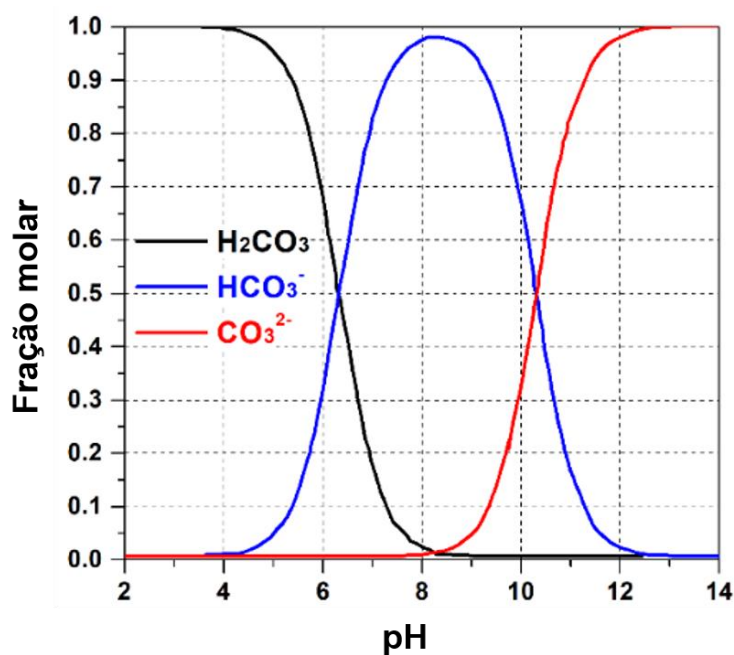
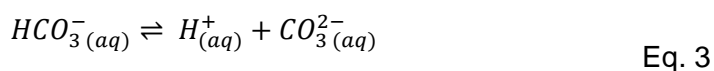
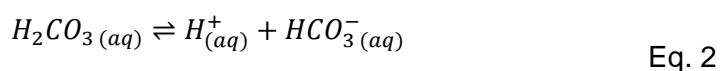


Figura 5: Frações molares do ácido carbônico, íon bicarbonato e íon carbonato, em função do pH.

Fonte: Adaptado de (KIM et al., 2018).

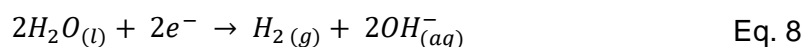
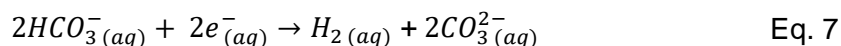
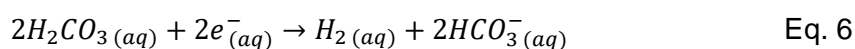
O ácido carbônico sofre duas etapas de ionização, formando os íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). As reações estão apresentadas nas Eq. 2 e 3.



No processo de corrosão do aço pela ação do CO_2 , as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do aço incluem uma reação anódica e quatro reações catódicas. A reação anódica é descrita conforme a Eq. 4 (DE MOTTE et al., 2018).

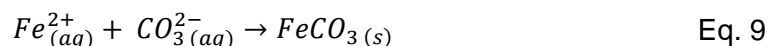


Já as reações catódicas estão descritas conforme as Eq. 5, 6, 7 e 8.



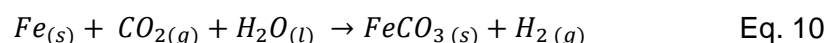
Essas reações eletroquímicas são frequentemente acompanhadas pela formação de um filme na superfície do metal. Isso ocorre quando as

concentrações dos íons $Fe_{(aq)}^{2+}$ e/ou $CO_{3(aq)}^{2-}$ excedem o limite de solubilidade, iniciando a precipitação de carbonato de ferro ($FeCO_{3(s)}$), conforme a Eq. 9 (FORERO; NÚÑEZ; BOTT, 2014).



A formação de $FeCO_3$ pode vir a apresentar características protetoras a depender da natureza e estrutura do produto formado (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019). Tais características dependem da composição química da água do mar, temperatura, pH e pressão parcial do CO_2 . De modo geral, a precipitação de um filme de $FeCO_3$ na superfície do aço, pode reduzir significativamente a taxa de corrosão. Por sua vez, devido à falta de uniformidade do filme, ele pode vir a contribuir para a corrosão localizada (FORERO; NÚÑEZ; BOTT, 2014; OBOT *et al.*, 2020).

A equação genérica para a corrosão do aço carbono na presença de CO_2 e água em ambiente desaerado, é descrita na equação 10.



3.4. Fatores que afetam a corrosão por CO_2

Os fatores que afetam a corrosão pelo CO_2 , podem ser classificadas como fatores metalúrgicos ou ambientais. Os fatores metalúrgicos estão relacionados com a composição química do aço utilizado e sua microestrutura. Já os fatores ambientais, englobam a composição química da solução aquosa à qual o aço está exposto, como é o caso da concentração de oxigênio dissolvido, o pH, temperatura, pressão parcial do CO_2 , velocidade do fluxo e presença de contaminantes (OBOT *et al.*, 2020).

3.4.1. Concentração do oxigênio no sistema

O oxigênio, embora não ocorra naturalmente nas formações geológicas, pode ser introduzido durante operações de injeção de água e inibidores, por meio equipamentos como bombas, válvulas e compressores (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2019).

A formação do filme protetor de FeCO_3 é mais efetiva na ausência de oxigênio, isso porque o FeCO_3 é instável em condições aeróbicas. Na indústria petrolífera, assume-se que os problemas de corrosão ocasionados devido à presença de O_2 ocorram a partir de concentrações da ordem de 50 – 100 ppb. Quando as concentrações de oxigênio são superiores a 40 ppb (partes por bilhão), ocorre a oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}) em íons férricos (Fe^{3+}), fazendo com que os produtos de corrosão formados sejam frágeis, porosos e compostos por FeCO_3 , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2019; OBOT *et al.*, 2020).

Em um ambiente onde o CO_2 e o O_2 coexistem, sob alta temperatura e pressão, o processo corrosivo é mais severo do que em um ambiente apenas com CO_2 , e há ocorrência de corrosão por evolução de hidrogênio e absorção de oxigênio de forma simultânea (LIN *et al.*, 2021).

3.4.2. pH

A corrosão, particularmente a corrosão eletroquímica, possui forte dependência do pH do meio. Em geral, os meios ácidos são mais corrosivos que os meios alcalinos ou neutros (NOGARA; ZARROUK, 2018).

Quando o pH da solução aumenta e as concentrações dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excedem o limite de solubilidade, ocorre então a precipitação do FeCO_3 . Isso ocorre porque o aumento do pH leva a redução da solubilidade do carbonato, resultando no aumento da sua taxa de precipitação, de modo que, em um pH elevado, a nucleação e o crescimento dos grãos de FeCO_3 governam a taxa de corrosão do aço carbono em ambientes com presença de CO_2 (ABD; NAJI; HASHIM, 2019; CAMPOS *et al.*, 2019; DUGSTAD, 2006).

Um valor mínimo de pH entre 4,2 e 6,0 é necessário para estabilizar o filme de FeCO_3 , porém essa análise não pode ser restrita ao valor de pH, uma vez que outro parâmetros, como vazão, temperatura, presença de gases corrosivos como H_2S e O_2 , influenciam nas características desse filme (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2019).

3.4.3. Temperatura

Como a temperatura é um dos fatores que mais afetam a corrosão por CO_2 seria esperado que a taxa de corrosão aumentasse com a temperatura. No entanto, isso só ocorre em um meio com o pH baixo, quando não ocorre a precipitação de FeCO_3 . Outros produtos de corrosão também podem se formar na presença de cloretos, sulfatos, oxigênio etc. A temperatura possui relação inversamente proporcional com a solubilidade do CO_2 em água, ou seja, o aumento da temperatura reduz a solubilidade do CO_2 , afetando assim o pH do meio. O aumento da temperatura potencializa a cinética das reações na superfície do aço, influenciando nas propriedades do produto de corrosão, como densidade, porosidade e a permeabilidade (FERREIRA et al., 2016; NEŠIĆ, 2007).

A formação do produto de corrosão, comumente o FeCO_3 , é difícil em temperaturas abaixo de 20 °C. Já para temperaturas entre 20 e 40 °C, as camadas formadas não são aderentes e podem ser facilmente removidas. As camadas formadas entre 40 e 60 °C não apresentam características protetoras. Já as formadas entre 60 e 150 °C são duras, aderentes e protetoras (PAPAVINASAM, 2014). Segundo (BARKER et al., 2018), isso ocorre porque em temperatura elevadas, o FeCO_3 nucleia rapidamente e existe uma baixa supersaturação, o que resulta na formação de um filme fino, denso e cristalino. Já para temperaturas abaixo de 40 °C, a taxa de precipitação é baixa e a supersaturação relativa torna-se alta, o que resulta na formação de um filme poroso, com baixa aderência e cristalinidade, e que não possui a proteção observada em temperatura mais altas.

Em temperaturas inferiores a 30 °C, a precipitação do FeCO_3 é lenta, podendo manter as concentrações de Fe^{2+} e CO_3^{2-} suficientemente altas para fornecer uma taxa de saturação (SR) de carbonato de ferro maior que 1, conforme a Eq. 11 (CAMPOS et al., 2019).

$$SR = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde a_i é a atividade química das espécies e K_{sp} é o produto de solubilidade do FeCO_3 .

3.4.4. Pressão parcial do CO_2 ($p\text{CO}_2$)

A taxa de corrosão do aço carbono aumenta proporcionalmente com o aumento da pressão parcial de CO_2 . Isso ocorre porque a concentração de H_2CO_3 aumenta à medida que a pressão parcial de CO_2 aumenta, o que acelera as reações catódicas, elevando a taxa de corrosão. Além disso, a pressão parcial de CO_2 afeta as propriedades de proteção e componentes da camada de corrosão, alterando assim o pH do sistema (BAI *et al.*, 2018).

Sob condições onde o pH do sistema seja maior que 6 e em temperaturas que favoreçam a formação da camada de FeCO_3 , o aumento da pressão parcial do CO_2 favorece a ionização do ácido carbônico em HCO_3^- e CO_3^{2-} , o que promove a formação e precipitação do FeCO_3 com características protetoras na superfície do aço, reduzindo assim a taxa de corrosão (OBOT *et al.*, 2020).

3.4.5. Fluxo

Segundo (GAO *et al.*, 2008), em baixas velocidades de fluxo (o autor realizou experimentos com velocidade de fluxo $\leq 1 \text{ m.s}^{-1}$), o produto de corrosão é capaz de fornecer proteção ao tubo, por sua vez, em altas velocidades, essa proteção não ocorre, pois o produto de corrosão não é capaz de aderir à parede do tubo e a corrosão por CO_2 ocorre de forma uniforme sobre a superfície da tubulação em temperatura abaixo de 40°C . Além disso, a alta vazão leva a um aumento na taxa geral de corrosão devido ao transporte facilitado de espécies catódicas em direção à superfície do substrato.

A turbulência impede a formação ou remove o depósito protetor de carbonato de ferro. Além disso, fluxos de alta turbulência, com velocidade superior a 7 m.s^{-1} , expõem a superfície da tubulação a erosão (BAI, 2016; ABD; NAJI; HASHIM, 2019).

3.4.6. Presença de Ca^{2+}

Além do filme de FeCO_3 , também pode ser encontrado um depósito de carbonato de cálcio (CaCO_3), uma vez que íons de cálcio (Ca^{2+}) estão presentes na salmoura de formação ou na água do mar injetada (RIZZO *et al.*, 2020).

Segundo Tavares (TAVARES *et al.*, 2015) não existe um consenso sobre a influência do íon Ca^{2+} nas taxas de corrosão, porém a precipitação do CaCO_3 causa um aumento no pH da solução o que pode retardar a precipitação de incrustação de FeCO_3 .

A precipitação dos carbonatos de ferro e cálcio são fortemente dependentes do grau da saturação, de modo que a precipitação ocorre quando o grau de saturação for maior do que 1. Além disso, o grau saturação (Eq. 12 e 14) depende da concentração de íons, pH e temperatura, onde $K_{SP\text{FeCO}_3}$ e $K_{SP\text{CaCO}_3}$ são os produtos de solubilidade do FeCO_3 e CaCO_3 , respectivamente (Eq.13 e 15), T é a temperatura (em Kelvin) e I a força iônica (mol/L) (Eq. 16) (RIZZO *et al.*, 2020).

$$S_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{SP\text{FeCO}_3}} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\begin{aligned} \log K_{SP\text{FeCO}_3} = & -59.3498 - 0.041377T - \frac{2.1963}{T} + 24.5724\log T \\ & + 2.518I^{0.5} - 0.657I \end{aligned} \quad \text{Eq. 13}$$

$$S_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{SP\text{CaCO}_3}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\log K_{SP\text{FeCO}_3} = -1228.732 - 0.299444T + \frac{35512.75}{T} + 485.818\log T \quad \text{Eq. 15}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Eq. 16}$$

O FeCO_3 apresenta uma menor solubilidade em comparação com o CaCO_3 , deste modo, o FeCO_3 atinge a saturação antes do que o CaCO_3 , e em

ambos os casos, o aumento da temperatura reduz a solubilidade (MANSOORI et al., 2018).

3.1.1 Nucleação e crescimento de grãos

O processo de transformação de fases pode ser dividido em duas etapas: nucleação e crescimento de grãos. Na nucleação ocorre o surgimento de núcleos muito pequenos da nova fase, os quais são capazes de crescer. Já durante a etapa de crescimento, esses núcleos aumentam de tamanho (CALLISTER, 2018).

Trabalhos como os de (NESIC; LEE; RUZIC, 2002) e (AHMAD et al., 2019) utilizam a modelagem computacional para determinar as variáveis que influenciam no processo de nucleação e crescimento de grãos, como o efeito do pH, da temperatura, pressão parcial de CO_2 , concentração de Fe^{2+} e velocidade de fluxo.

A Figura 6 ilustra a evolução de um filme formado durante o processo corrosivo em um ambiente contendo CO_2 . Segundo (AHMAD et al., 2019), os grãos presentes nas microscopias eletrônicas de varredura, foram obtidos em água saturada com CO_2 a 80 °C e pH de 6.8.

