

2 Revisão Bibliográfica

2.1.

Processos de obtenção dos aços de alta resistência e baixa liga (ARBL)

O transporte de gás e derivados de petróleo através de tubulações é feito sob altas pressões, o que requer como item básico, um elevado nível de resistência mecânica dos gasodutos.

Os aços de alta resistência e baixa liga, ARBL, são aços microligados de baixo teor de carbono, que somados a adição de certos elementos microligantes como Nb, Ti, V e processamento termomecânico (laminação controlada), resultam em aços de alta resistência.

A adição de nióbio nesses aços, ao lado de um rígido controle de sua composição química e de um processamento especial de laminação a quente, lhes confere um excelente nível de tenacidade e resistência mecânica. No Japão tem sido desenvolvida a produção de aços com alta resistência mecânica para tubos com o uso de laminadores de grande potência e com a aplicação de resfriamento acelerado com água após a laminação, utilizando pequenas adições de nióbio. Já nos EUA, esquemas menos severos de laminação são praticados. Portanto, adições maiores de nióbio são usadas para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade. Na Europa, algumas siderúrgicas têm investido em laminadores de grande potência e em equipamentos de resfriamento acelerado, enquanto outras tendem a seguir o modelo americano. ^[1]

2.1.1.

Processo de Laminação Controlada

A laminação controlada confere aos aços microligados, propriedades mecânicas superiores em comparação aos aços com mesmo nível de elementos de liga, além de proporcionar boa tenacidade e soldabilidade.

O aumento das propriedades mecânicas pode ser obtida através de um conjunto de mecanismos de endurecimento, são eles: refino de grão, precipitação de segunda fase, transformação de fase, formação de textura solução sólida e encruamento.

O processo de laminação controlada é dividido em 3 etapas como mostrado na Figura 1: (I) região de recristalização, (II) região de não-recristalização, (III) laminação na região da segunda fase ($\gamma+\alpha$).

No reaquecimento da placa (usualmente entre 1100 e 1250°C) ocorre a dissolução do Nb, V e outros, e grãos maiores de austenita são formados.

Na região de recristalização é produzida a deformação do grão austenítico pela aplicação de ciclos de deformação-recristalização. Quando a laminação é levada para a região de não recristalização as áreas dos contornos de grão austenítico aumentam junto com a taxa de nucleação da ferrita nessa área. Além disso, varias bandas de deformação e recozimentos são formados dentro dos grãos austeníticos os quais também atuam como sitios de nucleação da ferrita junto com os contornos de grão. A laminação na região da segunda fase ($\gamma+\alpha$) abaixo da temperatura A_{r3} faz com que os grãos austeníticos não transformados sejam achatados e a deformação da ferrita ocorre para tornar-se subgrão. Esta ferrita possui alta densidade de discordâncias promovendo aumento na resistência e tenacidade, obtendo uma chapa com microestrutura ferrítica-perlítica. ^[2]

