



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

Caracterização por Difração de Raios X de Produtos de Corrosão formados em Colunas de Revestimento utilizadas em aplicações de Óleo e Gás

Jair Braga Gabriel

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro

Janeiro de 2020

CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PRODUTOS DE CORROSÃO
FORMADOS EM COLUNAS DE REVESTIMENTO UTILIZADAS EM APLICAÇÕES
DE ÓLEO E GÁS

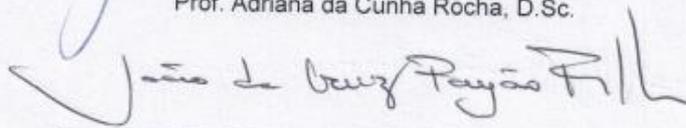
Jair Braga Gabriel

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

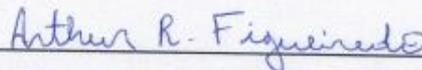
Examinado por:



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.



Prof. João da Cruz Payão Filho, D.Sc.



Arthur Ribeiro Figueiredo, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO de 2020

Gabriel, Jair Braga

Caracterização por Difração de Raios X de Produtos de Corrosão formados em Colunas de Revestimento utilizadas em aplicações de Óleo e Gás/ Jair Braga Gabriel.

– Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2020.

XV, 34 p.: il; 29,7 cm.

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/
Curso de Engenharia de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 32-34

1. Petróleo 2. Colunas de Revestimento 3. API5CTL80 4. Corrosão 5. Difração de Raios X 6. Análise de Rietveld. I. Rocha, Adriana da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Caracterização por Difração de Raios X de Produtos de Corrosão formados em Colunas de Revestimento utilizadas em aplicações de Óleo e Gás

*Dedico a meus pais,
Rosane e Jair, avós,
Geneva e Ruy e à
minha irmã, Mariane.
São a base.*

AGRADECIMENTOS

À minha família: Rosane, Jair, Mariane, Geneva e Ruy, base para meu desenvolvimento como engenheiro e ser humano e, sem esquecer de meus familiares em geral, tios, tias, primos... cada um com sua parcela de contribuição.

Aos meus amigos do colégio pH: Straub, Bap, Pawllo Viana, Ramon, Bastazini, Arruda, Antunes, Pereira, Yashmin, Maria Clara e Amaral pela amizade que se mantém.

Meus amigos de vida: Felipe Póvoa, Bruno David, Fernando Taricano, Renan Soibelman, Gabriel Nassar, João Nassar, Lindell, Sartore, Dudu, Erick, Fernanda, Gabi e Rijkard.

Aos amigos da Metalmat: Igor, Ilusca, Leonardo P., Kawan, Julio, Henrique, Pessanha, Bernardo, João, Ricardo, Aymê, Adriano Caldeirinha, Mateus Rodrigues BB, Victor Hugo, Cony, Ivan, Isabela, Isabel, Cainho, Rocha e Ismael.

Aos amigos do ciclo Básico, Leticia, Gianinni, Carlos, Evelyn, Pedro, Zakhm e especialmente ao Bonde das Três: Rafael, Braga, Maia, Japa, Bernardo e Ronaldo.

Aos grandes amigos que fiz nos tempos de lab do IMA, Fórmula SAE e Intercâmbio.

Aos companheiros de trabalho nos estágios realizados nas empresas Dannemann Siemens e Ambev Vidros, os ensinamentos adquiridos foram essenciais nessa jornada até aqui.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Materiais.

Caracterização por Difração de Raios X de Produtos de Corrosão formados em Colunas de Revestimento utilizadas em aplicações de Óleo e Gás

Jair Braga Gabriel

Janeiro/2020

Orientadora: Adriana da Cunha Rocha

Curso: Engenharia de Materiais

As colunas de revestimento tem função essencial no ramo de petróleo. São utilizadas principalmente com o intuito de proteger as seções do poço, sendo as mesmas colunas geralmente feitas de metais. Neste trabalho foi explorado o uso do aço API5CTL80. O interesse e necessidade de pesquisa nesse tipo de material deve-se a potenciais problemas com corrosão e à necessidade de identificar e mensurar os compostos formados com o tempo de uso em regiões de exploração petrolífera. Ao longo do trabalho, foram caracterizados exemplos práticos de corrosão formados nesse tipo de coluna para diferentes condições de temperatura e meio corrosivo, sendo obtida a quantificação de fases formadas por meio da metodologia de Difração de Raios X (DRX), utilizando o método de Rietveld para a análise quantitativa de fases formadas em cada condição. Os resultados apresentados envolvem principalmente a formação de compostos derivados de H_2S e CO_2 , obtendo resultados concretos que demonstraram corrosão maior naquelas amostras com maiores teores de Cementita, Mackinawita e menores de Ferrita.

Palavras-chave: Petróleo, Colunas de Revestimento; API5CTL80, Corrosão; Difração de Raios X, Análise de Rietveld.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

Characterization by XRay Diffraction of Corrosion Products formed in Casing
Strings used on Oil and Gas Applications

Jair Braga Gabriel

January/2020

Advisor: Adriana da Cunha Rocha

Course: Materials Engineering

Casing strings have an essential role in the oil industry. Mainly used to protect drilled well sections, the strings are generally made of metals, and in this work the use of the steel API5CTL80 is explored. The interest and need for research on this type of material is due to potential corrosion problems and the need to identify and measure compounds formed over time in oil exploration regions. Throughout this work, practical examples of corrosion in this type of column were characterized, obtaining the phases quantification by the X-ray Diffraction (XRD) methodology and, using the Rietveld method, obtaining the quantitative analysis for each sample. The results presented mainly involve the formation of compounds derived from H_2S and CO_2 , obtaining results that demonstrated a bigger corrosion in those samples whose contents of Cementite and Mackinawite were bigger and where the Ferrite content was smaller.