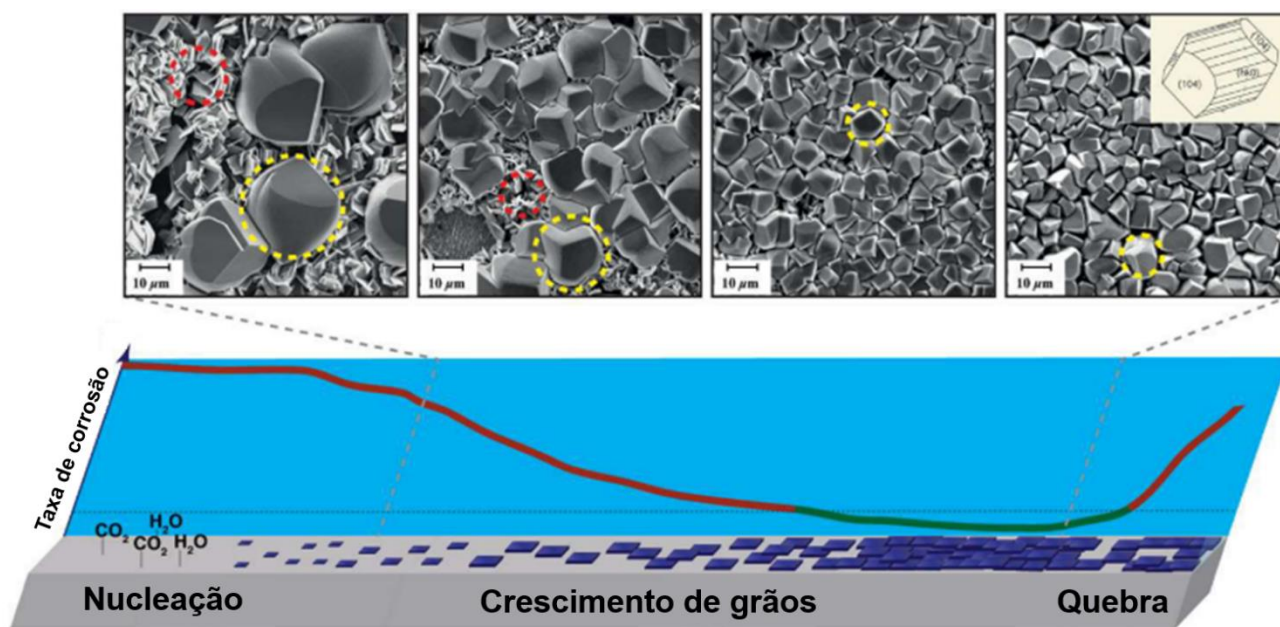


Figura 6: Evolução de um filme de produto de corrosão em ambiente contendo CO_2 .

Fonte: Adaptado de (AHMAD et al., 2019).

A nucleação e o crescimento de cristais de FeCO_3 são etapas fundamentais para formar os filmes de produtos de corrosão de CO_2 (GAO; PANG; GAO, 2011). Na Figura 6 é possível observar que a taxa de corrosão durante a nucleação é alta, reduzindo após o crescimento dos grãos, momento em que o filme apresenta uma maior estabilidade.

A nucleação que ocorre em solução ou acima da superfície do aço, é o primeiro passo para a formação do cristal de FeCO_3 . O crescimento de cristal é o procedimento sucessivo que é precipitado a partir de íons ferrosos e carbonato na superfície dos grãos de cristal (GAO; PANG; GAO, 2011).

Segundo (FERREIRA *et al.*, 2016), o processo de precipitação do FeCO_3 envolve inicialmente a nucleação heterogênea na superfície, sequenciado por uma nucleação homogênea no interior dos poros de origem. Após as nucleações, os grãos crescem e formam na superfície uma camada cristalina que pode ser protetora, reduzindo assim a taxa de corrosão.

(AHMAD *et al.*, 2019) observou a presença de duas fases durante o processo de nucleação e crescimento dos grãos. Ele observou a presença de cristalitos de FeCO_3 (destacados por círculos amarelos) que são cilindros microfacetados com geometria trigonal-piramidal, e cristalitos tipo placa (destacados por círculos vermelhos), observados durante os estágios iniciais de crescimento do filme.

3.4.7. Formas mais comuns de corrosão por CO_2

Nesta seção serão abordados os tipos de corrosão: Corrosão Uniforme, Corrosão Localizada, Corrosão Seletiva e Corrosão Sob Tensão.

- *Corrosão Uniforme:* O ataque uniforme é uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre de forma similar ao longo de toda a superfície que está exposta e, frequentemente, gera uma incrustação. Quando um metal é colocado em um eletrólito, algumas regiões são anódicas em relação a outras. No entanto, as regiões anódicas e catódicas se modificam continuamente, fazendo com que o metal seja corroído uniformemente. Essa é provavelmente a forma mais comum

de corrosão, e a menos questionada, uma vez que pode ser prevista com facilidade em projetos (ASKELAND, 2014; CALLISTER, 2018).

- *Corrosão Localizada:* Além da corrosão uniforme, outro tipo de corrosão bastante frequente em sistemas petrolíferos é a corrosão localizada (puntiforme e alveolar). Segundo (DISSERTA; QU, 2017), falhas em tubulações são frequentes devido a corrosão localizada. Isso ocorre porque é difícil de prever e detectar tal processo corrosivo.

Para (Gentil, 2017), a corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, que apresentam fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

Na corrosão do tipo puntiforme, pequenas áreas da superfície do metal são corroídas levando a formação de pites, enquanto que a maior parte da superfície metálica permanece intacta (ZAKI AHMAD, 2006). Neste tipo de corrosão ocorre a redução da resistência mecânica do material. Além disso, as repetidas tensões aplicadas podem ocasionar rachaduras a partir dos pites, trazendo alto risco para a produção de petróleo e gás (YAN *et al.*, 2019) (FELLETT; NYBORG, 2018).

Segundo (ASKARI; ALIOFKHAZRAEI; AFROUKHTEH, 2019), a corrosão por pites devido à presença de CO₂ ocorre principalmente a uma baixa velocidade de fluxo dentro da tubulação, de modo que o aumento da pressão parcial e temperatura, acentuam a susceptibilidade da tubulação a este tipo de corrosão.

- *Corrosão Seletiva:* Segundo (RODRÍGUEZ RIPOLL; TRAUSMUTH; BADISCH, 2019) e (WEI *et al.*, 2019), no aço ferrítico-perlítico, o processo corrosivo tem início na ferrita proeutóide e eutetóide, que dissolve-se preferencialmente, uma vez que essa fase atua como anodo, deixando as lamelas de Fe₃C intactas na superfície do aço, de modo que essa fase atua como catodo. Esse processo resulta no aumento dos íons Fe²⁺ entre as lamelas de cementita, levando à precipitação de uma camada de FeCO₃ entre essas lamelas.

- *Corrosão Sob Tensão:* Segundo RAMANATHAN (1997), a corrosão sob tensão ocorre devido a efeitos combinados entre corrosão e tensão estática, sendo uma das formas mais perigosas de corrosão, uma vez que pode ocorrer sem indicações macroscópicas. Na Figura 7 é possível observar uma trinca devido à corrosão sob tensão em um arame de tração utilizado em dutos flexíveis para injeção de gás.

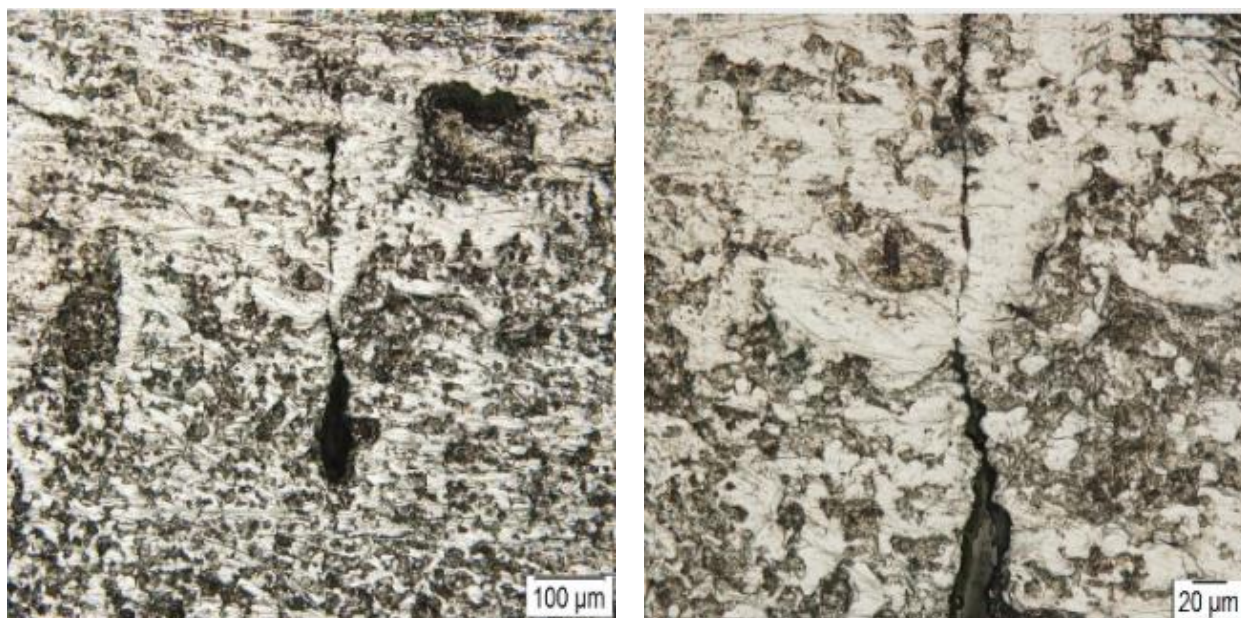


Figura 7: Trincamento devido à corrosão sob tensão em arames de tração.

Fonte: Imagem disponibilizada pelo LAH₂S – INT.

Aços que geralmente estão sujeitos a corrosão sob tensão e seus ambientes corrosivos, segundo RAMANATHAN (1997) e RENPU (2016) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Materiais e meios corrosivos que são susceptíveis a corrosão sob tensão.

Material	Meios
Aço de alta resistência	Presença de hidrogênio e ambiente úmido com $CO_2 + CO + H_2O$ ou $CO_2 + HCO_3^- + H_2O$.
Aço inoxidável	Soluções de $MgCl_2$, $BaCl_2$, $NaCl.H_2O_2$, H_2S , $NaOH.H_2S$, $NaOH.H_2S$ e água do mar.
Aços comuns	Soluções de $NaOH$, $NaOH.Na_2SiO_2$, HCN , ácidos mistos de H_2SO_4 e HNO_3 , nitrato de sódio e água do mar.

Fonte: Adaptado de RAMANATHAN (1997) e RENPU (2016).

A corrosão sob tensão está associada com a dissolução localizada do metal, de modo que se inicia como pites e em seguida transforma-se em trincas. Em alguns materiais como aços de baixo carbono, alguns aços inoxidáveis

austeníticos e algumas ligas de alumínio, este tipo de corrosão tem sua velocidade aumentada pela aplicação de correntes anódicas, enquanto a utilização de correntes catódicas pode vir a inibir ou estancar a propagação de trincas (RAMANATHAN, 1997).

Geralmente, as trincas ocorrem ao longo de uma estreita faixa, de modo que a maioria das áreas expostas permanecem inativas. O avanço da ponta da trinca faz com que partes que anteriormente eram ativas, tornem-se inativas. Essa modificação do comportamento eletroquímico ativo para passivo, só pode ser atingida quando ocorre a formação de uma película sobre os lados da trinca. Desta forma, um processo controlado por dissolução pode ser observado (RAMANATHAN, 1997).

3.4.8. Produtos de corrosão por CO₂

Segundo (BAI, 2016), o carbonato de ferro, o óxido de ferro e a magnetita são os principais produtos de corrosão formados no processo de corrosão por CO₂, e condições como altas temperaturas, aumento do pH e falta de turbulência favorecem a formação e, mantem a integridade do filme protetor formado. O autor não cita se os óxidos foram formados em ambiente aerado ou desaerado, o que nos leva a acreditar que a seus estudos devam ser feitos em ambiente com oxigênio.

O carbonato de ferro é o produto de corrosão comumente observado em meio aquoso com cloreto de sódio (NaCl), saturado com CO₂ (RIZZO *et al.*, 2020). O FeCO₃ pode se desenvolver como uma estrutura cristalina em pH e temperatura mais elevadas, ou como uma estrutura amorfa, em temperaturas mais baixas, o que dificulta a formação de um filme protetor (TALEB *et al.*, 2017).

Os parâmetros termodinamicamente independentes que governam a precipitação do FeCO₃ são a fugacidade do CO₂ e as atividades dos íons CO₃²⁻ e Fe²⁺. No equilíbrio, as atividades dos íons Fe²⁺ e CO₃²⁻ são dados pelo produto de solubilidade, K_{ps}, de FeCO₃, conforme definido pela Eq. 17:

$$a_{Fe^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = K_{ps} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde $a_{Fe^{2+}}$ é a atividade do íon Fe^{2+} e $a_{CO_3^{2-}}$ é a atividade do íon carbonato (BERNTSEN; SEIERSTEN; HEMMINGSEN, 2013).

O filme de $FeCO_3$ pode auxiliar na mitigação da corrosão, no entanto, acredita-se que a formação e a subsequente quebra local do filme, seja por efeitos mecânicos ou químicos, ou a não uniformidade da camada, torna esse filme um precursor para a corrosão localizada (BARKER *et al.*, 2018). Além disso, altas concentrações de sais favorecem a formação de um filme poroso o que aumenta a corrosão e a possibilidade de ataque localizado (ELGADDAFI; AHMED; SHAH, 2021).

Segundo (SHAMSA *et al.*, 2019), o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) pode coexistir com o $FeCO_3$ em produtos de deposição típicos de dutos na indústria de petróleo e gás. Isso acontece porque a calcita ($CaCO_3$) e a siderita ($FeCO_3$) possuem a mesma estrutura cristalina, e os íons Ca^{2+} podem substituir os íons Fe^{2+} na estrutura do $FeCO_3$ (RIZZO *et al.*, 2020).

(XIANG *et al.*, 2013) expôs um aço X70 a um ambiente aerado de vapor d'água saturado com CO_2 , com pressão 10 Mpa, durante 5 dias e, observou que em temperaturas inferiores a $40^\circ C$, são formados filmes não protetores muito frágeis e altamente permeáveis, compostos principalmente de Fe_3C e uma pequena parcela de $FeCO_3$.

A estrutura formada pelo carbeto de ferro + carbonato de ferro ($Fe_3C + FeCO_3$) desempenha um importante papel para a formação e estabilidade mecânica do produto de corrosão. Isso porque se o aço carbono possuir teor de carbono suficiente para formar uma camada uniforme de cementita porosa, esta pode fornecer uma estrutura integrada para ancorar e melhorar a adesão do filme de carbonato (FIORAVANTE *et al.*, 2019).

Apoiando-se nos estudos de (KERMANI; MORSHED, 2003), o filme de $Fe_3C + FeCO_3$ pode ser protetor ou não, a depender do lugar que ele precipita. Se o filme de Fe_3C ficar em contato direto com o metal, o filme formado não será protetor, mesmo com a posterior deposição da camada de $Fe_3C + FeCO_3$. Por sua vez, se a camada de $Fe_3C + FeCO_3$ ficar em contato direto com o metal, essa camada será protetora e o Fe_3C pode servir para o ancoramento do filme,

reduzindo a taxa de corrosão. Tal processo é ilustrado de uma forma simplificada na Figura 8.