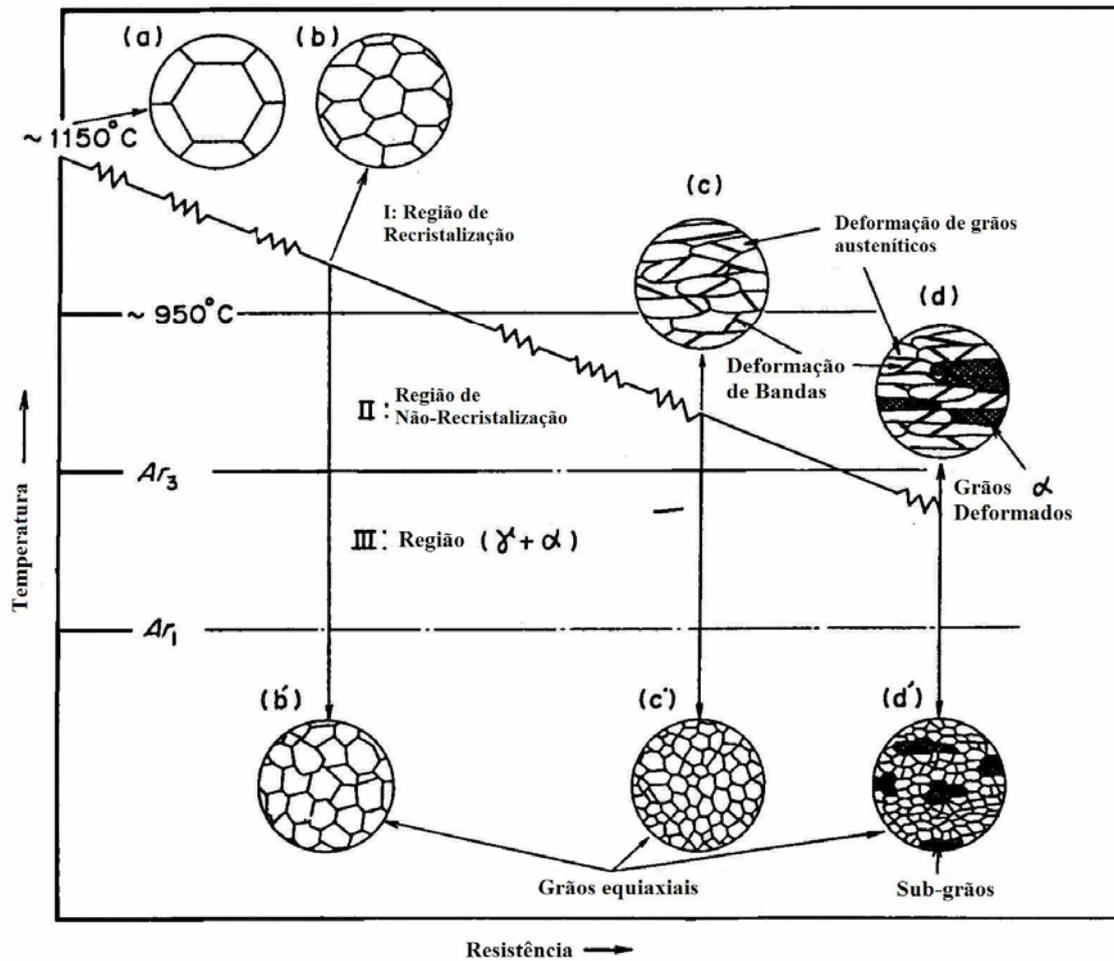


Figura 1: Ilustração esquemática de mudanças microestruturais na laminação controlado^[2]

2.1.2.

Laminação Controlada com resfriamento acelerado

O resfriamento acelerado é um ciclo de resfriamento controlado após a laminação das chapas a quente, permite produzir aços de alta resistência e baixa liga de grau superior da norma API (American Petroleum Institute), como o aço API 5L X80, o qual é obtido pelo resfriamento acelerado a taxas de resfriamento de 15 a 20°C/s, antes de alcançar a temperatura de 550°C, após a qual um ar frio é usado^[3].

Na Figura 2 é mostrado o esquema de resfriamento acelerado usado para a produção dos aços do tipo API X80.

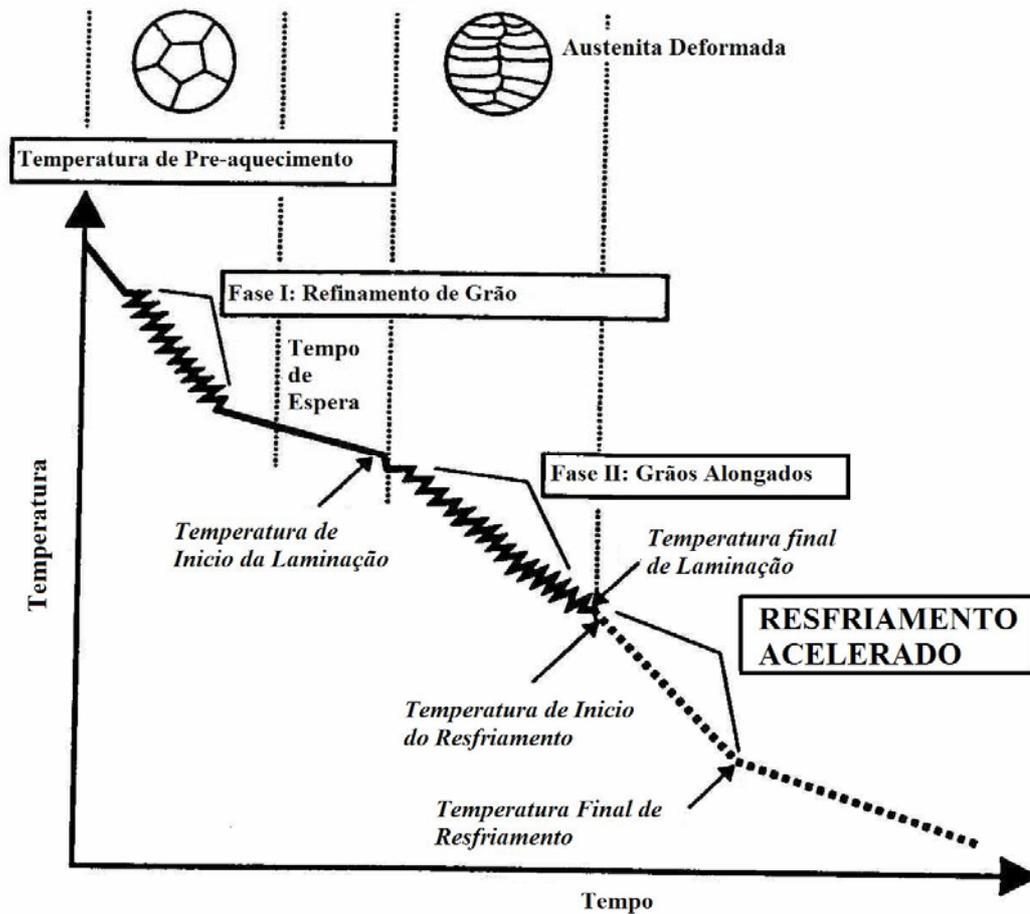


Figura 2: Esquema do resfriamento acelerado. ^[3]

2.1.3.