Keywords: Petroleum; Casing Strings; API5CTL80; Corrosion; XRD; Rietveld Analysis;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Colunas de revestimento	3
2.2 Ligas Resistentes à Corrosão.....	7
2.2.1 Aços do tipo API 5CT	7
2.2.2 Aço L80	7
2.3 Corrosão em ambientes de óleo e gás.....	10
2.3.1 Corrosão por CO ₂	12
2.3.2 Corrosão por H ₂ S.....	12
2.3.3 Formação do filme.....	13
2.4 Raio x.....	14
2.4.1 Geração de Raios x	14
2.4.2 Difração de Raios X.....	17
2.4.3 Difratorômetro de Raio-X.....	18
2.4.4 Método de Rietveld.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Materiais.....	21
3.2 Ensaios para obtenção dos filmes	21
3.3 Difração de raio-x	21
3.4 Quantificação de fases.....	21
4. RESULTADOS	22
4.1 Difractogramas	22
4.2 Análise quantitativa.....	24
5. DISCUSSÃO	25
5.1 Quantificação das fases formadas nas amostras	27
5.1.1 Amostra 1	27
5.1.2 Amostra 2.....	28
5.1.3 Amostra 3.....	28
5.1.4 Amostra 4.....	29
6. CONCLUSÃO	30
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	31
8. REFERÊNCIAS.....	32

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura da rocha sedimentar, adaptado de [1]	1
Figura 2 - Coluna de Revestimento do Poço, adaptado de [2]	3
Figura 3 – Revestimentos antes da Produção, adaptado de [7]	5
Figura 4 – Revestimento de Produção, adaptado de [7]	5
Figura 5 – Liners e suas variações, adaptado de [7]	6
Figura 6 – Influência do teor de cromo e taxa de corrosão em aços, adaptado de [17].	8
Figura 7 – Microestrutura Martensítica Revenida, adaptado de [19]	9
Figura 8 – Diagrama de Transformação Isotérmica, adaptado de [16]	9
Figura 9 – Revenido e Têmpera, adaptado de [16]	10
Figure 10 – Corrosão em tubo, adaptado de [21]	10
Figura 11 – Principais motivos de corrosão em ambientes de óleo e gás	11
Figura 12 - Mecanismo de corrosão no H ₂ S, adaptado de [22]	13
Figura 13 – Tubo de Raio x, adaptado de [24]	15
Figura 14 – Elementos do tubo, adaptado de [26]	15
Figura 15 – Decaimento e SWL (menor comp. de onda e maior intensidade), adaptado de [26]	16
Figura 16 – Radiação Branca, adaptado de [27]	16
Figura 17 – Difração de Rx, adaptado de [27]	18
Figura 18 – Geometria B-B, adaptado de [27]	18
Figura 19 – Difratoograma, adaptado de [32]	19
Figura 20 – Resultados do padrão calculado x observado para a amostra 1	22
Figura 21 – Resultados do padrão calculado x observado para a Amostra 2	23
Figura 22 – Resultados do padrão calculado x observado para a amostra 3	23
Figura 23 – Resultados do padrão calculado x observado para a amostra 4	24
Figura 24 – Diferentes Morfologias, adaptado de [39]	26

Lista de Equações

Equação 1.....	11
Equação 2.....	11
Equação 3.....	12
Equação 4.....	12
Equação 5.....	12
Equação 6.....	12
Equação 7	12
Equação 8.....	17
Equação 9.....	19
Equação 10.....	20

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição comum do 9Cr.....	7
Tabela 2 – Composição comum do 13Cr.....	7
Tabela 3 – Valores mínimos de resistência.....	8
Tabela 4 – Análise Quantitativa das fases presentes nas superfícies das amostras...	24
Tabela 5 – Fases precipitadas na superfície da amostra 1 obtidas por Rietveld	27
Tabela 6 – Fases precipitadas na superfície da amostra 2 obtidas por Rietveld	28
Tabela 7 – Fases precipitadas na superfície da amostra 3 obtidas por Rietveld	28
Tabela 8 – Fases precipitadas na superfície da amostra 4 obtidas por Rietveld	29

1. INTRODUÇÃO

De origem fóssil e com necessidade de vários anos para sua formação, o petróleo se origina de rochas sedimentares em áreas marítimas e terrestres, advindo dos restos de pequenas plantas e plânctons que morreram nos mares antigos há milhões de anos.

Ao longo dos anos, os organismos se deterioraram nas camadas sedimentares nas quais havia pouco ou nenhum oxigênio presente. Os micro-organismos ali presentes dividiram esses deteriorados em compostos ricos em carbono, que formaram camadas orgânicas. O material orgânico se misturou com os sedimentos, formando a chamada, na linguagem dos petroleiros, rocha-fonte. À medida que novas camadas sedimentares foram se depositando, elas exerciam pressão e calor intensos nessa rocha, destilando o material orgânico em petróleo bruto e gás natural.

A exploração desses recursos envolve a identificação desses territórios e rochas, conforme figura 1, com condições favoráveis à exploração e perfuração e, exatamente essa exploração dos poços levou à execução deste trabalho, tendo como principal objetivo ver as potenciais degradações e produtos corrosivos formados em aços do tipo API5CTL80, mapeando precauções a serem tomadas.

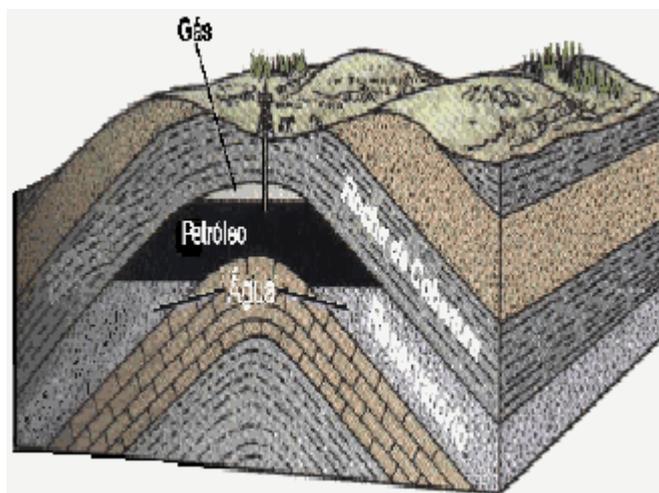


Figura 1 – Estrutura da rocha sedimentar, adaptado de [1]

Em certo estágio da perfuração de poços de petróleo e gás, torna-se essencial revestir as paredes do poço com tubos de aço, chamadas então de colunas de revestimento. O revestimento serve a vários propósitos durante o histórico de perfuração e produção de poços de petróleo e gás, que incluem, dentre outros motivos, segundo Rahman e Chilingarian (1995):

(i) Manter o orifício aberto, impedindo que as formações fracas colapsem;
(ii) Proteger a formação aquífera da potencial contaminação através de fluidos de perfuração

(iii) Fornecer um suporte adequado para cabeças de poço (terminação de superfície do poço) e válvulas de segurança contra vazamentos, que controlam a pressão subterrânea, e para a instalação de tubos e equipamentos subterrâneos.