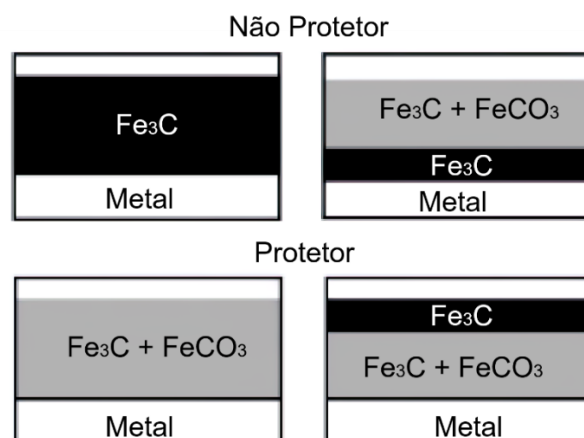


Figura 8: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetora e não protetora.

Fonte: (KERMANI; MORSHED, 2003).

É importante ressaltar que o Fe_3C não é um produto de corrosão e sim um constituinte do aço original no estado não oxidado que se acumula na superfície conforme a corrosão do ferro prossegue (MORA-MENDOZA; TURGOOSE, 2002).

Em seu trabalho, (LOPES, 2017) utilizou uma ilustração (Figura 9) para representar a formação de uma dupla camada durante o processo corrosivo em ambiente contendo CO_2 . A camada interna é formada devido a dissolução preferencial de ferrita, seguido pela formação de um filme de FeCO_3 no entorno do esqueleto da Fe_3C . Por fim, ocorre a formação de uma camada externa mais compacta, decorrente da precipitação do FeCO_3 devida à elevada concentração de íons Fe^{2+} no meio corrosivo.

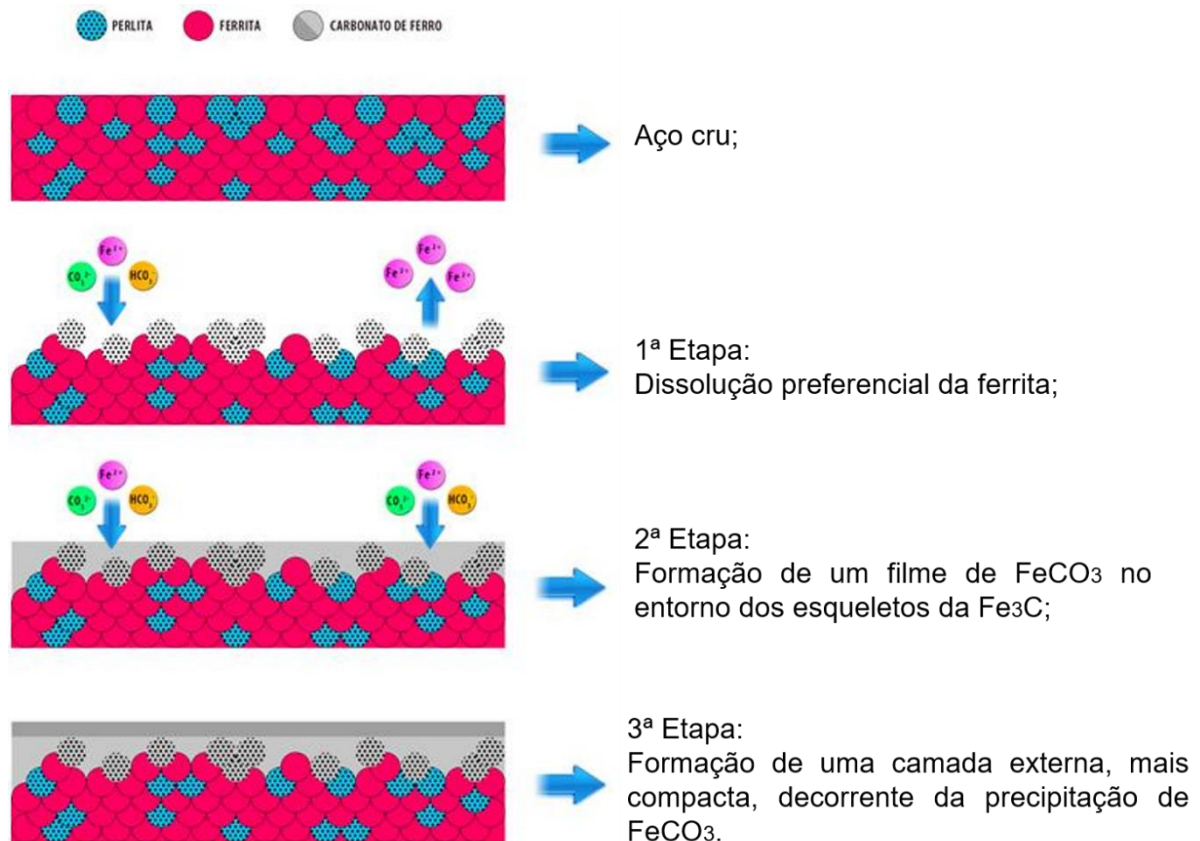


Figura 9: Mecanismo para a formação dos filmes de produto de corrosão sobre a superfície de aços.

Fonte: (LOPES, 2017).

3.4.9. Relação entre volume e área de exposição

Um fator muito importante que influencia o processo corrosivo é a relação entre o volume e a área de exposição do aço ao meio corrosivo (relação V/A). Esta relação tem um impacto significativo no tempo necessário para obter a supersaturação do íon Fe^{2+} na solução, isso porque testes realizados com baixa relação V/A, requerem um menor tempo para que ocorra a supersaturação do íon Fe^{2+} , e precipitação do FeCO_3 (ROGOWSKA *et al.*, 2016; KINSELLA; TAN; BAILEY, 1998).

Uma relação V/A típica varia de 0,02 a 0,06 mL/cm², correspondendo a uma película de eletrólito de 10 a 100 μm na superfície do aço (SANTOS *et al.*, 2017; KITTEL *et al.*, 2013; GROSJEAN *et al.*, 2016).

Durante o processo corrosivo no anular do duto flexível, as reações químicas dominantes são dissoluções e dissociações de gases ácidos, redução

de prótons e/ou outros componentes ácidos, oxidação do ferro e precipitação de sais de ferro, conforme descrito no tópico 3.3 (KITTEL *et al.*, 2013).

Para (RUBIN; GUDME, [s.d.]), o espaço anular de um duto flexível é um local benéfico em relação à corrosividade, uma vez que em seus estudos, foram detectadas baixas taxas de corrosão, para tempos de exposição muito curtos em comparação com a vida útil de um duto flexível. Deste modo, o autor ressalta a importância da realização de testes prolongados, para uma melhor avaliação da influência desse parâmetro no estudo da corrosão.

3.4.10. Técnica gravimétrica

A técnica gravimétrica (perda de massa) é frequentemente utilizada para medir a taxa média de corrosão, sendo o método de perda de massa o mais empregado (CUI *et al.*, 2019). Segundo (DEMONER, 2017), o uso da técnica de Perda de Massa é amplamente utilizado para monitorar e avaliar a taxa de corrosão em sistemas de produção petrolífero para aços não revestidos.

Com base em (CARLOS *et al.*, 2021), esse ensaio é utilizado para aferir a perda de massa de um material metálico, após ser exposto em uma solução corrosiva por um determinado período de tempo. Após a limpeza da amostra, é necessário que a mesma seja pesada em uma balança com precisão analítica e suas dimensões medidas utilizando um paquímetro, pois tais medidas são utilizadas para o cálculo da área exposta. Após a imersão, a amostra deve ser novamente pesada, para assim ser possível determinar a perda de massa do material, fazendo a subtração entre a massa original e a massa obtida após o ensaio.

A perda de massa devido à corrosão por imersão é descrita pela norma (ASTM G31 – 72, 2004), desde que seja assumida a inexistência de corrosão localizada ou interna. O cálculo da taxa de corrosão é feito a partir da Eq. 18.

$$T_c = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde:

T_c = Taxa de corrosão (mm/ano - milímetros por ano);

K = Constante (mm/ano = 8.76×10^4);

W = Perda de massa ($W_{inicial} - W_{final}$) (g);

A = Área de exposição (cm^2);

T = Tempo de exposição (horas);

D = Densidade (g/cm^3).

3.4.11. Nanoindentação

Durante um teste de nanoindentação típico, a força e o deslocamento são registrados à medida que a ponta do indentador é pressionada na superfície do material de teste. Como resposta, é obtida a curva de deslocamento de carga e descarga (frequentemente chamada de curva P-h), como mostrado na Figura 10 (PAGE; HAINSWORTH, 1993)(SCHUH, 2006).

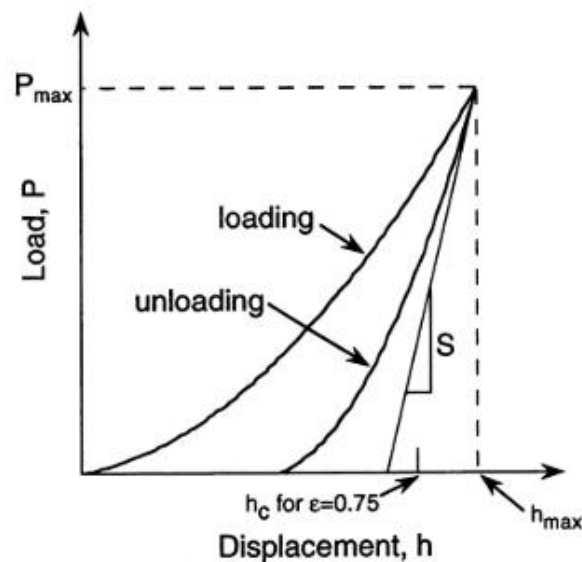


Figura 10: Curva típicas de deslocamento de carga de indentação que definem as principais grandezas experimentais.

Fonte: (PHARR, 1998).

Os parâmetros S , P_{max} , h_{max} e h_c estão relacionados a rigidez de contato, carga do pico, deslocamento da carga de pico e a impressão de dureza conforme a forma do penetrador a uma certa profundidade de contato respectivamente.

Taleb e colaboradores (TALEB *et al.*, 2017), utilizaram a técnica de nanoindentação para calcular a dureza e o módulo de Young dos filmes de FeCO_3 , onde foi utilizado um indentador de diamante Berkovich. Os ensaios foram feitos em um meio a uma temperatura de 60 °C, com pressão parcial de CO_2 de 0,8 bar, força iônica igual a 0,82 mol, obtendo filmes com espessuras que variam de 4 a 20 μm . Por questões estatísticas e de confiabilidade, foram feitas 60 curvas de carga/descarga e encontrado o valor médio. Todos os experimentos foram realizados com carga e descarga constante e igual a 0,2 mN.s^{-1} e carga máxima de 1 mN. O tempo de espera de carga máxima foi de 20s, e a correção da deriva térmica foi fixada em 60s, com período de espera em 80% do descarregamento. As curvas de descarga foram usadas para derivar os valores de dureza e módulo por técnica analítica desenvolvida por Oliver e Pharr.

3.1.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração usual emprega uma amostra pulverizada ou policristalina composta por diversas partículas finas e orientadas aleatoriamente, as quais são expostas a uma radiação X monocromática. Cada grão é um cristal, e a existência de diversos cristais com orientações aleatórias asseguram que algumas partículas estarão adequadamente direcionadas de maneira tal que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para que ocorra a difração. Os raios X são difratados de modo que satisfaçam à Lei de Bragg (Eq. 19).

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{Eq. 19}$$

em que o ângulo θ corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é o comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos que provocam o reforço construtivo do feixe (CALLISTER, 2018; ASKELAND, 2014).

(WU *et al.*, 2004) realizou seus estudos utilizando um meio corrosivo composto por uma solução de água deionizada e íons com concentração 15 g/L de CaCl_2 e 1,1 g/L de NaHCO_3 , e um outro meio com petróleo bruto do campo

petrolífero de Shengli. O ensaio de corrosão foi realizado sob condição de fluxo turbulento por 72 h a 80 °C com pressão parcial de dióxido de carbono de 0,5 MPa. A velocidade do fluxo foi de 1 m/s. O aparelho de teste de corrosão foi uma autoclave rotativa de 34,44 MPa da Cortest (EUA).

O exame de DRX (Figura 11a) do filme de superfície revelou que a fase principal no filme de superfície era um carbonato complexo. Não houve evidências para indicar a existência de carbonato de cálcio puro no filme, embora a solução corrosiva fosse rica em cálcio (WU et al., 2004).

(ESMAEELY et al., 2014) fez seu trabalho utilizando uma célula de vidro com 2 L de eletrólito a 1% de NaCl em peso, a temperatura de 80 °C, pH de 6.6, e purga contínua de CO₂. Os pesquisadores observam por DRX a presença de FeCO₃, CaCO₃ e um carbonato complexo Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂ (Figura 11b).

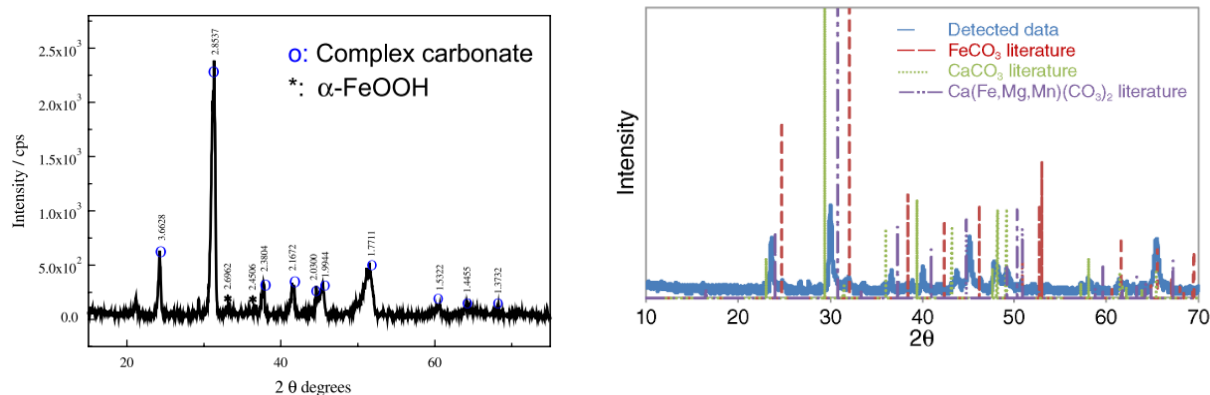


Figura 11: Espectros de DRX de filmes formados sobre a superfície de amostras corroídas em ambiente contendo CO₂. a) (WU et al., 2004); b) (ESMAEELY et al., 2014)

3.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura, a fonte de excitação é constituída por um feixe de elétrons. Estes são obtidos a partir de um filamento de tungstênio (2400 a 2600 °C) por meio da aplicação de alta voltagem. O feixe de elétrons é então acelerado, guiado e controlado através de bobinas, lentes e diafragmas. A

aceleração do feixe de elétrons depende da tensão aplicada. O alvo excitado emite diferentes espectros. Tais espectros são oriundos do volume de interação partícula-material, cuja dimensão depende da intensidade e do diâmetro do feixe de elétrons incidentes, bem como da composição química do material irradiado (GEMELLI, 2001).