Produção do aço API 5L X80 no Brasil

A construção de dutos começou nos anos 40 e 50 e se expandiu nos anos 70. Atualmente as tubulações para o transporte de gás natural, óleo e seus derivados chegam aos 12.074 Km, com previsão de alcançar os 21.000 Km. Para efetivamente reduzir os custos de produção e a demanda de altos níveis de qualidade, os produtores de aço para tubulações assim como as companhias que produzem as tubulações estão exigindo aços com melhores propriedades de acordo com as novas tecnologias disponíveis. ^[4]

No Brasil a possibilidade de produzir aços de elevada resistência a partir de uma combinação apropriada de composição química (Cr, Mo, Mn e B) e condições otimizadas de laminação controlada tem sido exploradas, visando obter um produto laminado com alta resistência equivalente àquela obtida por laminação controlada seguida de resfriamento acelerado. ^[4,5]

2.1.4.

Processo UOE

As chapas laminadas são conformadas em tubos através do processo UOE (Figuras 3 e 4). Basicamente o processo UOE significa prensar a chapa em forma de “U” e de “O”, soldar interna e externamente a chapa por arco submerso e expandir “E” os tubos. Estes tubos posteriormente são testados hidrostaticamente e sua solda é inspecionada em toda extensão por ultra-som e nas extremidades são realizados os ensaios radiográficos por uma extensão de aproximadamente 205 mm de acordo com a API ou 300 mm pela DNV. [6]

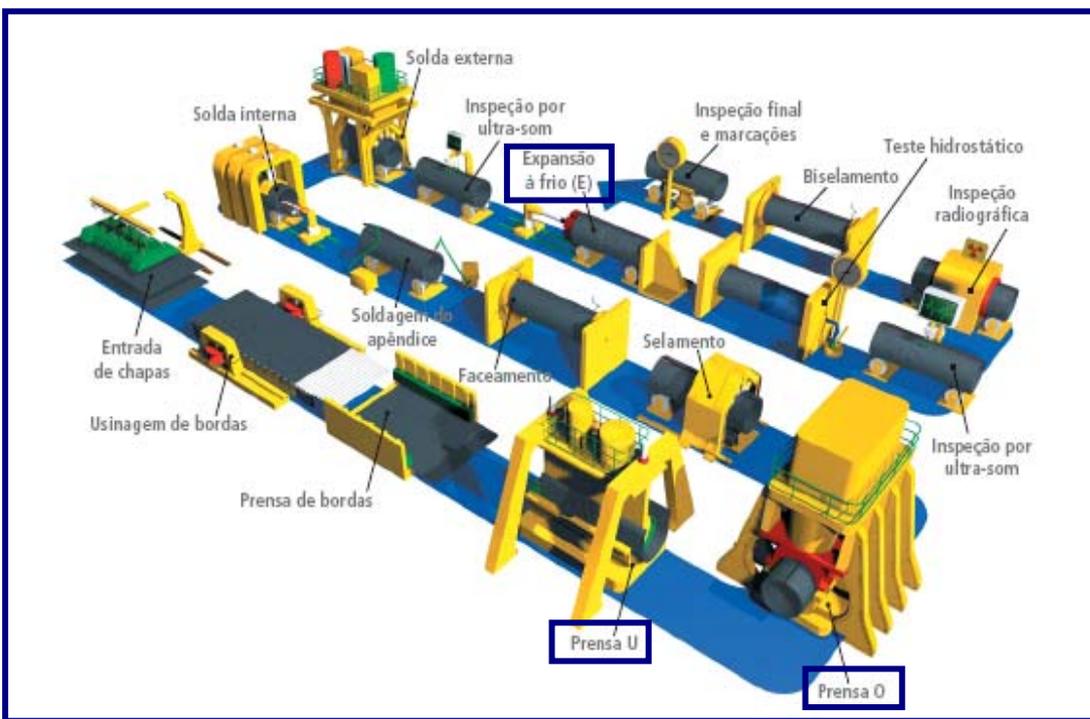


Figura 3: Processo UOE



Figura 4: Prensagem da chapa na forma de U

2.2.

Corrosão

Define-se corrosão como sendo um conjunto de deterioração progressiva dos metais em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o metal e o meio ambiente.

Em muitos casos, a corrosão nada mais é do que a reversão natural dos metais para a forma de compostos mais estáveis, que são justamente os minérios originais. Conclui-se, portanto que, nestes casos, a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos, o que está ilustrado na Figura 5.

A condição mais estável dos metais na natureza é a de composto, que apresenta o mais baixo nível de energia interna. Para se obter um metal, cede-se energia ao composto (minério) por intermédio dos processos metalúrgicos. Disso resulta que o nível de energia do metal é mais elevado que o do composto de onde se originou. Assim, o metal se encontra num estado de equilíbrio metaestável e, havendo condições propícias, ocorrem as reações de corrosão, que devolvem o metal à sua forma original de composto, obviamente liberando energia. [7, 8]