É de se esperar que os ambientes nos quais encontram-se essas colunas de revestimentos sejam consideravelmente hostis, necessitando então de um material que forneça, entres outros, resistência a altas pressões e, conforme abordado de forma principal nesse trabalho, à corrosão. Todos esses desafios exigem tecnologias avançadas, equipamentos aprimorados e materiais de alto desempenho, afinal o intuito é garantir uma produção segura. Isso leva ao uso de aços API5CTL80 desse tipo no estudo de caso.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi caracterizar exemplos práticos de corrosão formados nesse tipo de coluna para diferentes condições de temperatura e meio corrosivo, sendo obtida a quantificação de fases formadas por meio da metodologia de Difração de Raios X (DRX), utilizando o método de Rietveld para a análise quantitativa de fases formadas em cada condição. Os resultados apresentados envolvem principalmente a formação de compostos derivados de H_2S e CO_2 , obtendo resultados concretos que demonstraram corrosão maior naquelas amostras com maiores teores de Cementita, Mackinawita e menores de Ferrita.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COLUNAS DE REVESTIMENTO

Conforme dito na introdução, todo poço de perfuração requer revestimento. Durante a perfuração é necessária a concentração de grande quantidade de energia de modo a passar pelas formações rochosas que existem e podem impedir a exploração. Esta energia é transferida às rochas, sendo removidas do fundo do poço e carregadas até a superfície pelo fluxo do fluido de perfuração [1]. Frente às condições do ambiente agressivas e potencialmente com altas pressões, formações instáveis, tração, risco de contaminação, as colunas de revestimento são dimensionadas considerando a resistência mínima necessária que os tubos devem apresentar. Podem ser divididas em diferentes tipos ou partes desse revestimento, pois diferentes tamanhos e tipos de revestimento são necessários para diferentes profundidades e funções. A figura 2 apresenta os quatro revestimentos gerais usados para completar um poço são, principalmente:

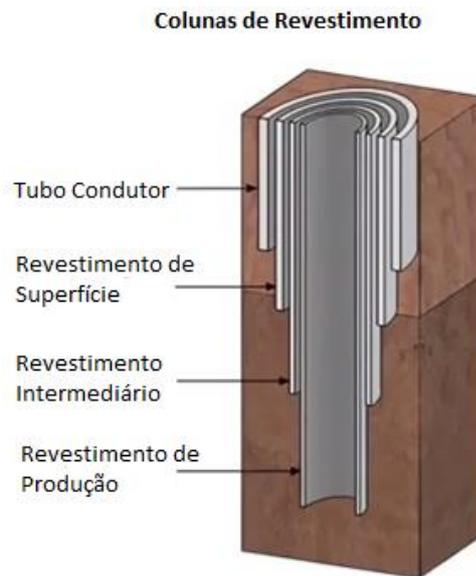


Figura 2 - Coluna de Revestimento do Poço, adaptado de [2]

Tubo Condutor

O tubo condutor varia em comprimento de 12 a 150 metros quando onshore e pode chegar até a 300 metros *offshore*, podendo também atingir meio metro de diâmetro, estando cimentado em todo o seu comprimento. O tubo condutor é a coluna de revestimento mais externa e de contato com a superfície. O principal objetivo é dar suporte estrutural às formações de superfície não consolidadas e impedir que as mesmas venham a cair no poço, o que poderia contaminá-lo. É usado para suportar os

próximos revestimentos ou então retirado na própria superfície após configurar o revestimento de superfície. [3, 4, 5]

Revestimento de Superfície

As profundidades do revestimento de superfície podem chegar até a 1500 metros. Tem como principais funções manter retidas formações rasas não consolidadas (diferente das formações de superfície mencionadas no tópico anterior, essas se encontram abaixo de 500 metros) que podem deslizar para dentro do poço, isolar os suportes de água doce e impedir sua contaminação por fluidos de formação de baixas profundidades. Geralmente é fixado em rochas, por exemplo, a dolomita, para que possa suportar qualquer pressão que possa ser encontrada entre o revestimento de superfície e o próximo revestimento. [4, 5, 6]

Revestimento Intermediário

O revestimento intermediário varia em comprimento de 2000 a 4500 metros, sendo as mais longas necessárias para os casos de prevenção de alguma possível flambagem ou instabilidade da coluna. Encontram-se a uma profundidade estabelecida entre a superfície e o revestimento de produção, a principal razão para tê-lo são os produtos formados que impedem que o poço seja perfurado até a sua profundidade desejada. As chamadas zonas problemáticas são aquelas com pressões anormais de formação (pressões diferentes daquelas pressões hidrostáticas exercidas pelo fluido de formação contido no espaço poroso das rochas sedimentares). Quando pressões anormais de formação estão presentes em uma parte profunda do poço, o revestimento intermediário fica com a função de selar as formações abaixo do revestimento de superfície frente às pressões criadas pelo fluido, dessa forma equilibrando a pressão anormal.

Quando pressões normais são encontradas abaixo das seções com pressão anormal de formação, um novo revestimento intermediário pode ser estruturado, permitindo o uso de fluidos de perfuração mais econômicos. [5,6]

A figura 3 evidencia os 3 revestimentos citados anteriormente.