(GAO; PANG; GAO, 2011) realizou seu trabalho em uma solução eletrolítica similar a água do mar de Bohai na China, a uma pressão parcial de CO_2 de 10 bar, temperaturas de 75 e 90 °C e pH do meio de 6.5. A partir dos resultados obtidos pelo MEV, foi possível observar a formação de uma dupla camada (Figura 12a), de modo que os grãos que constituem a camada interna são maiores, quando comparado aos grãos que formam a camada externa, como pode ser visto na Figura 12b.

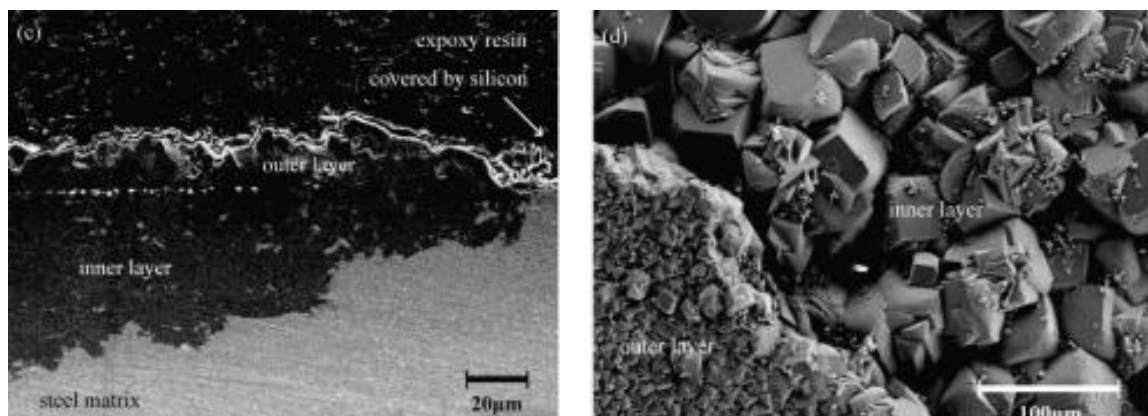


Figura 12: Micrografia eletrônicas de varredura. a) Imagens na seção transversal do corpo de prova; b) Vista superior do corpo de prova.

Fonte: (GAO; PANG; GAO, 2011).

3.1.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica utilizada para caracterização elementar em amostras. Em seu trabalho, (OKONKWO; AHMAD; HOSSEIN, 2019) utilizou a técnica para caracterizar a superfície de um aço X-70 que passou por um teste de deformação lenta e caracterizações eletroquímicas em um ambiente de salmoura de um campo petrolífero e soluções

de NaCl a 3,5%. Como resultado observou a presença de Fe, O e C o que fornece evidência da formação de FeCO_3 .

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

O material estudado foi cedido pelo laboratório LAH₂S do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) nas dimensões de 14 mm de largura e 6 mm de espessura. Na indústria *offshore*, este material é utilizado como arame de tração em dutos flexíveis.

A Tabela 3 apresenta a composição do aço AISI 1080, obtida por meio da técnica de espectroscopia por emissão óptica e via combustão, conforme as normas ASTM A751 e ASTM E1019, respectivamente.

Tabela 3: Composição química em percentual do aço AISI 1080.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Fe
0,78	0,83	0,236	0,05	0,026	0,005	-	0,016	Bal.

4.1.1. Corpos de prova

Aço AISI 1080 foi usinado de duas formas diferentes (Figura 13). Duas amostras foram usinadas nas dimensões de 20 de comprimento, 10 de largura e 5 mm de espessura para o ensaio de perda de massa. Outras duas amostras foram usinadas nas dimensões do arame chato, 14 mm x 6 mm x 30 mm para caracterização dos depósitos de carbonato.

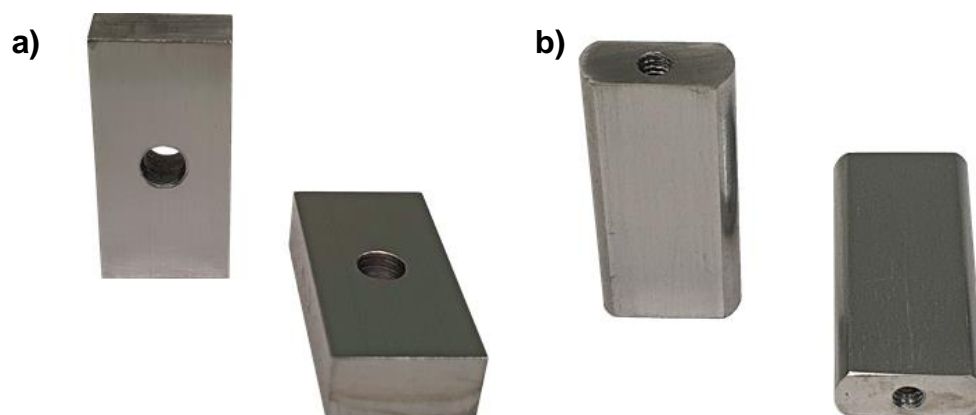


Figura 13: Superfície dos corpos de prova do aço AISI 1080. a) CPs para ensaios gravimétricos; b) CPs para ensaios eletroquímicos e análise da morfologia do produto de corrosão.

Os corpos de prova (CPs) de aço AISI 1080 foram usinados, identificados, lavados com água e detergente, álcool e secos com ar quente. Em seguida, foram lixados com lixas de carbeto de silício (SiC) com granulometria de 220 até 600 mesh, lavados com água e sabão, imersos em acetona e colocados por 10 minutos no ultrassom. Posteriormente, foram secos com ar quente. Para os CPs que foram utilizados no ensaio de perda de massa, os mesmos foram medidos com o paquímetro digital (Absolute - Digimatic) e pesados na balança analítica (NewClassic – Mettler Toledo). Enquanto o sistema estava sendo montado, os corpos de prova ficaram armazenados em um lenço de papel e mantidos no dessecador até o momento de colocá-los na autoclave.

4.1.2. Solução

Para o presente estudo foi utilizado a solução de água do mar sintética conforme a norma ASTM D1141 – 98 (ASTM, 2003), cuja composição química está mostrada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição da solução eletrolítica (g/L)

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
24.533	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101	0.027	0.025	0.003

A solução eletrolítica foi colocada em um vaso de transferência, aquecida até 40 °C, desaerada durante 24 h com borbulhamento de N₂. Na sequência, a solução foi então saturada com CO₂ durante 2 h para que então fosse feita a transferência através da diferença de pressão existente entre o vaso de transferência e a autoclave.

4.2. Metodologia

Os produtos de corrosão por CO₂, em aço AISI 1080, foram caracterizados a partir de testes de corrosão em dois meios corrosivos distintos, utilizando uma solução de água do mar sintética com pressões de CO₂ de 1, 10 e 20 bar, relação V/A de 1 e 20 mL.cm⁻², por um período de 15 e 121 dias de imersão, a uma temperatura de 40°C.

Foram utilizadas as técnicas de perda de massa, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios – X e nanoindentação com o objetivo de avaliar a corrosão, morfologia, composição química e propriedades mecânicas do filme formado.

4.3. Condições de Teste

4.3.1. Influência da Pressão Parcial de CO₂

As condições para a realização dos ensaios, cujo objetivo foi estudar a influência da pressão parcial de CO₂ na formação do produto de corrosão, podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições de teste para o estudo da influência da pressão parcial de CO₂ na formação do produto de corrosão na superfície do aço AISI 1080.

Condições	PCO ₂ (bar)	Tempo (dias)	Relação V/A (mL.cm ⁻²)
1	1	15	1
2	10	15	1
3	20	15	1

4.4. Influência da Relação V/A

O estudo da influência da relação V/A na formação do produto de corrosão, foi realizado conforme as condições de ensaios apresentados na Tabela 6.

A utilização da relação V/A de 1 mL.cm⁻² foi determinada pelas condições experimentais disponíveis.

Tabela 6: Condições de teste para o estudo da influência relação V/A na formação do produto de corrosão na superfície do aço AISI 1080.

Condições	PCO ₂ (bar)	Tempo (dias)	Relação V/A (mL.cm ⁻²)
1	1	121	1
2	1	15	20
3	1	15	1

4.5. Sistema de teste

A autoclave utilizada para os ensaios gravimétricos (Figura 14) é de *Hastelloy*, com capacidade volumétrica para 500 mL.



Figura 14: Autoclave utilizada para os ensaios gravimétricos

A Figura 15 mostra as placas de aço, utilizadas para fazer o confinamento dos CPs. Foram utilizadas 16 placas de aço AISI 1080 com área total de 30 cm^2 , para manter a relação volume/área de 1 mL.cm^{-2} . Para o ensaio realizado com V/A de 20 mL.cm^{-2} , nenhuma placa foi utilizada.

As placas passaram por uma limpeza antes de serem inseridas na autoclave, elas foram lavadas com água e detergente, seguida pela imersão na solução de Clark (1 L de HCl ; 20 g de SbCl_3 ; 50 g de Sn_2Cl_2) para limpeza da superfície. Na sequência, as placas foram novamente lavadas com água e sabão, álcool e secas com ar quente. Foram amarradas com fios de *nylon*, que serviram como um espaçador de modo que uma placa não entrasse em contato com a outra, evitando que pudesse haver passagem de corrente entre as placas e a autoclave durante os ensaios.



Figura 15: Placas utilizadas para o confinamento dos corpos de prova.

As placas utilizadas para o confinamento foram colocadas no interior da autoclave, em seguida foi colocado um suporte de *teflon*, contendo dois corpos de prova para ensaios gravimétricos, como pode ser visto na Figura 16.

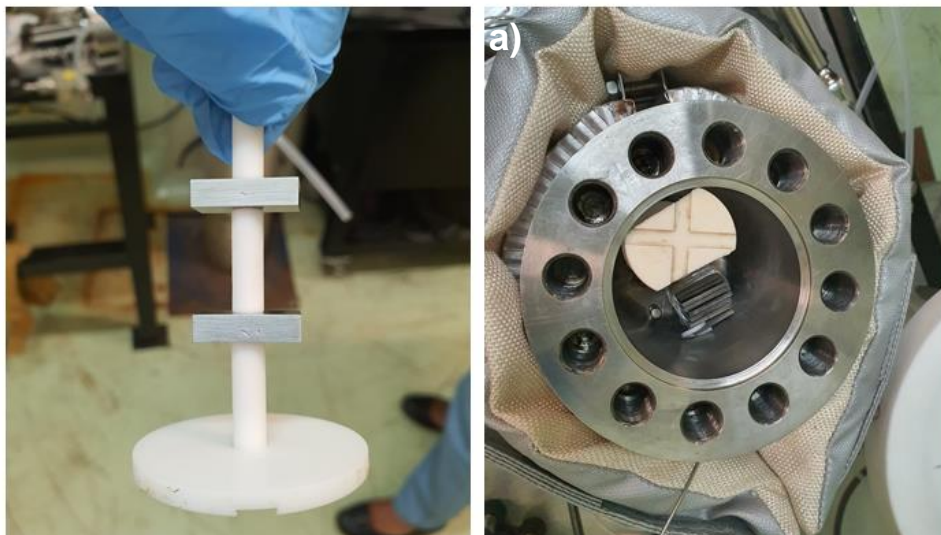


Figura 16: a) Suporte de *teflon* contendo corpos de prova para ensaios gravimétricos; b) Interior da autoclave após introdução dos corpos de prova para perda de massa e as placas para confinamento.

Na tampa da autoclave (Figura 17) foram colocados dois corpos de prova utilizados para realizar a caracterização do produto de corrosão.

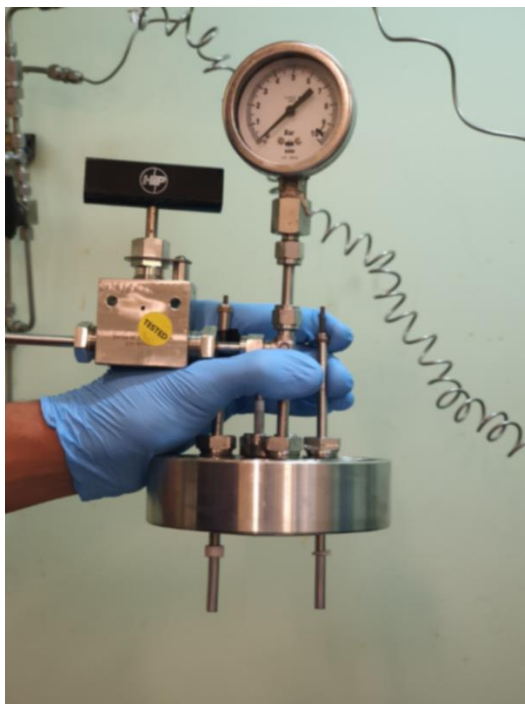


Figura 17: Tampa da autoclave utilizada para os ensaios.

Após o fechamento da autoclave, a solução saturada com CO_2 foi transferida. Inicialmente, 1L de solução foi desaerada com circulação de N_2 por cerca de 11 horas, em seguida, foi saturada com CO_2 por aproximadamente 2 horas. Tal processo foi a 40°C . O vaso de transferência utilizado está sendo apresentado na Figura 18.

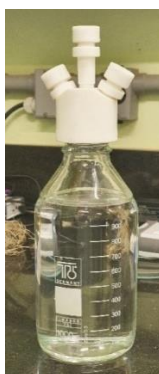


Figura 18: Vaso de transferência com solução saturada com CO_2 .

Para manter a temperatura do sistema a 40 °C, foram utilizadas uma controladora e uma manta térmica. A finalidade da manta térmica é reduzir o gradiente de temperatura em relação a da autoclave e a do meio ambiente. A Figura 19 apresenta a autoclave fechada, com todas as conexões para entrada e saída de gases, juntamente com o controlador de temperatura.



Figura 19: Montagem final para os ensaios gravimétricos.

4.5.1. Metalografia

Para o embutimento foi utilizada a resina da marca Struers. Após o embutimento os CPs foram lixados em uma politriz da marca AROTEC operando a 250 rpm, com fluxo de água contínuo utilizando lixas com granulometria de 220 a 600 mesh. Posteriormente as amostras foram polidas a 250 rpm, um fluido a base de álcool foi utilizado para a lubrificação, seguindo-se com o polimento com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm , todos eles fabricados pela Struers. Os CPs foram lavados, secos com ar quente e levados para o microscópio óptico para observar a eficácia do processo de lixamento e polimento.

Após o lixamento e polimento, os CPs foram atacados com reagente Nital 2% para revelar a microestrutura e evidenciar a ferrita e cementita presentes no aço.

4.1.1.1 Medidas do pH do sistema

A medida do pH da solução de água do mar sintética foi efetuada ao fim do seu preparo, após a solução ser saturada com CO₂ e ao fim do período de confinamento. Todas essas medidas foram feitas a temperatura e pressão atmosférica, com o sistema aberto, utilizando o pHmetro modelo 862 pH *mobile*, fabricado pela Metrohm. O pH da solução inicialmente foi de 8,2, após a saturação com CO₂ foi de 5,3.