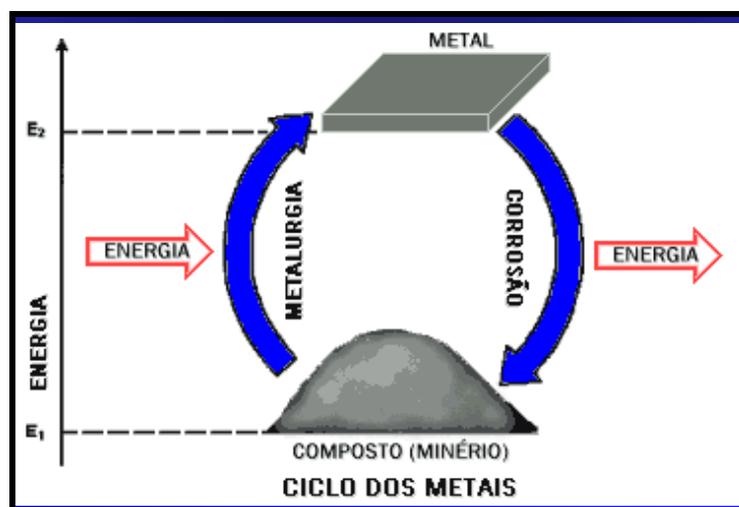


Figura 5: O ciclo dos metais

No estudo da corrosão as pilhas eletroquímicas (Figura 6) são de grande importância e basicamente apresentam os seguintes componentes:

- Anodo: eletrodo em que há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos entra no eletrólito.
- Eletrólito: condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo.

- c) Catodo: eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) provocam reações de redução.
- d) Circuito elétrico: ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

Retirando-se um desses componentes elimina-se a pilha e, conseqüentemente, diminui a possibilidade de corrosão. ^[9]

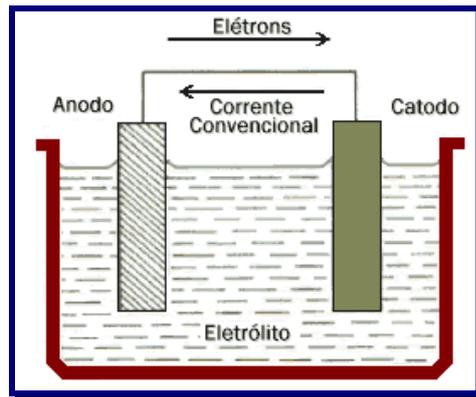


Figura 6: Pilha de corrosão eletroquímica

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas, íons, elétrons, ou ambos. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, com o que os íons carregados positivamente tendem a ficar retidos na superfície do metal. Após um tempo relativamente curto estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário caracterizado pela formação da dupla camada elétrica. Esta dupla camada mostra claramente que na interface metal/solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial depende do sistema em consideração. A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará na imersão dentro da solução de um terminal metálico que irá dar origem a um outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma referência de potencial relativa com um eletrodo de referência. ^[10]

A seleção adequada do eletrodo de referência depende da sua aplicação num dado sistema, como são a durabilidade e rugosidade e das propriedades do eletrólito. Pode ser usado na medida deste potencial o *eletrodo padrão de hidrogênio* (Standard hydrogen electrode, SHE) constituído de um fio de platina recoberto com platina finamente dividida, conhecido como negro de platina, que adsorve grande quantidade de hidrogênio, agindo como se fosse um eletrodo de hidrogênio. Esse eletrodo é imerso em uma solução 1M de íons hidrogênio (por exemplo, uma solução 1M de HCl), através da qual o hidrogênio gasoso é borbulhado sob pressão de 1 atmosfera e temperatura 25°C. O potencial deste eletrodo de referência é zero.

Devido as inconveniências do uso do SHE, outros eletrodos de referência são utilizados na prática como o *eletrodo saturado de calomelano* (Standard Calomel Electrode, SCE). O eletrodo de calomelano consiste de mercúrio em contacto com cloreto mercurioso, Hg_2Cl_2 , e uma solução de cloreto de potássio, KCl. O potencial deste eletrodo (1M de KCl) referido ao eletrodo padrão de hidrogênio é +0,28V.^[9]

2.3.

Corrosão com Dióxido de Carbono

2.3.1.

Histórico

As pesquisas nesta área começaram nos finais dos anos 60 e no começo dos anos 70. Estudos mais aprofundados da corrosão com dióxido de carbono e o efeito de vários fatores sobre seu modelo e taxas de corrosão foram realizados a partir de 1980. Durante este período, foi encontrado que a corrosão dos aços em ambientes aquosos livres de oxigênio contendo dióxido de carbono é de caráter eletroquímico. Pesquisas subsequentes mostraram que o efeito do dióxido de carbono está associado com o aumento na quantidade de hidrogênio desenvolvido no cátodo, além da formação do filme de carbonato de ferro como produto de corrosão sobre a superfície do metal.^[11]

Os primeiros problemas associados ao CO_2 ocorreram no Mar Norte em 1976, quando vários sistemas submarinos falharam com menos de dois anos de operação. Iniciando-se então diversas pesquisas, para entender melhor os

mecanismos da corrosão pelo CO₂ e suas formas de proteção. Naquela época, a regra utilizada para a análise da corrosividade por CO₂ tinha como base a sua pressão parcial. Entretanto, já foram registrados casos onde a corrosão por CO₂ produziu danos apesar da pressão parcial do CO₂ ser baixa (11 a 4 psi). Atualmente é sabido que existem outros parâmetros, além da pressão parcial e do teor de água considerados importantes na avaliação da corrosividade por CO₂.^[12]

2.3.2.

O Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono geralmente ocasiona uma forma de corrosão denominada “corrosão por CO₂”, ou “sweet corrosion”. A severidade deste tipo de corrosão depende das variáveis do processo sendo sua localização e morfologia influenciada por uma complexa interação de parâmetros do ambiente, tais como pH, temperatura, pressão parcial de CO₂, e a presença de ácidos orgânicos.

A corrosão do aço pelo CO₂ tem como característica o aumento da corrosividade do meio atribuído a uma acidificação induzida pela reação de dissociação do CO₂ na água.

Esta forma de corrosão pode apresentar diferentes morfologias: localizada (pites), uniforme (generalizada) ou em camadas (mesa). Cada tipo de corrosão dependerá das condições operacionais, sendo essencialmente influenciada pela temperatura e velocidade de escoamento do fluido. Muitos dos problemas de corrosão observados em meios com CO₂ são do tipo localizado, onde diversos pontos da parede do duto sofrem um ataque acentuado (pite). Dependendo das condições do fluido, esses pites podem se formar em taxas aceleradas, levando a uma falha prematura da tubulação. Apesar da corrosividade pelo CO₂ ser tema de muitos estudos nos últimos 20 anos, o conhecimento completo do seu mecanismo e previsão da corrosividade não são completamente dominados.

A forma mais predominante de corrosão encontrada na produção de óleo e gás é a causada pelo CO₂. O dióxido de carbono é muito corrosivo para as tubulações de aço carbono assim como para os equipamentos utilizados na indústria de produção. Os custos do controle por corrosão são significantes e são principalmente relacionados aos programas de controle e substituição de matérias. Aproximadamente 60% das falhas de corrosão são associadas à corrosão pelo CO₂

principalmente devido ao inadequado conhecimento e a baixa resistência do aço carbono a este tipo de corrosão. [13]

Para o caso de gasodutos, o dióxido de carbono está presente na mistura gasosa, que compõe o gás natural, desde que esteja presente a água livre, ou seja, água no estado líquido nas condições de pressão e temperatura de operação. [14]

2.3.3.

Principais fatores que afetam a corrosividade pelo CO₂

Durante muitos anos a corrosividade pelo CO₂ foi unicamente relacionada com a pressão parcial do CO₂. Assim, se a pressão parcial do CO₂ fosse menor que 7 psi o meio seria considerado levemente corrosivo (< 0.0125 mm/ano), entre 7 e 15 psi a corrosividade poderia ser considerada moderada, caso maior que 15 psi seria severa e muito severa se maior que 30 psi. Mas já foram registrados casos de corrosão causada por CO₂ apesar da pressão parcial ser baixa (11 a 4 psi). Assim, é importante considerar outros fatores na avaliação da corrosividade ao CO₂, tais como: [12, 13]

- Temperatura
- Conteúdo do CO₂
- pH
- Composição química da água (cloreto, teor de bicarbonato)
- Velocidade das fases (água, gás e óleo/condensado)
- Concentração de íons ferro na solução
- Conteúdo de oxigênio

Alguns desses fatores vão influenciar o pH da água, a formação ou não de produtos de corrosão protetores e na exposição dos equipamentos (p.ex. tubulações) em contato direto com a água, onde o resultado final é expresso em termos de taxa de corrosão.

Como pode -se observar, existem vários fatores que afetam a corrosão pelo CO₂, além de só a pressão parcial do CO₂ ou teor de CO₂,

A ocorrência de corrosão por CO₂, pode ser observada em diferentes lugares onde exista água livre. O gás natural pode conter gases corrosivos na sua mistura

como CO₂ e/ou H₂S, ou contaminantes como o oxigênio, que na presença de água podem levar à corrosão do aço carbono.

Anormalidades no sistema de desidratação do gás, que permitam o ingresso de umidade, mesmo que esporadicamente, em um duto projetado para operar com gás seco sem injeção de inibidores, pode levar a problemas graves de corrosão.

P. Ferreira e C. Ferreira ^[12] mostraram três exemplos da avaliação inadequada de corrosão por CO₂, em sistemas de produção como: no ambiente de poço, planta de produção e duto.

- **Corrosão em ambiente de poço**

O caso prático a seguir mostra a avaliação de um campo marítimo de gás não-associado, cujo teor de CO₂ é de 0,35%, sem H₂S e sem água produzida. A água presente é apenas originada por condensação do vapor de água presente no gás natural. A temperatura prevista para a cabeça de poço ao longo dos anos é constante e igual a 61°C. Os resultados do estudo mostraram a alta agressividade do fluido (com base na taxa de corrosão), onde o material inicialmente escolhido, aço carbono, mostrou-se inadequado. Como consequência, a especificação do material das colunas dos poços foi alterada, sendo escolhida uma liga especial resistente à corrosão pelo CO₂.