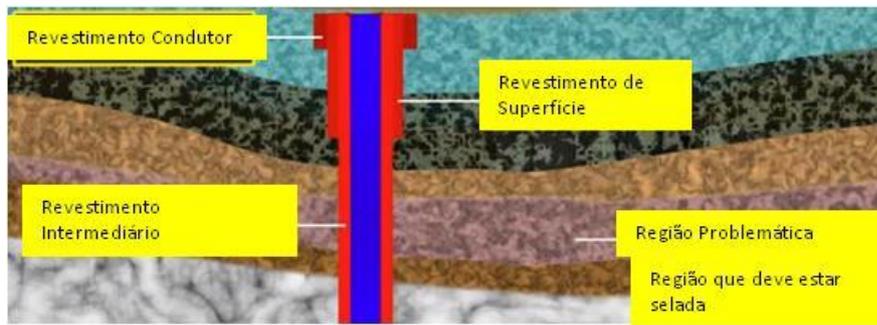


Figura 3 – Revestimentos antes da Produção, adaptado de [7]

Revestimento de Produção

Conforme figura 4, o revestimento da produção é estabelecido por meio das zonas de prospecção, que definem exatamente as atividades de exploração de petróleo. Mantém as formações produtoras à pressão máxima de fechamento (pressão quando o poço está sem fluxo de produção) e dá proteção ao meio ambiente para o caso de haver alguma falha da tubulação durante as operações de produção, além de abrigar as colunas de produção (conduzem os hidrocarbonetos à superfície). O revestimento de produção é cimentado somente o suficiente, assim fornece suporte adicional aos equipamentos subterrâneos e também evita flambagem da coluna, bem como o revestimento intermediário [5,6].

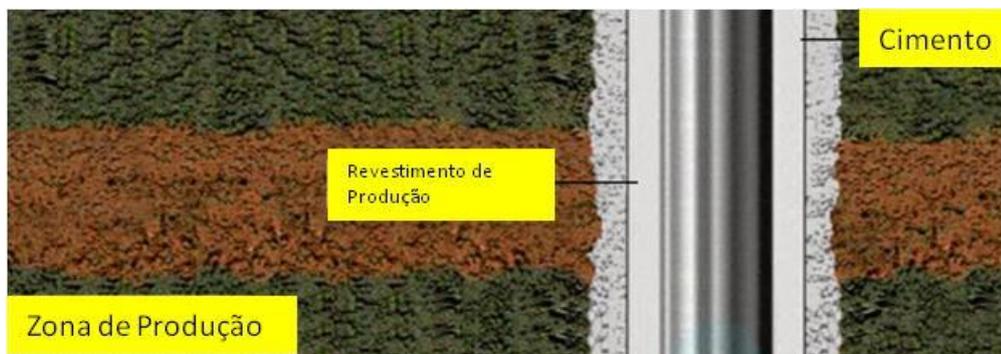


Figura 4 – Revestimento de Produção, adaptado de [7]

Liner.

Os Liners, conforme figura 5, são tubos que geralmente não chegam à superfície, mas estão suspensos a partir do fundo da coluna de revestimento mais larga. Uma das funções do liner é vedar as seções do poço que apresentam problemas ou até mesmo as colunas de produção, sendo das principais vantagens a de reduzir a capacidade de suspensão necessária da sonda de perfuração. [6,8]

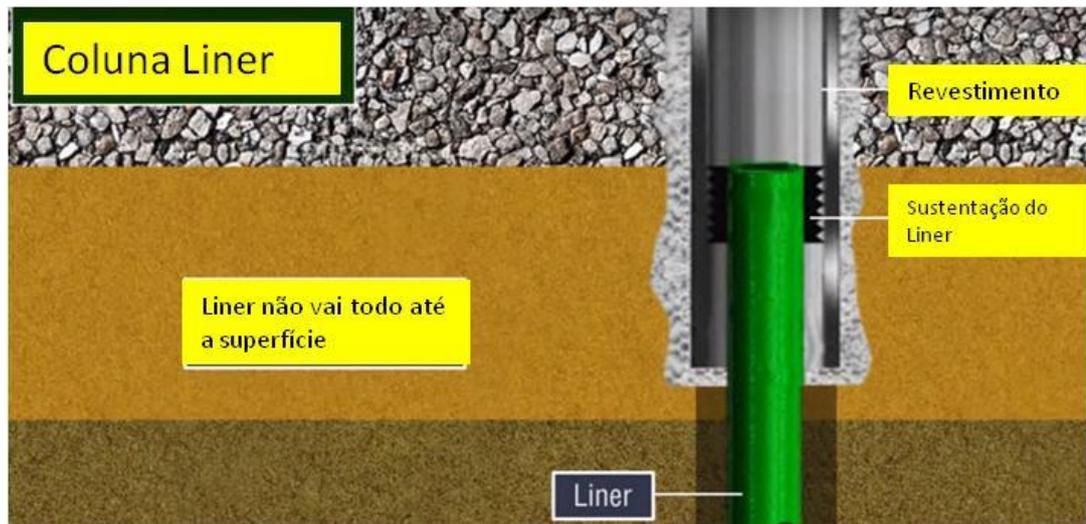


Figura 5 – Liners e suas variações, adaptado de [7]

Como mostrado na figura 2, os liners estão em profundidades diferentes e podem ser omitidos dependendo das condições de perfuração. Nas operações da plataforma *offshore*, torna-se necessária a utilização do chamado tubo Caisson, responsável por garantir a estabilidade da superfície do solo sobre a qual o tubo está colocado. [8]

A coluna de revestimento então desce e o espaço entre o revestimento e as paredes do poço tem de ser cimentado, de modo que seja possível fixar a tubulação inserida e evitar que algum fluido migre. A cimentação tem como base uso da pasta de cimento e água, como comumente conhecida, podendo também incluir aditivos. A mistura então adere à superfície externa do revestimento e à parede do poço (nos intervalos existentes que poderiam causar migração dos fluidos).