4.5.2. Caracterização da Camada de Corrosão

4.5.2.1. Análise de MEV e EDS

Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são utilizados dois CPs, em um deles é possível avaliar a superfície do substrato metálico e no outro se analisa a seção transversal. O CP onde foi feita a análise da seção transversal é inicialmente cortado na transversal, embutido em resina condutora da marca Struers, seguido do lixamento em uma politriz da marca AROTEC com lixas de granulometria de 220 a 600, e posterior polimento com pasta de diamante de 6 µm, 3 µm e 1 µm também fabricada pela Struers.

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Caracterização de Nanotecnologia do INT (CENANO), em um microscópio da marca FEI, modelo Quanta FEG 450, utilizando elétrons secundários (SE) para observar a topografia da superfície, aplicando a voltagem de 20 kV. Também foi realizada a análise por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) nos CPs, com o intuito de verificar os elementos químicos presentes na região selecionada.

4.1.1.2 Análise por DRX

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para identificar os produtos de corrosão e suas fases. Essas análises foram realizadas no

Laboratório de Difração de Raios-X e análises térmicas da PUC-RIO, utilizado um difratômetro da marca Bruker, modelo D8-Discover, com comprimento de onda (Cu- α) 1,54 Å, operando a 40kV e 40mA. Foram utilizados porta amostra de safira, ângulo 2θ com varredura de 20° a 100° a uma taxa de 0,2°/seg e um passo de 2°.

4.1.1.3 Análise por Nanoindentação

As curvas de nanoindentação foram medidas para determinar a dureza e o módulo de elasticidade, usando o método de (OLIVER; PHARR, 1992). As análises foram feitas na Escola Politécnica da USP, de modo que as curvas de carga para profundidade de penetração foram adquiridas utilizando uma ponta Berkovich e uma faixa de carga de 0,8 a 8,0 mN.

5. Resultados e Discussões

5.1. Análises metalográfica do aço estudado

A microestrutura do aço AISI 1080 foi revelada utilizando a solução Nital 2% (2 mL de HNO_3 em 98 mL de etanol). Para obtenção da Figura 20, foi utilizada a microscopia óptica com aumento de 200x.

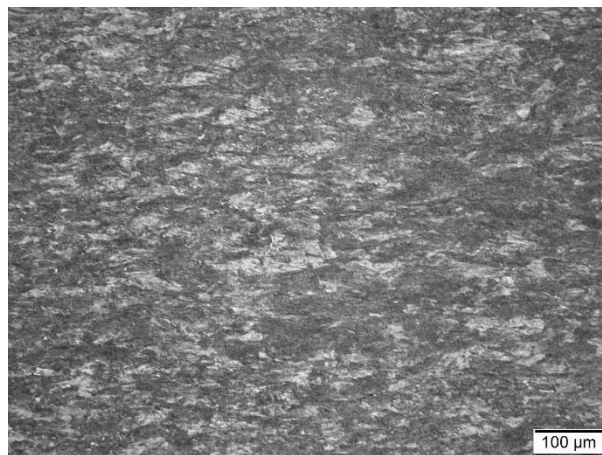


Figura 20: Microestrutura do aço AISI 1080 após ataque com reagente Nital 2%, revelando uma microestrutura ferrítico-perlítico.

Também foi realizado MEV utilizando elétrons secundários para a observação da topografia da microestrutura do aço, conforme as Figuras 21 a) e b).

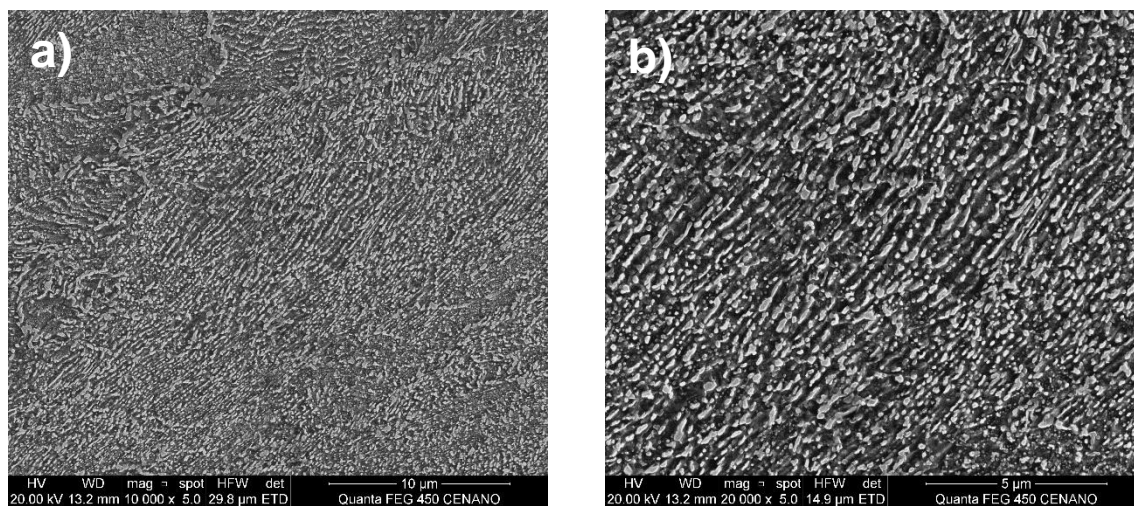


Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do aço AISI 1080, após ataque com reagente Nital 2%. a) Aumento de 10.000x; b) Aumento de 20.000x.

Com base nas micrografias obtidas, Figuras 20 – 21, é possível concluir que se trata de um aço com microestrutura ferrítico-perlítica. Deste modo, espera-se encontrar Fe_3C intacto na superfície do aço, produto da corrosão seletiva das fases do aço, conforme já foi descrito por (RODRÍGUEZ RIPOLL; TRAUSMUTH; BADISCH, 2019) e (WEI et al., 2019) na seção 3.5 desta dissertação.

3.1 Influência da pressão parcial de CO_2

A Tabela 7 mostra os parâmetros utilizados para estudar o efeito da pressão na formação do produto de corrosão. É importante ressaltar que a temperatura foi mantida a $40\text{ }^\circ\text{C}$ e o valor do pH após a saturação com CO_2 de 5,3 para todos os ensaios.

Tabela 7: Parâmetros utilizados para o estudo do efeito da pressão na formação do produto de corrosão do aço AISI 1080 em ambiente confinado contendo CO_2 .

Condição	PCO_2 (bar)	Tempo (dias)	Relação V/A (mL.cm^{-2})	pH final	Taxa de Corrosão (mm.ano^{-1})
1	1	15	1	5,8	$1,2 \pm 0,1$
2	10	15	1	6,2	$1,2 \pm 0,1$
3	20	15	1	6,2	$1,0 \pm 0,2$

Em nenhum dos casos foi possível observar uma redução na taxa de corrosão com a variação da pressão parcial de CO_2 , uma vez que todos os valores estão dentro da faixa de erro. Como o ensaio é realizado em ambiente confinado ($1,0\text{ mL.cm}^{-2}$), no início, maiores concentrações de Fe^{2+} são esperadas em solução devido à dissolução anódica (Eq. 4) que acontece na superfície do metal. Então, o aumento da pressão resulta em uma maior ionização de H_2CO_3 (Eq. 2 e 3) deste modo, acredita-se que exista uma maior quantidade de CO_3^{2-} livre contribuindo para a rápida precipitação do carbonato sobre a superfície do aço (Eq. 9).

Segundo (DE MOTTE et al., 2018), em pH mais alto (no caso o autor, o pH de 6,8) existe a formação de um filme protetor que está associado a formação de cristais mais compactos e densos. Já em condições de pH mais baixo (pH de 6,3), a predominância do crescimento dos grãos resulta em uma menor taxa de nucleação, além disso, a nucleação e o crescimento de grãos são processos simultâneos.

Neste trabalho, a taxa de corrosão não teve uma relação com o pH final do bulk (Tabela 7), possivelmente porque para obter o filme carbonático precisa de um pH do bulk entre 4 e 6, conforme verificaram (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2019). O pH inicial neste trabalho foi 5,3 e o final variou de 5,8 a 6,2 o que já garantiria a precipitação e formação do filme. No entanto, a influência da taxa de precipitação, nucleação e crescimento de grãos pode estar mais relacionada aos valores de pH local na superfície do aço, do que o pH do bulk.

A análise da superfície para observar o produto de corrosão foi obtida por MEV. Na Figura 22 é possível observar a superfície do corpo de prova, totalmente recoberto por um filme. Os grãos que compõem esse filme são bastante semelhantes aos encontrados por (MATAMOROS-VELOZA et al., 2020), que ele indicou como sendo grãos de siderita (FeCO_3).

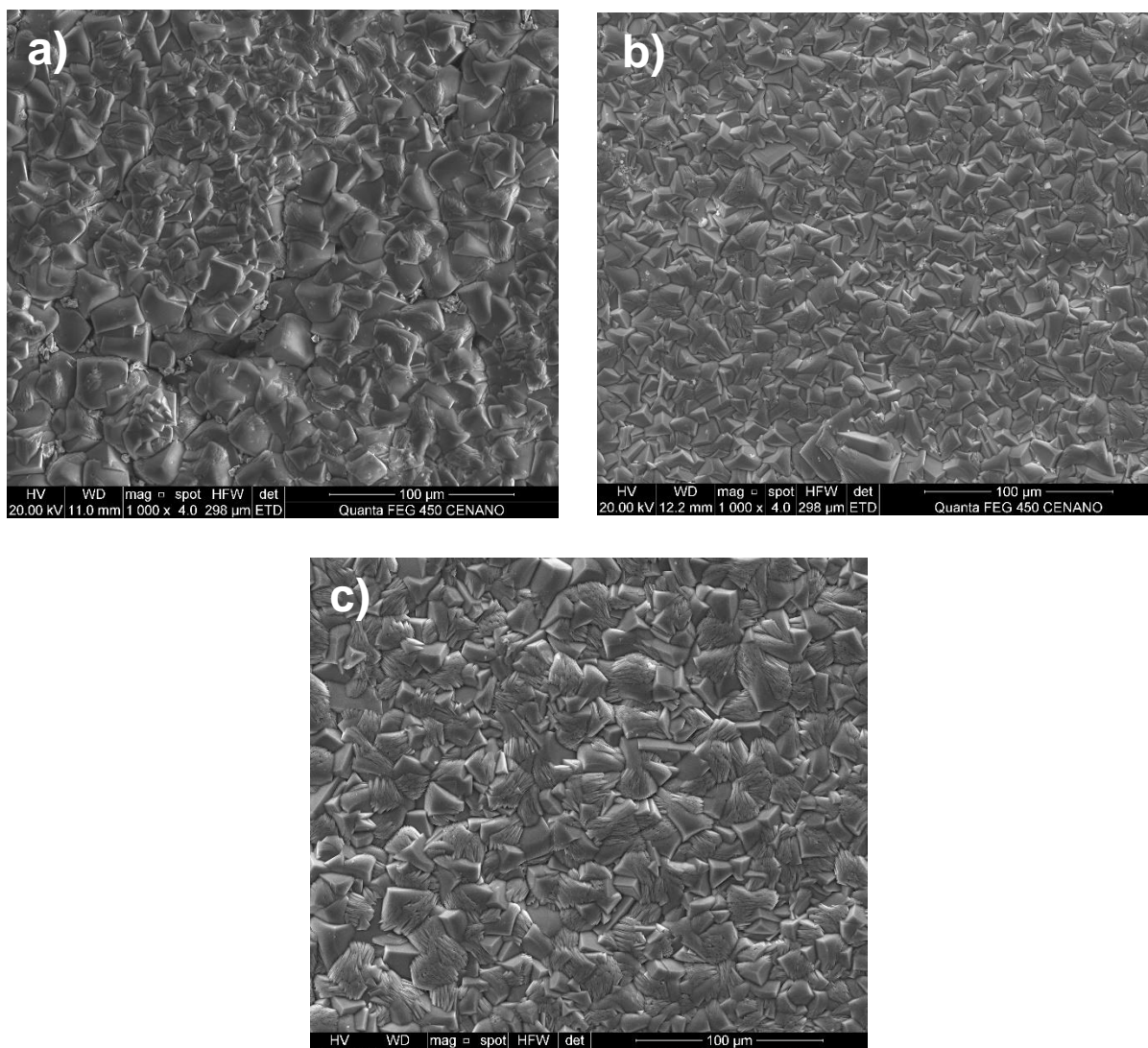


Figura 22: Micrografias dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080, com relação V/A de 1 mL.cm^{-2} , a 40°C , durante 15 dias. a) Pressão de 1 bar de CO_2 ; b) 10 bar de CO_2 ; c) 20 bar de CO_2 .

Na Figura 22a, nota-se uma região composta predominantemente por pequenos grãos, enquanto que ao lado aparece uma região com grãos bem maiores. Quando comparamos com as demais micrografias (Figuras 22b e 22c), é possível observar que não existe uma diferença tão discrepante em relação ao tamanho dos grãos.

Ao analisar as imagens obtidas através do corte transversal das amostras, Figura 23, é possível observar que em todos os casos houve a formação de um filme constituído por duas camadas distintas, nomeadas de interna e externa.