Já para as linhas de coleta submarinas, linhas de surgência, que transportam os fluidos produzidos dos poços até a plataforma, apresentaram taxas de corrosão elevadas, sendo maior no início da linha devido à condensação inicial do vapor de água. Igualmente no caso do poço, as condições de projeto foram alteradas. Entretanto, para as condições de integridade desejada, ao invés do uso de material especial, a opção mais econômica foi a utilização de um duto em aço carbono com maior sobreespessura de corrosão e a injeção contínua de inibidores.

- **Corrosão em planta de produção**

Outro exemplo interessante são as plantas de produção, principalmente a parte do sistema de compressão de gás. Em muitos projetos, devido à análise errada de que a pressão parcial de CO₂ menor que 7 psi ou que o teor de CO₂ é inferior a 0,5% ou 0,1%, os materiais não são selecionados adequadamente ou deixam de prever a injeção de inibidores de corrosão para a parte do sistema onde há presença de água livre. Isto já acarretou sérios problemas de manutenção em

compressores, além de perdas de produção. Estimativas feitas em uma das áreas de produção marítima no Brasil computaram custos de US\$ 55 mil/mês com a manutenção de turbo máquinas nos últimos 10 anos, devido a problemas na qualidade do gás. Tais problemas foram acarretados devido à presença de partículas líquidas ou por produtos de corrosão.

- **Corrosão em dutos**

Um outro exemplo é apresentado pelos autores para um duto submarino de transferência, de baixa pressão.

O gás natural neste caso possui 2,8% de CO₂, porém a pressão parcial de operação do duto é de apenas 75 psia, ou seja, 5,2 Kgf/cm², com temperatura de 25°C. No caso em questão, o gasoduto de baixa pressão escoava gás úmido de uma plataforma para uma estação terrestre, em condições de velocidade muito baixas.

Mesmo com uma pressão parcial de CO₂ de 2,05 psia, ou seja, inferior a 7 psia, a taxa de corrosão obtida com a instalação da monitoração foi muito alta, obrigando a adoção de um tratamento do gás com inibidores de corrosão, além do aumento da frequência de passagem de pigs.

2.4.

Mecanismo da corrosão por CO₂

2.4.1.

Reações químicas

Uma variedade de reações químicas podem atuar junto com o processo de corrosão, algumas homogêneas (ocorrendo na solução) e outras heterogêneas (ocorrendo na superfície do metal). A hidratação e dissolução são tipicamente reações químicas homogêneas na corrosão com CO₂ e a precipitação do carbonato de ferro é considerada um tipo de reação química heterogênea. ^[15] Algumas reações químicas típicas no processo de corrosão com CO₂ podem ser:

A hidratação do CO₂ na água para formar o ácido carbônico (H₂CO₃):



O ácido carbônico pode dissociar-se em duas possíveis reações:





Em situações práticas, da corrosão por CO_2 , muitas outras espécies estão presentes na solução, conseqüentemente um maior número de reações químicas adicionais podem ocorrer. Uma lista destas possíveis reações é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Reações eletroquímicas ^[15]

	Reação	Constante de Equilíbrio
Dissolução do Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2 (\text{g}) \Leftrightarrow \text{CO}_2(\text{e})$	$K_{\text{sol}} = C_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}_2}$
Dissociação da água	$\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_{\text{wa}} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{OH}^-}$
Hidratação do CO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_{\text{hy}} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{H}_2\text{CO}_3} / C_{\text{CO}_2}$
Dissociação do H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{\text{ca}} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{HCO}_3^-} / C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$
Dissociação do HCO_3^-	$\text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{\text{bi}} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{CO}_3^{2-}} / C_{\text{HCO}_3^-}$
Dissolução do H_2S	$\text{H}_2\text{S} (\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{e})$	$K_{\text{H}_2\text{S}} = C_{\text{H}_2\text{S}} / P_{\text{H}_2\text{S}}$
Dissociação do H_2S	$\text{H}_2\text{S} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$K_{\text{H}_2\text{S}} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{HS}^-} / C_{\text{H}_2\text{S}}$
Dissociação do íon HS^-	$\text{HS}^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$K_{\text{HS}^-} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{S}^{2-}} / C_{\text{HS}^-}$
Dissociação do ácido acético	$\text{HAc} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ac}^-$	$K_{\text{HAc}} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{Ac}^-} / C_{\text{HAc}}$
Dissociação do anion HSO_4^-	$\text{HSO}_4^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{\text{HSO}_4^-} = C_{\text{H}^+} * C_{\text{SO}_4^{2-}} / C_{\text{HSO}_4^-}$
Precipitação do Carbonato de Ferro	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{FeCO}_3$	$K_{\text{sp}} = C_{\text{Fe}^{2+}} * C_{\text{CO}_3^{2-}}$

* significa multiplicação

As reações químicas são muitas vezes mais rápidas comparadas a outros processos acontecendo simultaneamente preservando assim o equilíbrio químico na solução. Por outro lado, quando as reações químicas são lentas, outros processos tais como reações eletroquímicas ou difusão, mais rápidos podem se unir ao não equilíbrio da solução, cada um destes caminhos pode alterar a taxa de processos eletroquímicos na superfície e a taxa de corrosão. Isto é particularmente certo quando como resultado da alta concentração de espécies, a solubilidade limite é excedida e a precipitação do filme na superfície ocorre. Num processo de

precipitação, a nucleação heterogênea ocorre primeiro na superfície do metal ou nos poros de um filme já existente desde que a nucleação homogênea no volume da solução tenha uma concentração maior das espécies. A nucleação é seguido pelo crescimento cristalino do filme. Em algumas condições, o filme pode ser protetor e diminuir a taxa de corrosão, atuando como uma barreira à difusão das espécies envolvidas na reação de corrosão.