A cimentação é dividida em: primária, quando realizada logo após a descida de cada coluna do revestimento; e secundária, que corrige os erros cometidos na anterior, caso o cimento não chegue à altura prevista, para vedar canhoneios (orifícios criados no revestimento com a utilização de explosivos, colocando em contato o interior com o meio externo e comunicando o revestimento do poço com a formação produtora, escoando fluidos do reservatório para dentro do poço) abertos exatamente nas zonas às quais se deseja isolar, ou para ser usada de tampão nos casos em que se deseja isolar zonas inferiores ou até mesmo abandonar o poço [9,10]. Trabalhos de cimentação incompetentes podem causar atrasos na produção de óleo e gás, vazamentos atrás do revestimento e perda de integridade do mesmo, devido à corrosão, e, nos piores casos, levando à perda do poço. [11]

2.2 LIGAS RESISTENTES À CORROSÃO

São ligas que contêm elementos como Cromo, Cobalto, Níquel, Molibdênio e Titânio. Quando combinados, tais metais podem promover alta resistência à corrosão, promovendo custos menores com manutenção.

2.2.1 Aços do tipo API 5CT

A norma API 5CT é específica para tubos de aço, incluindo revestimento, tubulação, material de acoplamento e acessórios, além do cálculo das propriedades de desempenho do tubo usado como tal. [13]

2.2.2 Aço L80

O aço a ser utilizado nesse trabalho, conforme mencionado na introdução, refere-se ao tipo API 5CT L80, existindo na norma API dados com relação às diferentes composições, que variam principalmente devido ao teor de Cromo [14], conforme evidenciado para os dois casos das tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Composição comum do 9Cr.

	C	Mn	Mo	Cr	Ni	Cu	Ti	P	S	Si	V
Min	-	0.300	0.900	8,000	-	-	-	-	-	-	-
Max	0.150	0.600	1,100	10,000	0.500	0.250	-	0.020	0.010	1,000	-

Tabela 2 – Composição comum do 13Cr.

	C	Mn	Mo	Cr	Ni	Cu	Ti	P	S	Si	V
Min	0.150	0.250	-	12,000	-	-	-	-	-	-	-
Max	0.220	1,000	-	14,000	0.500	0.250	-	0.020	0.010	1,000	-

O aço L80 é disponibilizado também pelo tipo 1Cr, mais barato que 9 Cr e 13 Cr, mas mais sujeito à corrosão muito pelo menor teor de Cromo presente no mesmo. Apesar disso, o L80 Tipo 1 é comumente usado em muitos campos de petróleo e gás devido à sua resistência satisfatória para os casos de corrosão sob tensão na presença de sulfetos e menor preço. [15]. Os API 5CT L80 são comumente submetidos ao processo de laminação, em seguida temperados e revenidos, concluindo o seu processo de fabricação.

De acordo com a U. S. Steel Proprietary Oil Country Grades, conforme apresentado na tabela 3, aços L80 devem apresentar os seguintes requisitos em relação às propriedades mecânicas:

Tabela 3 – Valores mínimos de resistência

Limite de Escoamento(Mpa)		Tensão de Ruptura	Dureza(HRC)
Mín	Máx	Mín	Mín
550	655	655	23

2.2.2.1 Aços API 5CT L80 13Cr

Os aços inoxidáveis são ligas de Ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr) com um mínimo de 12% de Cr. Outros elementos metálicos também integram estas ligas, mas o Cr é considerado o elemento mais importante porque atribui aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão, conforme apresentado na figura 6.

O aço API 5CT L80 13Cr é um exemplo do tipo inox Martensítico. Além dessa classificação, há outras feitas com base na fase predominante à temperatura ambiente, sendo [16]:

1. Martensíticos: 11 a 18%Cr
2. Ferríticos: 15 a 20%Cr
3. Austeníticos: 16 a 30%Cr

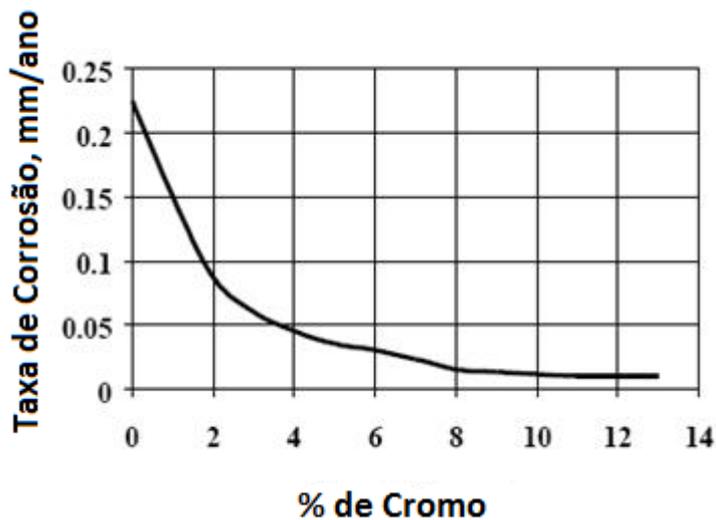


Figura 6 – Influência do teor de cromo e taxa de corrosão em aços, adaptado de [17]

Entende-se então que o material fonte de estudo deste trabalho, do tipo 13Cr, realmente é do tipo inox Martensítico. Aços desse tipo são endurecidos por têmpera (ar, óleo ou água), tendo maior resistência mecânica e dureza e, após têmpera, sofrendo revenimento a baixas temperaturas (150 a 400°C) para alívio de tensões e baixa precipitação de carbeto. A Figura 7 apresenta um exemplo de microestrutura revelada após o processo de fabricação, evidenciando uma estrutura martensítica revenida, comum nesse tipo de aço conforme descrito acima [18.]



Figura 7 – Microestrutura Martensítica Revenida, adaptado de [19]

A norma apresenta ainda valores referentes ao alongamento à fratura e espessura, mas que não serão aqui tratados. Em relação aos tratamentos térmicos, a norma API5CT para aços L80 exige que para os mesmos haja aplicação de têmpera e posterior revenimento. Tomando como base o diagrama Fe-C, há o resfriamento rápido do aço a partir da estrutura austenítica obtendo uma estrutura martensítica, pois devido à alta velocidade de resfriamento, não há combinação do carbono com o Ferro formando Fe_3C e uma solução sólida intersticial, mas sim deformação da rede cristalina, formando a estrutura tetragonal da martensita. Finalmente então ocorre o revenimento para aliviar as tensões e obter melhores valores de tenacidade [18].