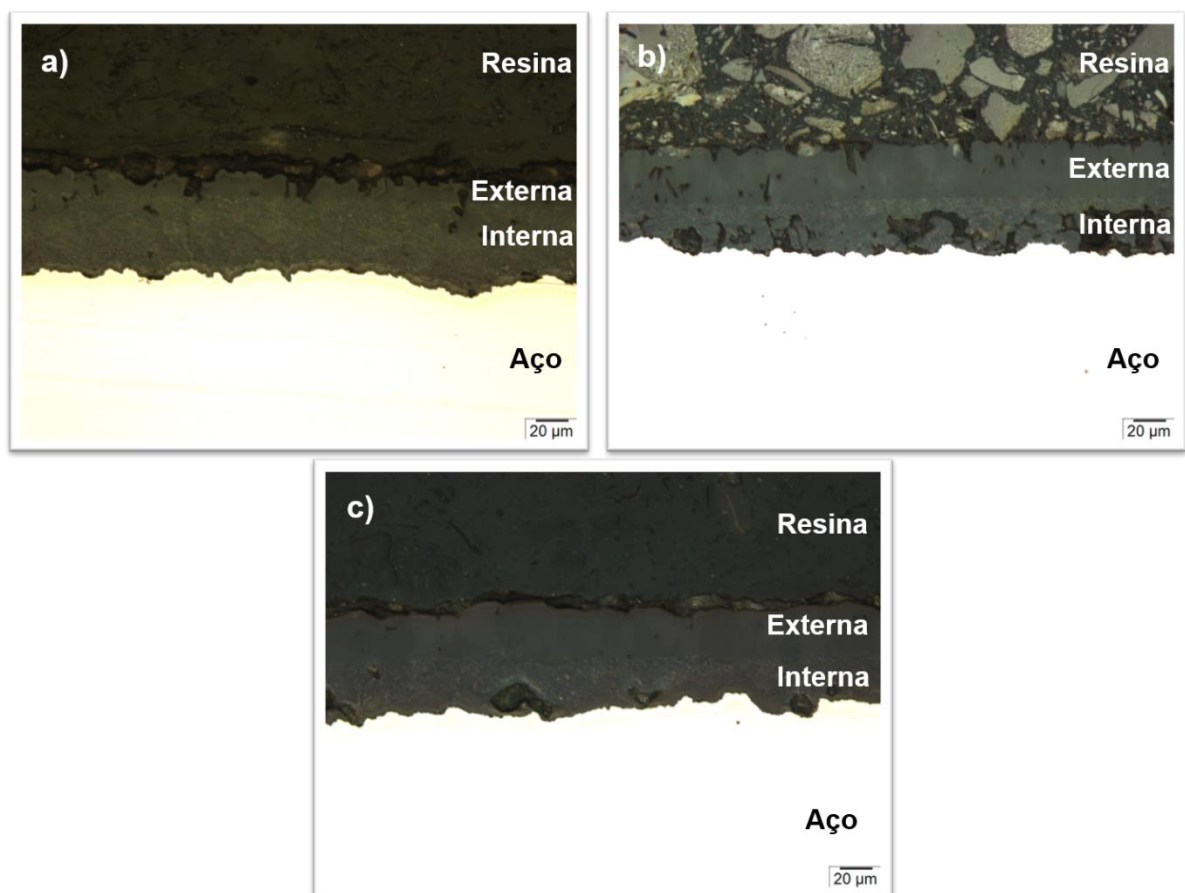


Figura 23: Micrografias do corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação de V/A de 1 mL.cm^{-2} , a 40°C , durante 15 dias. a) Pressão de 1 bar de CO_2 ; b) Pressão de 10 bar de CO_2 ; c) Pressão de 20 bar de CO_2 .

Nota-se que o aumento da pressão resultou na formação de um filme mais compacto e uniforme (Figura 23c). Com base no trabalho de (MUNDHENK et al., 2020), a camada interna é composta por uma mistura de FeCO_3 com Fe_3C , enquanto que a camada externa é formada por FeCO_3 .

Em relação à espessura do filme formado, pode-se observar os valores médios e seus respectivos desvios padrões após 8 medidas, na Tabela 8.

Tabela 8: Medidas das espessuras internas, externas e totais dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação V/A de 1 mL.cm^{-2} , a 40°C .

Condições	Interna (μm)	Externa (μm)	Total (μm)
1 bar	$46,88 \pm 3,39$	$14,31 \pm 2,51$	$61,19 \pm 3,14$
10 bar	$28,65 \pm 4,81$	$33,53 \pm 3,07$	$62,18 \pm 4,09$
20 bar	$32,19 \pm 2,62$	$29,90 \pm 2,36$	$62,09 \pm 4,9$

É possível observar que não existe uma diferença significativa entre as espessuras totais dos filmes. Já na condição de 1 bar de CO_2 , a camada interna foi muito mais espessa que nas demais condições. Durante a análise, foi feita uma varredura ao longo da amostra, e foi possível observar que a espessura total não se manteve constante em todos os corpos de prova, isso pode ter acontecido devido à dificuldade de preservar a amostra, pedaços do filme podem ter desprendido do corpo de prova durante o preparo das amostras.

Análises de EDS foram realizadas para obtenção da composição química das camadas formadas e seus resultados são apresentados na Tabela 9. Nota-se a presença de Ferro (Fe), Oxigênio (O), Carbono (C), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Manganês (Mn) em todos os produtos de corrosão. A morfologia dos grãos formados na superfície e os elementos químicos que constituem o produto de corrosão sugerem a presença de FeCO_3 ou um carbonato complexo, como também foi observado por (ESMAEELY et al., 2014).

Tabela 9: Porcentagem (%) em peso dos elementos quantitativos por EDS dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação V/A de 1 mL.cm^{-2} , a 40°C .

Pressão	Fe (%)	O (%)	C (%)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (%)
1 bar	44,3	42,2	10,7	1,7	0,4	0,5
10 bar	42,6	46,0	10,3	0,7	0,2	0,2
20 bar	45,8	42,1	10,0	1,5	0,1	0,4

É possível observar que não existe uma diferença significativa em termos de composição, o que indica que os produtos formados na superfície do aço AISI 1080, mesmo com a variação da pressão, é basicamente o mesmo.

A partir dos resultados obtidos pelo DRX (Figura 24), fica comprovada a existência de FeCO_3 e $\text{FeCaMg}(\text{CO}_3)$ como encontrado por (ESMAEELY et al., 2014). A não identificação de picos de ferro provenientes do aço carbono indica que houve a precipitação de FeCO_3 e $\text{FeCaMg}(\text{CO}_3)$ em toda a superfície do aço. Além disso, não foi possível observar picos de Fe_3C sobre a superfície do filme, possivelmente devido a espessura do filme, uma vez que o AISI 1080 sofre corrosão seletiva, e não foi evidenciada a presença de óxidos.

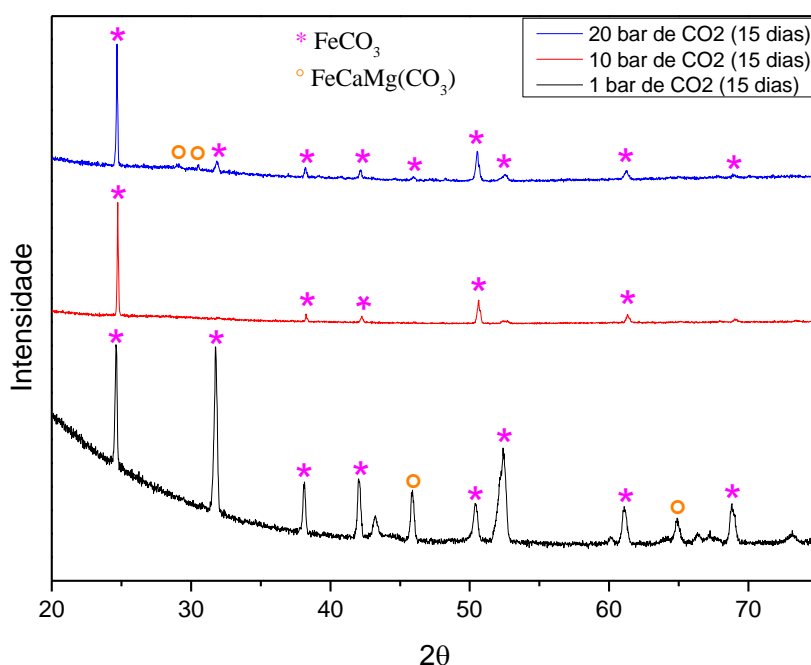


Figura 24: Espectro de DRX dos produtos de corrosão formados sobre o aço AISI 1080 para avaliar a influência da pressão parcial de CO_2 .

Uma micrografia que chamou muita atenção foi a observada na Figura 25, onde é possível observar a diferença entre o tamanho dos grãos entre as camadas, interna e externa. Nota-se que os grãos da camada interna são maiores que os presente na camada externa. Tal observação contradiz o que foi observado por (MUNDHENK et al., 2020), onde o autor observou que os cristais que constituem a camada interna são menores e crescem entre si, já os cristais precipitados na camada externa possuem uma morfologia onde os cristais crescem sem restrição de volume, resultando em cristais maiores.

Por sua vez, os resultados observados neste trabalho são semelhantes aos obtidos por (GAO; PANG; GAO, 2011), onde também foi observada a presença de grãos maiores no filme interno. Segundo o autor, a camada interna é formada por cristais desordenados, de modo que o maior tamanho de grão, induz uma distância entre os grãos, resultando em um filme solto e poroso. Já os grãos que formam a camada externa são menores, ordenados e compactos.

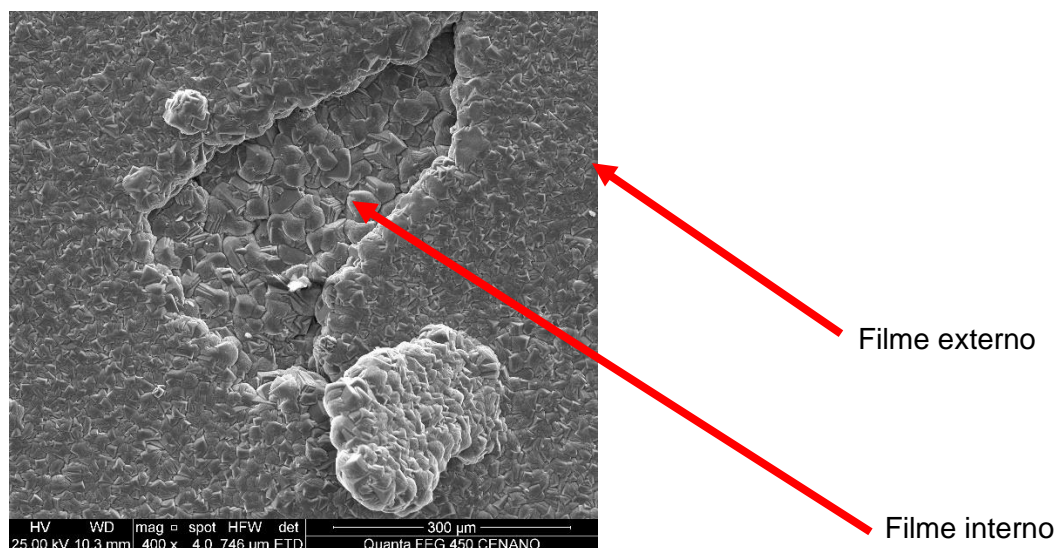


Figura 25: Micrografia evidenciando a diferença dentre o tamanho de grãos da camada interna e externa. Ensaio realizado a 40 °C, 20 bar, 1 mL.cm⁻², durante 15 dias.

A caracterização do filme foi concluída utilizando a nanoindentação, para determinar a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes formados devido ao processo corrosivo. Na Figura 26, é possível observar que a dureza das camadas é diferente, de modo que em todos os casos, o filme interno apresentou uma dureza inferior ao filme externo.

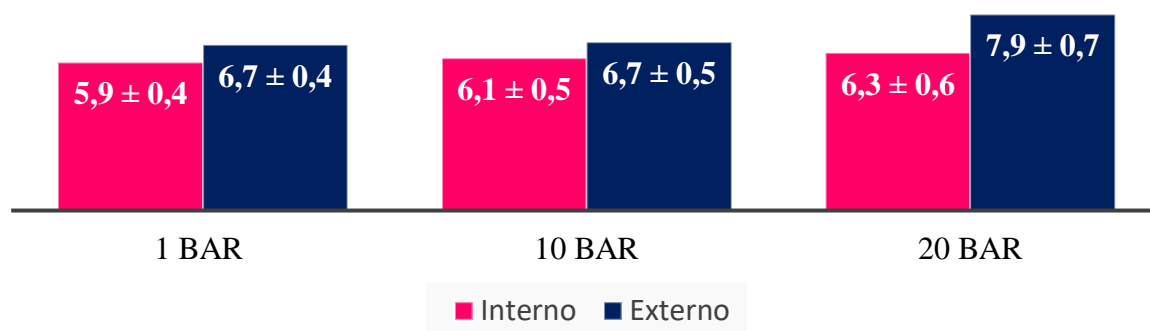


Figura 26: Medidas de dureza em GPa dos filmes formados devido ao processo corrosivo do AISI 1080, com relação V/A de 1 mL.cm⁻², a 40 °C, durante 15 dias.

Além da observação feita na Figura 26, o resultado da nanoindentação indica que de fato a camada interna é menos compacta do que a externa. O mesmo comportamento é observado para o Módulo de Young, como pode ser visto na Tabela 10.

Tabela 10: Módulo de Young das camadas formadas a superfície do aço AISI 1080, a 40 °C, 1 mL.cm⁻², durante 15 dias.

Pressão	Camada interna (GPa)	Camada externa (GPa)
1 bar	96,7	97,0
10 bar	91,6	101,9
20 bar	98,8	113,6

Segundo (WEI et al., 2015), o módulo de Young do filme de FeCO₃ formado durante o processo corrosivo varia em média de 100 a 150 GPa, de modo que quanto menor o módulo de elasticidade, maior a porosidade do filme, resultando em uma menor proteção. O mesmo autor ainda cita que um módulo de Young de 101 GPa corresponde a uma porosidade de 40%, isso implica que uma porosidade superior ao valor citado, não apresenta características protetoras.

A porosidade é muito importante, pois o filme serve como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, deste modo, o ideal seria um filme com baixa porosidade, reduzindo assim a taxa de corrosão.

3.2 Influência da relação V/A e tempo de exposição

A Tabela 10 mostra os parâmetros utilizados para estudar o efeito da relação V/A na formação do produto de corrosão. Os ensaios de imersão foram realizados a temperatura de 40 °C, pH de 5,3 após a saturação, e pressão de 1 bar de CO₂.

Tabela 11: Parâmetros utilizados para o estudo do efeito da relação V/A na formação do produto de corrosão do aço AISI 1080 em ambiente contendo CO₂.

Condição	PCO ₂ (bar)	Tempo (dias)	Relação V/A (mL.cm ⁻²)	pH final	Taxa de Corrosão (mm.ano ⁻¹)
1	1	121	1	5,4	0,1 ± 0,0
2	1	15	20	6,0	4,1 ± 0,1
3	1	15	1	5,8	1,2 ± 0,1

Como já era esperado, uma pequena taxa de corrosão foi observada na condição 1 devido ao maior tempo de imersão. No geral, as menores taxas de corrosão são esperadas para maiores tempos de exposição, uma vez que o filme de carbonato já foi formado, enquanto que a maior taxa de corrosão foi observada na condição 2, devido à grande relação V/A.

A morfologia dos filmes pode ser vista na Figura 27. Nota-se que toda a superfície do corpo de prova foi coberta por um filme, porém, o tamanho dos grãos foi bem diferente para cada condição estudada. Na Figura 27a, nota-se a formação de pequenos grãos ao longo de toda a superfície, possivelmente devido ao valor de pH de 6,03 que favorece a formação de cristais menores, já nas Figuras 27b e 27c, é possível observar a formação de grãos com tamanhos variados, onde existem regiões com grãos grande, e outra regiões com os grãos menores. Na Figura 27b nota-se a presença de rachaduras, que podem ter surgido durante o preparo a amostra, ou ocasionada pela baixa aderência da camada formada. Ao observar a Figura 27c, os grãos são ainda maiores que os apresentados na figura 27b. A partir dos dados obtidos, ainda não foi possível

explicar a variação entre os tamanhos dos grãos.