Na corrosão pelo CO_2 , quando a concentração dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excedem a solubilidade limite, estas se combinam para formar o carbonato de ferro.

2.4.2.

Reações eletroquímicas na superfície do metal

A presença de CO_2 eleva a taxa de corrosão do aço carbono em soluções aquosas porque aumenta a taxa da reação de evolução do hidrogênio. Em ácidos fortes, quando são completamente dissociados, a taxa de evolução do hidrogênio ocorre de acordo com a reação:



Em soluções com CO_2 , onde normalmente $\text{pH} > 4$, o fluxo de íons H^+ é pequeno e conseqüentemente é a presença de H_2CO_3 que permite a evolução de hidrogênio a uma taxa mais alta. Assim mesmo para $\text{pH} > 4$ a presença de CO_2 leva a taxas de corrosão maiores que deveriam ser encontradas em soluções de ácidos fortes ao mesmo pH. ^[15]

A pH 6, os principais processos que ocorrem no cátodo são a redução do H_2CO_3 e HCO_3^- (reações 4, 5, 6). ^[16]



A dissolução eletroquímica do ferro (reação 7) na solução é a reação anódica dominante na corrosão com CO_2 .



2.4.3.

Processo de transporte

Da descrição dos processos eletroquímicos fica claro que algumas espécies na solução são produzidas na superfície do metal (p.ex. Fe^{2+}) enquanto outras são afastadas (p. ex. H^+). O gradiente de concentração estabelecido será ligado à difusão molecular das espécies a partir da solução à superfície do metal. No caso da difusão ser mais rápida que os processos eletroquímicos, a mudança de concentração na superfície do metal será pequena. Por outro lado, a taxa dos processos eletroquímicos depende da concentração das espécies na superfície. Portanto, existe uma relação entre os processos eletroquímicos na superfície do metal (corrosão) e os processos na camada difusa (i.e. difusão na camada limite).

Muitas das espécies envolvidas em soluções com CO_2 são eletricamente carregadas (íons) e têm diferentes coeficientes de difusão. O que significa que estes se difundem na solução com diferentes velocidades. Conseqüentemente, qualquer difusão ocorrendo como um resultado da existência de gradiente de concentração tende a separar as cargas. Portanto, uma pequena separação de cargas poderá ocorrer e formar um gradiente de concentração na solução que poderá acelerar a difusão dos íons mais lentos e reter aqueles mais rápidos, um processo chamado eletromigração ou simplesmente migração. ^[15]

2.5.

Filme de Carbonato de Ferro

Estudos sobre a corrosão pelo CO_2 na literatura ^[17, 18] mostram que as taxas de corrosão podem ser significativamente reduzidas quando o filme de carbonato de ferro precipita sobre a superfície do metal. A reação geral é:



A precipitação do filme será dada quando a concentração dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excedam a solubilidade limite (K_{sp}), a que é função da temperatura e da força iônica.

A formação e estabilidade do filme de carbonato de ferro pode ser ou não protetor e vai depender da influencia de certos fatores do meio, como:

2.5.1.

Influência do pH

As taxas de corrosão uniforme em soluções saturadas com CO_2 diminuem com o aumento do pH. A diminuição está relacionada com a formação dos sais de carbonato (p. ex. carbonato de ferro) e bicarbonatos (reações 5 e 6) assim como a diminuição na solubilidade do FeCO_3 .^[19,20]

Silva et. al.^[21] estudaram a formação do filme de carbonato de ferro sobre os aços API X52, X60, X65 e X70 imersos numa solução de 3% NaCl a 20°C, sendo o pH da solução 3,9. Nestas condições encontram um produto de corrosão (FeCO_3) não uniforme, pouco compacto e facilmente removível da superfície do metal.

Muñoz et. al.^[22], também estudou a formação do filme de carbonato de ferro sobre o aço X70 e encontrou que na primeira hora de imersão o filme formado não foi uniforme, e que foi facilmente removível ao pH de 3,9 e temperatura de 20°C, onde os processos de precipitação são lentos comparados com as reações de corrosão.

2.5.2.

Influencia da temperatura

A temperatura é outro parâmetro importante para se avaliar a formação e estabilidade de filmes de carbonato de ferro em meios de CO_2 .

Das e Khanna^[23] estudaram a influência da temperatura (30°C até 120°C) sobre a formação do filme de carbonato de ferro para aços de baixo carbono. Eles encontraram que, a baixas temperaturas, as taxas de corrosão foram incrementadas devido a dissolução contínua dos íons Fe^{2+} na solução como resultado da formação de um filme poroso e não protetor de FeCO_3 . As taxas de corrosão aumentaram consideravelmente para a temperatura de 90°C, devido ao incremento da porosidade do filme. Entretanto, acima de 90°C, um filme mais denso foi formado, e a 120°C as taxas de corrosão diminuíram consideravelmente.