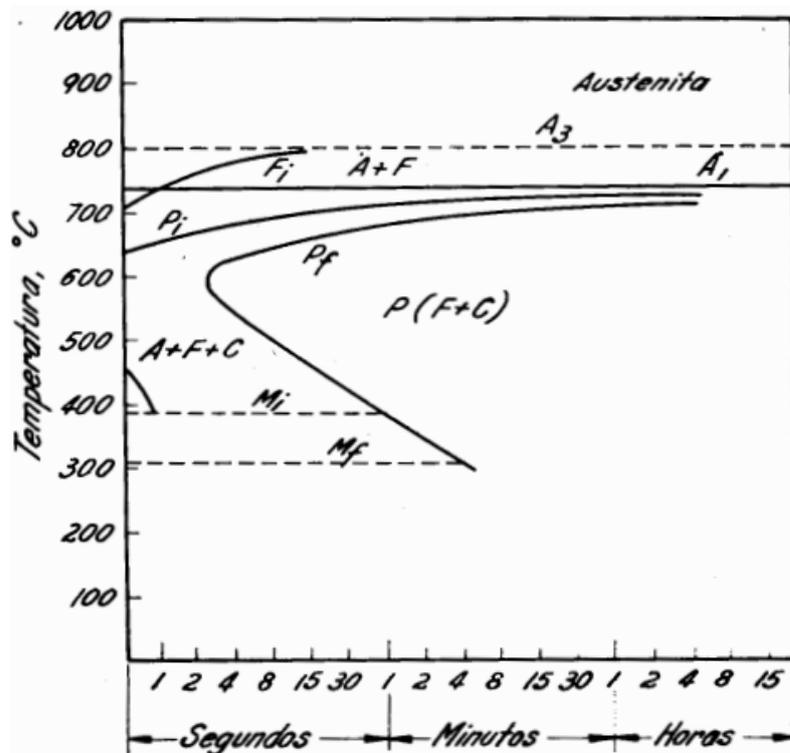


Figura 8 – Diagrama de Transformação Isotérmica, adaptado de [16]

Como evidenciado na figura 9, o aumento da temperatura da têmpera melhora a resistência à corrosão do aço, ocorrendo devido à solubilização total do carbono e

romo na solução enquanto a elevação da temperatura de revenimento reduz a mesma, pois promove precipitação de carbeto ricos em Cr. [16]

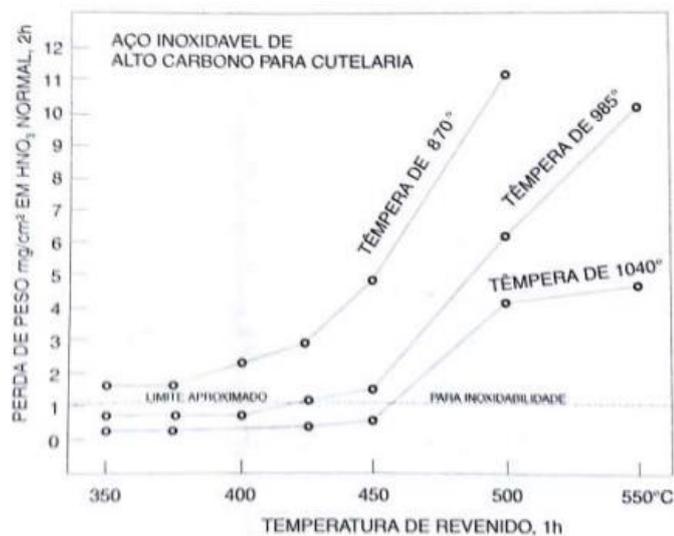


Figura 9 – Revenido e Têmpera, adaptado de [16]

2.3 CORROSÃO EM AMBIENTES DE ÓLEO E GÁS

Pelo fato de em grande parte dos equipamentos envolvidos nas plataformas de produção de petróleo estar envolvido o uso de aço, problemas com corrosão têm de ser considerados. Devido ao fato da exploração das reservas de petróleo ocorrer principalmente em ambiente marítimo, existem vários fatores que podem causar degradação nos equipamentos, como exemplo da figura 10, e, como prioridade nesse trabalho, nas colunas de revestimento.



Figure 10 – Corrosão em tubo, adaptado de [21]

A figura 11 mostra um diagrama de Pareto que correlaciona os tipos de corrosão mais comuns em ambientes em questão e que poderiam ameaçar os revestimentos. Os valores de corrosão estão em percentual, sabendo que a mesma é responsável por aproximadamente 33% de todos os problemas ocorridos em

tubulações de ambientes de óleo e gás [22], sendo coerente associar os mesmos problemas aos que ocorrem nos revestimentos.