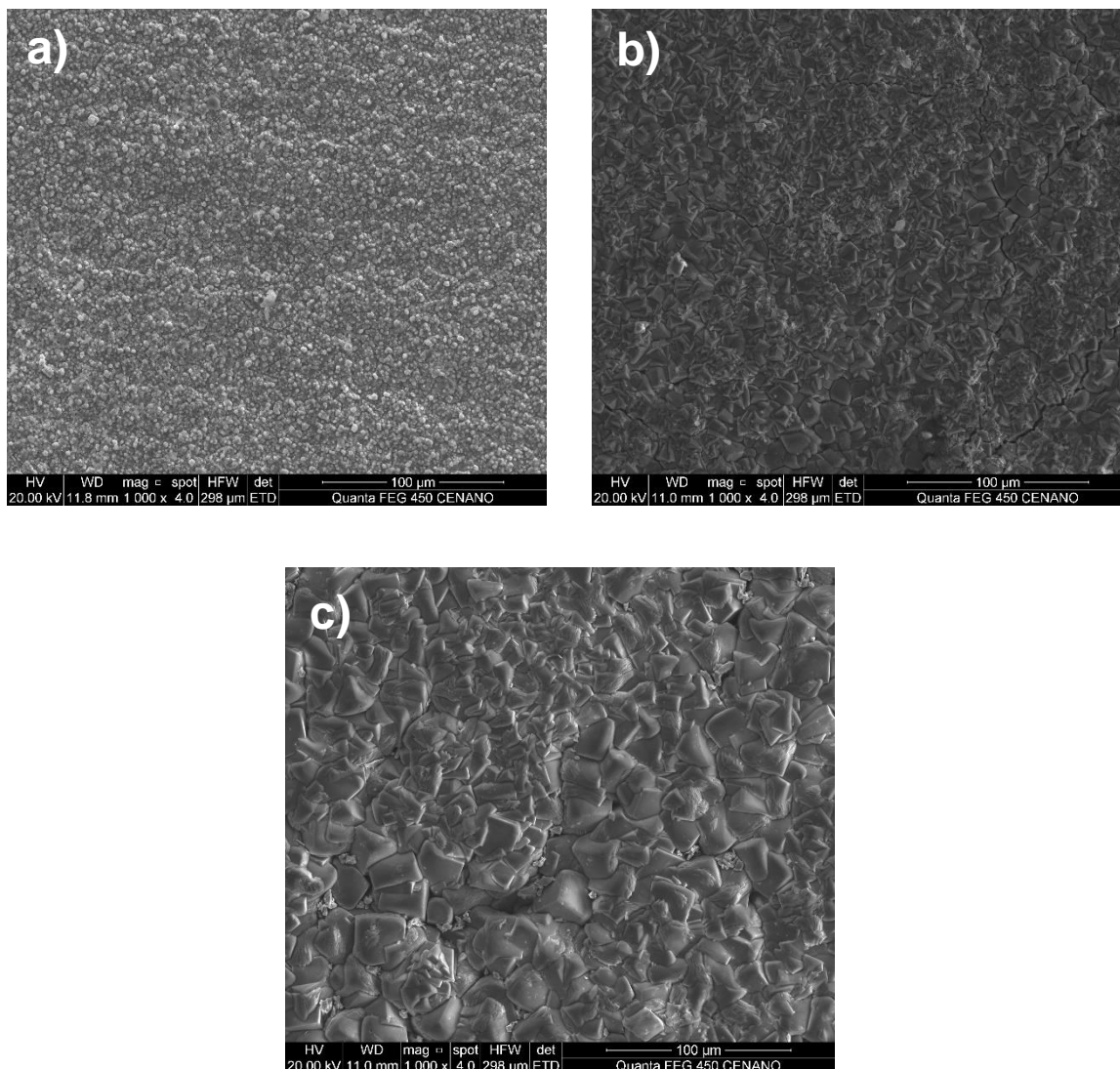


Figura 27: Micrografias dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080, com pressão parcial de CO_2 de 1 bar, a 40 °C. a) Relação V/A de 1 mL.cm^{-2} por 121 dias b) Relação V/A de 20 mL.cm^{-2} por 15 dias c) Relação V/A de 1 mL.cm^{-2} por 15 dias.

A seção transversal do corpo de prova também foi analisada através da utilização da MO, Figura 28. Onde nota-se a formação de uma dupla camada nas Figura 28a e 28c, enquanto que na Figura 28b, não foi observado a formação de uma dupla camada, e sim uma única camada com espessura superior as demais condições.

As medidas das espessuras médias e seus respectivos desvios padrões, estão apresentadas na Tabela 12. Também foi possível observar que não existe uma diferença significativa entre as espessuras médias totais, dos filmes formados com relação V/A de 1 mL.cm^{-2} .

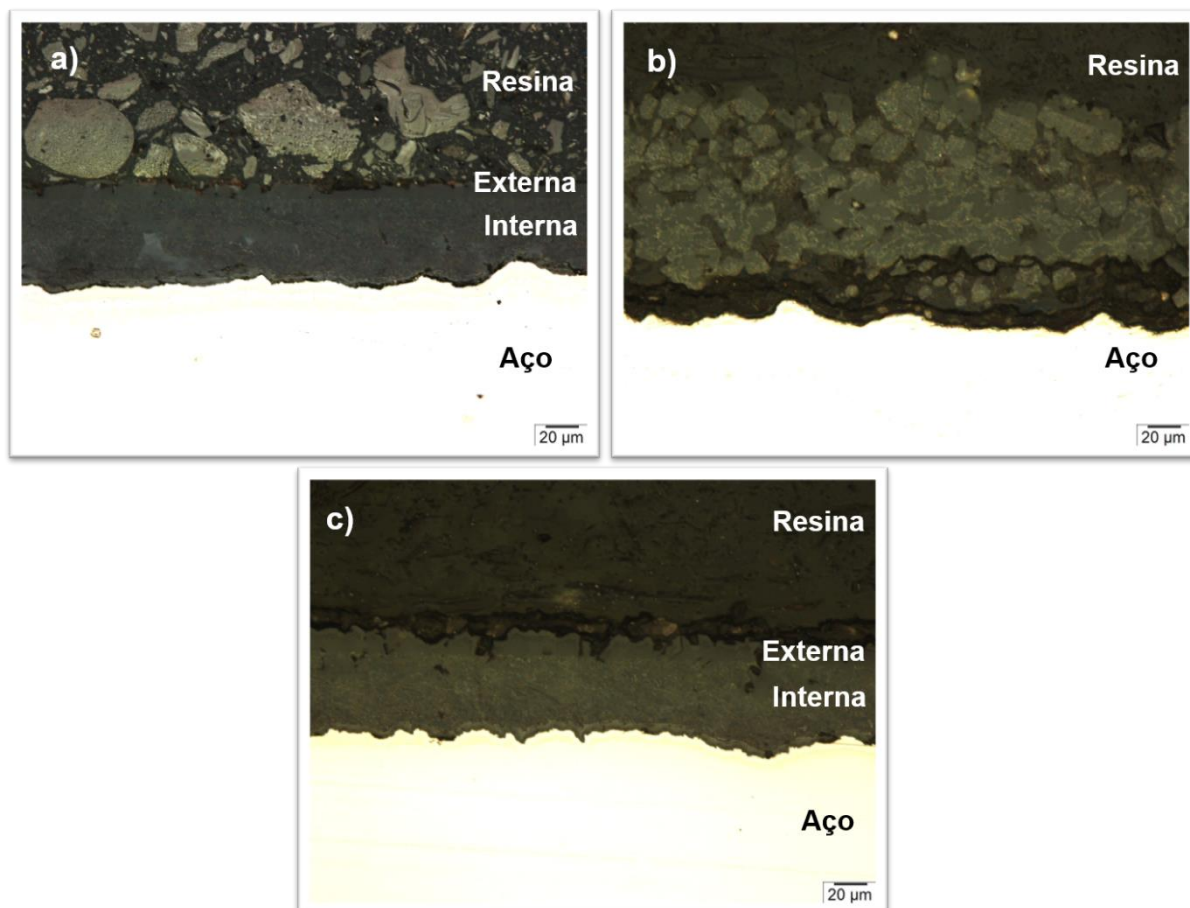


Figura 28: Micrografias do corte transversal dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI, com pressão de 1 bar, a 40°C . a) Relação V/A de 1 mL.cm^{-2} por 121 dias; b) Relação V/A de 20 mL.cm^{-2} por 15 dias; c) Relação V/A de 1 mL.cm^{-2} por 15 dias.

Tabela 12: Medidas das espessuras internas, externas e totais dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080 com relação V/A de 1 mL.cm^{-2} por 121 dias, 20 mL.cm^{-2} por 15 dias, 1 mL.cm^{-2} por 15 dias, a 40°C .

Condições	Interna (μm)	Externa (μm)	Total (μm)
1 mL.cm^{-2} por 121 dias	$49,06 \pm 5,31$	$8,50 \pm 2,50$	$57,56 \pm 6,22$
20 mL.cm^{-2} por 15 dias	-	-	$140,80 \pm 12,90$

1 mL.cm⁻² por 15 dias	46,88 ± 3,39	14,31 ± 2,51	61,19 ± 3,14
---	--------------	--------------	--------------

A partir da Figura 28b, é possível observar que a camada formada não apresentou aderência, além de ser bastante porosa, isso porque a temperatura do ensaio não favorece a precipitação do FeCO_3 . Segundo (DE MOTTE et al., 2018), abaixo de 60 °C, o filme formado é solto e não protetor, resultando em taxas de corrosão aumentadas, uma vez que em temperaturas mais baixas, a solubilidade do FeCO_3 é alta. Essa observação pode ser comprovada com a taxa de corrosão de 4,106 mm. ano⁻¹.

Ainda com base no trabalho de (DE MOTTE et al., 2018), a nucleação do cristal representa uma grande barreira de energia que é superada em altos níveis de supersaturação, enquanto o crescimento de grãos é limitado pela difusão e pela existência de núcleos estáveis, ou seja, uma baixa taxa de nucleação resulta em filmes porosos e pouco compactos se a taxa de nucleação for menor do que a taxa de crescimento.

Na análise de EDS também foram identificados Fe, O, C, Ca, Mg e Mn, cuja porcentagem encontra-se na Tabela 13, o que sugere a formação de Fe_3C , FeCO_3 ou até mesmo um carbonato complexo.

Tabela 13: Porcentagem (%) em peso dos elementos quantitativos por EDS dos produtos de corrosão formados na superfície do aço AISI 1080, a 40 °C e pressão de 1 bar.

Tempo (dias)	Relação V/A (mL.cm⁻²)	Fe (%)	O (%)	C (%)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (%)
121 dias	1	48,0	41,3	9,2	0,9	0,2	0,5
15 dias	20	34,7	46,0	10,3	0,7	0,2	0,2
15 dias	1	44,3	42,3	10,7	1,7	0,5	0,5

A partir dos resultados de DRX (Figura 29) é possível observar que a camada formada durante os ensaios de 15 dias com relação V/A de 1 e 20 mL.cm⁻². Com isso, notamos que o tempo de exposição é um fator crucial para a formação de produtos de corrosão mais cristalinos e estáveis, uma vez que a taxa de corrosão reduziu bastante no ensaio de 121 dias.

Diferentemente das demais condições, para relação V/A de 20 mL⁻² durante 15 dias, os picos obtidos foram essencialmente de Fe₃C, além de um pico de Fe. A Fe₃C não é considerada produto de corrosão e sim uma parte do aço que não foi dissolvida durante o processo corrosivo. Além disso, a presença do pico de Fe indica que o mesmo permanece exposto. O que está em concordância com o observado na micrografia (Figura 28b) realizada na seção transversal do corpo de prova, onde é possível observar que a camada formada não é compacta.

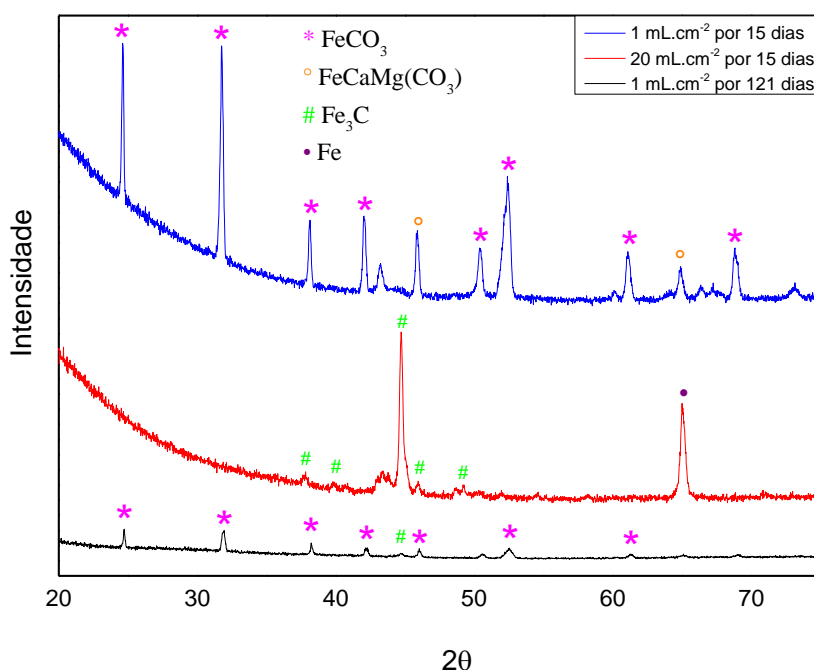


Figura 29: Espectro de DRX dos produtos de corrosão do aço AISI 1080 obtidos durante o estudo da influência da relação V/A.

Na Figura 30 é possível conferir os valores das durezas (em GPa) dos filmes. Como já era esperado, o menor valor de dureza foi o apresentado no ensaio realizado durante 15 dias de imersão, utilizando uma relação V/A de 20 mL.cm⁻², já que se trata de um filme com bastante porosidade.

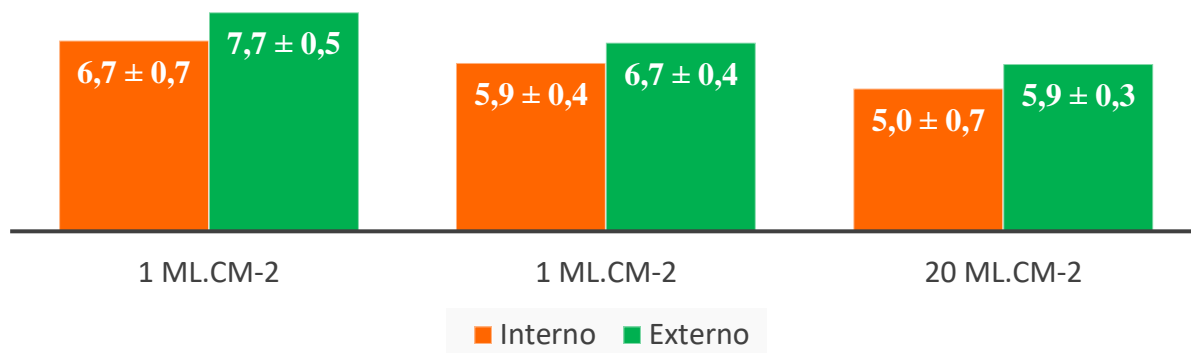


Figura 30: Medidas de dureza em GPa dos filmes formados devido ao processo corrosivo do AISI 1080, com pressão de 1 bar de CO₂, a 40 °C.