Dugstad e Box^[18] estudaram os mecanismos da formação do filme protetor para temperaturas de 40°C até 120°C, e observaram que para temperaturas maiores que 60°C, a taxa de precipitação é rápida e o filme começa a se formar. O filme não se forma facilmente a temperaturas mais baixas (<40°C) onde a taxa de

precipitação é muito mais lenta. O filme formado a 120°C foi menos protetor que o obtido a 80°C.

Rajappa^[24] demonstrou que a cinética de precipitação do filme de FeCO₃ é extremamente dependente da temperatura. A temperaturas baixas (<60°C), o filme não é aderente e é transportado para longe da superfície pelo movimento do próprio fluido.

Song et. al.^[25] construíram um modelo para determinar os mecanismos de corrosão pelo CO₂, e encontraram que as taxas de corrosão aumentaram para temperaturas maiores. O modelo necessita ser melhorado e incluir o efeito da escala passiva sobre as taxas de corrosão para pressões e temperaturas mais altas.

2.5.3.

Influencia da microestrutura do aço

A microestrutura final dos aços é determinada pela composição química e os tratamentos termomecânicos usados durante o processo de fabricação. Apesar dos critérios do projeto ser principalmente focalizados sobre as propriedades mecânicas e na soldabilidade, as resistências à corrosão são também afetadas.^[13] Como mostrado por Lopez et. al.^[26] que estudaram as características da camada corrosiva (morfologia, espessura e composição) formada sobre o aço carbono. As características do filme foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A solução testada foi 5%NaCl saturada com CO₂ a pH de 6 e temperatura de 40°C. Dos resultados, foi concluído que a microestrutura do aço influencia as propriedades da camada corrosiva, além da morfologia e proporção dos vários componentes químicos.

Trabalhos recentes têm mostrado que as diferentes fases na microestrutura do aço fornecem locais para as reações anódicas e catódicas, tornando importante o estudo da forma, tamanho e distribuição destas fases nas taxas de corrosão. Tem sido reportado que a presença de carbetos (p.ex. cementita [Fe₃C]) ajudam na formação de filmes não protetores. É sabido que a Fe₃C é mais catódico que a ferrita, o que leva à formação de uma microcélula galvânica entre a Fe₃C e a ferrita, resultando em ataques severos nas bandas da perlita^[27, 28].

Quando o aço é corroído, o filme da superfície com Fe₃C frequentemente está presente. A Fe₃C não é um produto de corrosão já que forma parte da

microestrutura do metal. A Fe_3C pode ser visto como esqueleto do metal que permanece após o processo de corrosão tirar o resto do metal. O filme de Fe_3C frequentemente é conhecido como “porção do metal não corroída”. Estes filmes são muito porosos e não protetores.^[20]

Mora e Turgoose^[29] estudaram a formação do filme de carbonato de ferro usando medidas eletroquímicas as quais indicaram a existência do filme para curtos períodos de tempo. Entretanto, assim que o tempo foi incrementado as taxas de corrosão aumentaram, efeito atribuído ao incremento da área não oxidável de Fe_3C . A grande área catódica de Fe_3C parece ter maior importância no comportamento nas medidas eletroquímicas que no produto de FeCO_3 formado.

Masakatsu e Hideki^[30] estudaram a microestrutura dos aços J55 e N80 numa solução com CO_2 a 80°C . Eles observaram que o aço J55 com microestrutura ferrítica/perlítica mostrou melhores resistências à corrosão localizada que o aço N80 com microestrutura martensítica. Isto pode ser explicado pela morfologia do produto de corrosão. O aço J55 apresenta uma fase de cementita laminar ajudando no ancoramento dos produtos de corrosão. No caso do aço N80, que, contém cementita dispersa para atuar como local catodo, o produto de corrosão sai porque não tem onde ancorar-se. Por isso, o aço N80 apresentou severo dano de corrosão no sítio sem produto de corrosão.

Geralmente pode-se inferir que a precipitação de filme de FeCO_3 sobre o aço-carbono é capaz de reduzir as taxas de corrosão metálica. Entretanto, devido às características não-uniformes desse filme, pode favorecer ao aparecimento de corrosão localizada. Nesic et. al.^[17] propuseram um modelo teórico da corrosão por CO_2 no qual os focos principais eram os fatores que diretamente influenciam a formação do filme de FeCO_3 no processo de corrosão por dióxido de carbono. O autor sugere que as taxas de corrosão não estariam associadas com a espessura do filme formado, mas sim com o percentual de recobrimento superficial. Este recobrimento é na verdade responsável por bloquear uma porção, ou em alguns casos, toda a extensão da superfície, prevenindo-se a dissolução metálica subsequente. O mecanismo de precipitação retrata que, durante o processo corrosivo ocorre o aparecimento de vazios entre o filme e a superfície do metal. A velocidade com que estes vazios aparecem caracteriza a formação de diferentes coberturas protetoras, ou seja, densas ou porosas, grossas ou finas. Esse fenômeno

é denominado de “tendência incrustante”, modificando-se com o tempo conforme as taxas de corrosão ou precipitação sofram qualquer variação.