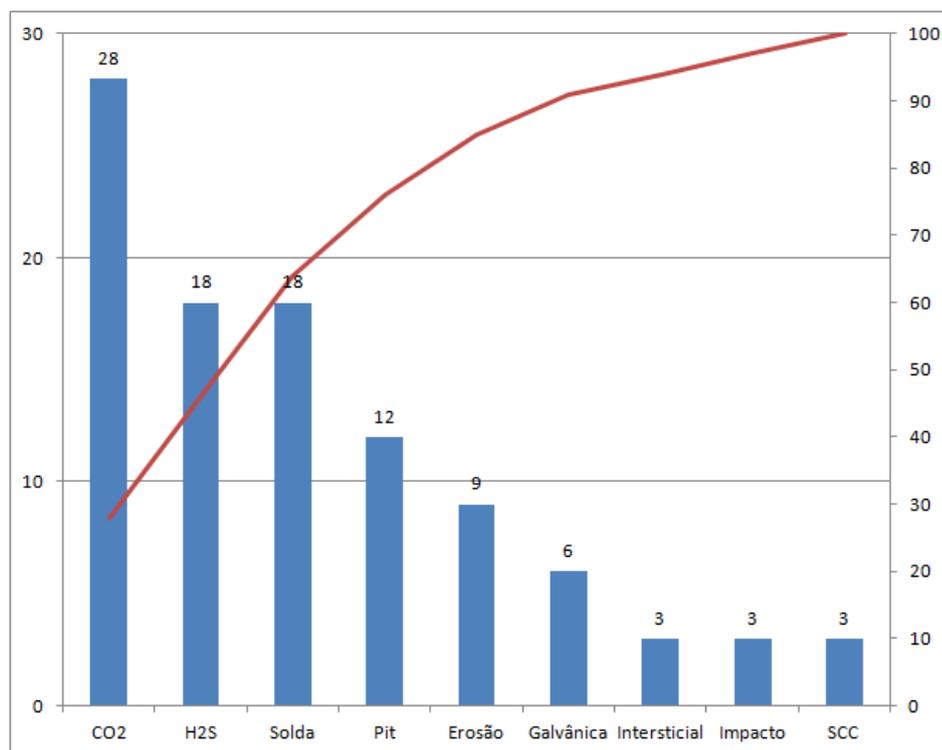


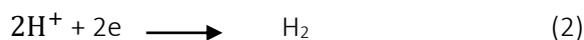
Figura 11 – Principais motivos de corrosão em ambientes de óleo e gás

É evidente então que a corrosão em presença de CO₂ e H₂S tornam-se pontos focais e mais relevantes quando estudadas frente ao material utilizado nos tubos, geralmente, aço.

A corrosão no sistema Fe-C envolve a oxidação do Fe, que tem como equação anódica:



Também há a reação no meio ácido, levando à reação catódica:



Diante disso, pode-se abordar a presença dos chamados fluidos de perfuração. Esses fluidos são preparados para serem colocados no poço durante os intervalos da perfuração, sendo o fluido ideal aquele limpo, filtrado e que não gere subprodutos prejudiciais na formação do reservatório. São utilizados frequentemente como fluidos de perfuração água do mar, água de produção e, além desses, com a mesma finalidade, a injeção de gás natural e CO₂, que muitas vezes constitui a melhor opção tanto economicamente quanto considerando a redução do impacto ambiental. São usados para manter as pressões de formação sob controle, carrear os possíveis cascalhos até a superfície e manter a estabilidade mecânica do poço.

2.3.1 Corrosão por CO₂

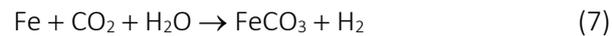
O petróleo e o gás natural do poço geralmente contêm algum nível de CO₂. A principal preocupação é que a corrosão por CO₂ ocorre exclusivamente na presença de água, sendo necessária a mesma para promover as reações entre o metal e os íons, exatamente o que pode causar falhas no equipamento, especialmente nas principais tubulações, podendo interromper a produção de petróleo e gás. As principais reações tem natureza ácida, formando ácido carbônico, como mostrado nas equações abaixo [23]:



E se dissociando em duas etapas, como nas equações (5) e (6),



Com reação geral:



O Carbonato de Ferro (FeCO₃), quando precipitado, pode formar uma espécie de um filme de proteção ou não no tubo, conforme será explicado mais abaixo.

2.3.2 Corrosão por H₂S

O sulfeto de hidrogênio dissolvido em água forma o ácido sulfúrico que pode corroer o aço e produzir os produtos de corrosão sulfeto de Ferro e Hidrogênio atômico, que podem adentrar no aço e provocar falhas/trincas, quando sob tensões. A formação da escala superficial é um dos fatores importantes que regem a taxa de corrosão, sendo esse tipo de falha conhecida como corrosão sob tensão na presença de sulfetos.

O crescimento do filme depende principalmente da cinética da formação. Em contraste com a precipitação relativamente direta de carbonato de Ferro na corrosão de CO₂, em um ambiente de corrosão por H₂S, muitos tipos de sulfeto de Ferro podem se formar na superfície do aço, conforme equações da figura abaixo [22].

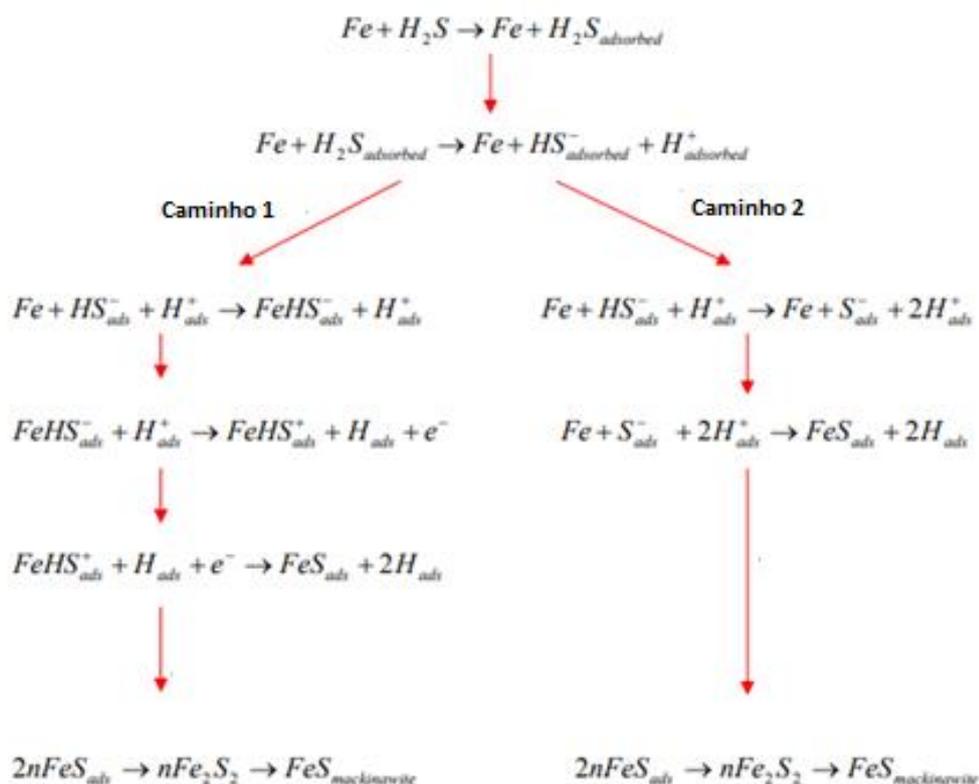


Figura 12 - Mecanismo de corrosão no H₂S, adaptado de [22]

2.3.3 Formação do filme

A corrosão por CO₂/H₂S na superfície vai depender do tipo de película formada do produto de corrosão. A estabilidade e proteção que estes filmes atribuem ao metal determinam a natureza e a taxa de corrosão, podendo ter diferentes formas [21], que serão explicada mais a frente nesse trabalho.