Os valores obtidos para o Módulo de Young estão apresentados na Tabela 14. Os resultados observados corroboram para o que foi dito anteriormente a respeito do módulo de elasticidade e sua relação com a porosidade da camada, onde a camada mais porosa (20 mL.cm⁻² durante 15 dias) apresentou um menor módulo de elasticidade.

Tabela 14: Módulo de Young das camadas formadas a superfície do aço AISI 1080, a 40 °C e pressão de 1 bar de CO₂.

Relação V/A	Camada interna (GPa)	Camada externa (GPa)
1 mL.cm ⁻² por 121 dias	94,7	116,9
1 mL.cm ⁻² por 15 dias	96,7	97,0
20 mL.cm ⁻² por 15 dias	55,6	80,4

6. Conclusões

A partir metodologia utilizada neste trabalho, foi possível determinar a composição, a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes formados na superfície do aço AISI 1080 imerso em água do mar sintética durante 15 e 121 dias, em pressões parciais de 1, 10 e 20 bar de CO_2 , e relação V/A de 1 e 20 mL.cm^{-2} .

Os produtos de corrosão apresentaram estrutura típica de FeCO_3 para todas as condições estudadas. No entanto, a análise de DRX identificou a presença de outros compostos como o Fe, Fe_3C e $\text{FeCaMg}(\text{CO})_3$. Sendo que FeCO_3 , Fe e Fe_3C são produtos comuns no processo de corrosão por CO_2 .

Foi possível observar a formação de dois filmes, um interno e outro externo, cuja divisão entre as camadas é mais facilmente observada nos ensaios realizados a 10 e 20 bar em ambiente confinado. Com exceção do ensaio realizado com relação V/A de 20 mL.cm^{-2} , a espessura média total do filme formado é de 60 μm , porém essa espessura não é homogênea ao longo dos CPs.

Os ensaios realizados utilizando a relação V/A de 1 mL.cm^{-2} apresentaram uma menor taxa de corrosão, quando comparados aos ensaios realizados com relação V/A de 20 mL.cm^{-2} , devido ao menor tempo necessário para que ocorra a saturação e precipitação de FeCO_3 .

Em todos os ensaios foi observado que a dureza da camada interna é menor do que a da camada externa. Tal observação tem influência com o tamanho dos grãos, de modo que grãos maiores apresentam menor dureza e maior porosidade.

Entre todos os testes realizados nesse trabalho, as propriedades mecânicas obtidas pelo filme formado utilizando a relação V/A de 20 mL.cm^{-2} foram piores, quando comparado aos valores de dureza e o módulo de elasticidade para as demais condições estudadas, indicando que a condição testada não é favorável para a formação de um filme protetor.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar o ensaio U-Bend nas mesmas condições (temperatura de 40 °C, pressão de 1 e 10 bar de CO₂, com relação V/A área metálica exposta de 1 mL.cm⁻², durante 15 dias) com o intuito de estudar a corrosão sob tensão no aço AISI 1080;
- Realizar testes de aderência para quantificar quão aderente o produto de corrosão é;
- Estudar o processo de corrosão do aço AISI 1080 substituindo a água do mar sintética por água real ou ainda água produzida.
- Fazer EBSD para correlacionar a orientação dos grãos do produto de corrosão.
- Calcular a tenacidade à fratura do filme de carbonato.
- Realizar ensaios eletroquímicos.

8. Referências Bibliográficas

ABAS, A. Z. et al. The effect of elevated H₂S on corrosion behaviour of API 5L X65 carbon steel in high partial pressure CO₂ environments. **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, MEOS, Proceedings**, v. 2019- March, p. 1–10, 2019.

ABD, A. A.; NAJI, S. Z.; HASHIM, A. S. Failure analysis of carbon dioxide corrosion through wet natural gas gathering pipelines. **Engineering Failure Analysis**, v. 105, n. March, p. 638–646, 2019.

AHMAD, E. A. et al. Corrosion Protection through Naturally Occurring Films: New Insights from Iron Carbonate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 36, p. 33435–33441, 2019.

ANDERS. Master thesis by Anders Simonsen. 2014.

ANP. **Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal**, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/notas-e-estudos-tecnicos/estudos-tecnicos/arquivos/2019/aproveitamento-gn-pre-sal.pdf/view>>

ANSARIZADEH, M. et al. Carbon dioxide-challenges and opportunities. **Oilfield Review**, v. 27, n. 2, p. 36–50, 2015.

ARISMENDI FLOREZ, J. J.; FERRARI, J. V. Fluid flow effects on CO₂ corrosion: a review of applications of rotating cage methodology. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 66, n. 4, p. 507–519, 2019.

ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; AFROUKHTEH, S. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 71, n. September 2018, p. 102971, 2019.

ASTM. Standard practice for the preparation of substitute ocean water. **Water**, v. 50, n. Reapproved, p. 1–3, 2003.

ASTM G31 – 72. ASTM G31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. **ASTM International**, v. i, n. Reapproved, p. 5–7, 2004.

BAI, H. et al. Effect of CO₂ partial pressure on the corrosion behavior of J55 carbon steel in 30% crude oil/brine mixture. **Materials**, v. 11, n. 9, 2018.

BARKER, R. et al. A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry. **Corrosion Science**, v. 142, p. 312–341, 2018.

BERGE, S. et al. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes**. [s.l.: s.n.].

BERNTSEN, T.; SEIERSTEN, M.; HEMMINGSEN, T. Effect of FeCO₃ supersaturation and carbide exposure on the CO₂ corrosion rate of carbon steel. **Corrosion**, v. 69, n. 6, p. 601–613, 2013.

CAMPOS, T. et al. Corrosion of armor wire steel in the annulus of flexible pipes at near neutral pH. **NACE - International Corrosion Conference Series**, v. 2019- March, n. 13302, p. 1–15, 2019.

CARLOS, M. F. L. P. et al. Avaliação Teórica E Experimental Da Atividade Anticorrosiva De Enaminoésteres Frente Ao Aço-Carbono Em Meio Ácido/

Theoretical and Experimental Evaluation of the Anticorrosive Activity of Enaminoesters Against Carbon Steel in Acid Medium. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 17518–17533, 2021.

CORNACCHIA, F. et al. Tensile strength of the unbonded flexible pipes. **Composite Structures**, v. 218, n. March, p. 142–151, 2019.

CORRIGNAN, H. et al. New Monitoring Technology for Detection of Flexible Armor Wire Failure. n. May, p. 4–7, 2009.

CUI, G. et al. A comprehensive review of metal corrosion in a supercritical CO₂ environment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 90, n. 66, p. 102814, 2019.

DE MOTTE, R. A. et al. The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 102–111, 2018.

DE SOUSA, J. R. M. et al. **Structural response of a flexible pipe with damaged tensile armor wires under pure tension**. [s.l.: s.n.]. v. 39

DISSERTA, M.; QU, P. Rayane Zambaldi Covre Demoner Avaliação do aço AISI 1020 revestido (nano coated) em corrosão por CO₂ Rayane Zambaldi Covre Demoner Avaliação do aço AISI 1020 revestido (nano coated) em corrosão por CO₂. p. 1–108, 2017.

DOS SANTOS, F. P. et al. Evaluation of The Effects of CO₂ Partial Pressure on The Corrosion Fatigue Behavior of Flexible Pipes Tensile Armour Wires. p. 1–9, 2011.

DRUMOND, G. P. et al. Pipelines, risers and umbilicals failures: A literature review. **Ocean Engineering**, v. 148, n. October 2017, p. 412–425, 2018.

DUGSTAD, A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion. **Corrosion**, v. 61, n. 6111, p. 1–18, 2006.

ELGADDAFI, R.; AHMED, R.; SHAH, S. Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 196, n. March 2020, p. 107638, 2021.

ESMAEELY, S. N. et al. Effect of calcium on the formation and protectiveness of an iron carbonate layer in Co₂ corrosion. **Materials Performance**, v. 53, n. 5, p. 54–59, 2014.

FAKHER, S.; IMQAM, A. Application of carbon dioxide injection in shale oil reservoirs for increasing oil recovery and carbon dioxide storage. **Fuel**, v. 265, n. December 2019, p. 116944, 2020.

FELLET, M.; NYBORG, R. Understanding corrosion of flexible pipes at subsea oil and gas wells. **MRS Bulletin**, v. 43, n. 9, p. 654–655, 2018.

FERREIRA, L. R. M. et al. the Formation of Protective Iron Carbonate Films and the Control of Co₂ Corrosion in Turbulent Flow . **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1027–1033, 2016.

FIORAVANTE, I. A. et al. Films formed on carbon steel in sweet environments - A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 7, p. 1341–1349, 2019.

FORERO, A. B.; NÚÑEZ, M. M. G.; BOTT, I. S. Analysis of the corrosion scales formed on API 5L X70 and X80 steel pipe in the presence of CO₂. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 461–471, 2014.

GAO, K. et al. Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates. **Corrosion Science**, v. 50, n. 10, p. 2796–2803, 2008.

GAO, M.; PANG, X.; GAO, K. The growth mechanism of CO₂ corrosion product films. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 557–568, 2011.

GROSJEAN, F. et al. Corrosion and pH prediction in the annulus of flexible pipes under high pressure of CO₂. **European Corrosion Congress, EUROCORR 2016**, v. 4, p. 2916–2923, 2016.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium. **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659–683, 2003.

KIM, C. et al. Efficient CO₂ Utilization via a Hybrid Na-CO₂ System Based on CO₂ Dissolution. **iScience**, v. 9, n. November, p. 278–285, 2018.

KINSELLA, B.; 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.

KITTEL, J. et al. Corrosive environment in the annulus of flexible pipes: pH measurements in confined conditions and under high pressure. 2013.

LIN, X. et al. The Corrosion Behavior of N80 Steel in Multiple Thermal Fluid Environment Containing O₂ and CO₂. **Frontiers in Materials**, v. 8, n. October, p. 1–11, 2021.

LOPES, N. F. Corrosão de aços utilizados na indústria de petróleo por CO₂ sob pressão, temperatura e meio corrosivo similar ao encontrado em reservatórios do Pré-sal. 2017.

MANSOORI, H. et al. Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 59, n. August, p. 287–296, 2018.

MATAMOROS-VELOZA, A. et al. Iron Calcium Carbonate Instability: Structural Modification of Siderite Corrosion Films. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 43, p. 49237–49244, 2020.

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**, v. 44, n. 6, p. 1223–1246, 2002.

MUNDHENK, N. et al. Kinetic and thermodynamic analysis of high-temperature CO₂ corrosion of carbon steel in simulated geothermal NaCl fluids. **Corrosion Science**, n. August 2019, 2020.

NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. **Corrosion Science**, v. 49, n. 12, p. 4308–4338, 2007.

NESIC, S.; LEE, K. L. J.; RUZIC, V. A mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO₂ corrosion of mild steel. **NACE - International Corrosion Conference Series**, v. 2002-April, n. 02237, p. 1–35, 2002.

NOGARA, J.; ZARROUK, S. J. Corrosion in geothermal environment Part 2: Metals and alloys. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. xxxx, p. 1347–1363, 2018.

OBOT, I. B. et al. High temperature sweet corrosion and inhibition in the oil and gas industry: Progress, challenges and future perspectives. **Journal of Petroleum**

Science and Engineering, v. 185, p. 106469, 2020.

OKONKWO, P. C.; AHMAD, F.; HOSSEIN, B. Effect of Muscat Oilfield Brine on the Stressed X-70 Pipeline Steel. **Vacuum**, v. 164, n. February, p. 126–131, 2019.

OLIVER, G. M.; PHARR, W. C. Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. **MRS Bulletin**, v. 17, n. (7), p. 28–33, 1992.

PAGE, T. F.; HAINSWORTH, S. V. Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n. 1–3, p. 201–208, 1993.

PAPAVINASAM, S. **The Main Environmental Factors Influencing Corrosion**. [s.l.: s.n.].

PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. **Materials Science and Engineering A**, v. 253, n. 1–2, p. 151–159, 1998.

PIPE, F. Recommended practice for flexible pipe. **API Recommended Practice**, n. 17 B2, 1998.

RIZZO, R. et al. Corrosion of carbon steel under CO₂ conditions: Effect of CaCO₃ precipitation on the stability of the FeCO₃ protective layer. **Corrosion Science**, v. 162, n. September, 2020.

RODRÍGUEZ RIPOLL, M.; TRAUSMUTH, A.; BADISCH, E. Interaction between iron oxides and iron carbonates during running-in of C-steel tubings in CO₂ corrosive environment. **Wear**, v. 426–427, n. September 2018, p. 1446–1456, 2019.

ROGOWSKA, M. et al. Effect of Fe ion concentration on corrosion of carbon steel in CO₂ environment. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 25–36, 2016.

RUBIN, A.; GUDME, J. C2012-0001495. [s.d.].

SANTOS, L. et al. Prediction of the flexible pipe annulus pH at high CO₂ content and high temperature. **EUROCORR 2017 - The Annual Congress of the European Federation of Corrosion, 20th International Corrosion Congress and Process Safety Congress 2017**, 2017.

SCHUH, C. A. Nanoindentation studies of materials. **Materials Today**, v. 9, n. 5, p. 32–40, 2006.

SHAMSA, A. et al. The role of Ca²⁺ ions on Ca/Fe carbonate products on X65 carbon steel in CO₂ corrosion environments at 80 and 150 °C. **Corrosion Science**, v. 156, n. May, p. 58–70, 2019.

SIMPSON, P. J.; LIMA, A. J. Deepwater riser systems - Historical review and future projections. **Offshore Technology Conference Brasil 2019, OTCB 2019**, n. October, p. 29–31, 2020.

TALEB, W. et al. Siderite micro-modification for enhanced corrosion protection. **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, 2017.

TAVARES, L. M. et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 143–152, 2015.

UNITED, T. H. E.; OF, S. Api.17J.2008. v. 552, n. 4, [s.d.].

VAZ, M. A.; RIZZO, N. A. S. A finite element model for flexible pipe armor wire instability. **Marine Structures**, v. 24, n. 3, p. 275–291, 2011.

WEI, J. et al. Effect of cementite spheroidization on improving corrosion resistance of pearlitic steel under simulated bottom plate environment of cargo oil tank. **Materialia**, v. 6, n. November 2018, p. 100316, 2019.

WU, S. L. et al. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel. **Materials Letters**, v. 58, n. 6, p. 1076–1081, 2004.

XIANG, Y. et al. Effect of temperature on corrosion behaviour of X70 steel in high pressure CO₂ / SO₂ / O₂ / H₂O environments. v. 48, n. 2, p. 121–130, 2013.

YAN, Y. et al. A study on the influence of double ellipsoidal pitting corrosion on the collapsing strength of the casing. **Engineering Failure Analysis**, v. 100, n. March 2018, p. 11–24, 2019.

ZAKI AHMAD. • ISBN: 0750659246 • Pub. Date: September 2006 • Publisher: Elsevier Science & Technology Books. [s.l: s.n.].