Carbeto de Ferro (Fe₃C)

A Cementita é um componente não dispersado do aço, deixado para trás após a corrosão do Ferro a partir da estrutura de aço. Os filmes de cementita formados são muito porosos e não protetores, além de condutores elétricos. Isso vem a influenciar no processo de corrosão de dois modos opostos, diminuindo a taxa de corrosão, quando age como bloqueio à difusão, ou resultando no acoplamento galvânico do filme ao metal/ou à acidificação da solução no interior do filme de corrosão.

Carbonato de Ferro (FeCO₃)

A taxa de precipitação do carbonato de Ferro é muito lenta. A precipitação dele no formato sólido ocorre quando as concentrações dos íons Fe²⁺ na solução excede o limite de solubilidade, tendo a temperatura e supersaturação papéis muito relevantes nessa taxa de precipitação, que, quando ocorre, da mesma forma que em um dos casos da Cementita (dois últimos casos da figura 24), diminui a taxa de corrosão

quando age como bloqueador à difusão das espécies químicas para a superfície do metal.

Sulfeto de Ferro (FeS)

Assim como no primeiro caso, pode haver também a possibilidade de melhora ao poder reduzir a taxa de corrosão em alguns casos. A precipitação de FeS em combinação com outro tipo de filme não condutor (por exemplo, FeCO_3) na superfície do metal pode diminuir a taxa de corrosão, agindo como uma barreira de difusão frente a potenciais corrosivos. Se o FeS é o único material que precipita na superfície do metal, mesmo que o filme seja espesso, a taxa de corrosão não será baixa devido à condutividade do filme. Nesse trabalho formas diferentes de sulfeto de Ferro se formaram, a Pirrotita, $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$, Monoclínica, e Mackinawita, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, Tetragonal.

Para todos os casos acima, fatores como cinética, pH, temperatura, pressões parciais dos gases envolvidos, concentrações e regime de fluxo tem enorme influência, assunto a ser tratado após análise dos resultados nos difratogramas. [23]

2.4 RAIOS X

2.4.1 Geração de Raios x

Descobertos em 1895 por Wilhelm Roentgen, os raios x é um tipo de radiação eletromagnética, que pode ser classificado como suaves (potencial de aceleração dos elétrons <60Kv) e rígidos (potencial de aceleração dos elétrons >100Kv) [24].

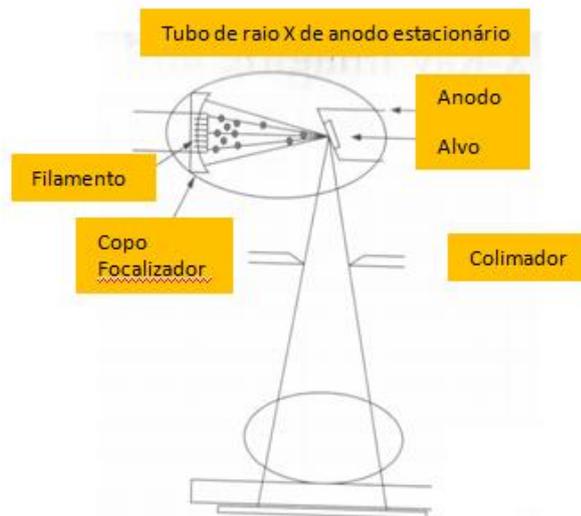


Figura 13 – Tubo de Raio x, adaptado de [24]

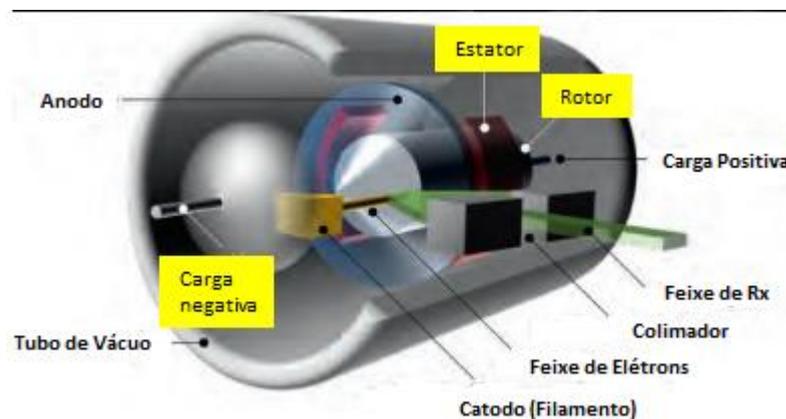


Figura 14 – Elementos do tubo, adaptado de [26]

A geração de raios x se baseia na aceleração de elétrons emitidos pelo catodo se chocando com o alvo. Esses elétrons acelerados se encontram numa ddp (diferença de potencial) de V volts, possuindo energia cinética de $E = e * V = m * v^2/2$, sendo e a carga do elétron, V a voltagem entre catodo e anodo, m a massa e v a velocidade. Assim que estão indo e vão se aproximando do alvo, os elétrons começam a desacelerar, havendo também colisões com o alvo [26]. A figura 13 demonstra de forma geral um tubo de raio x e a figura 14 os elementos desse tubo.

Elétrons que atingem o alvo desaceleram e perdem energia cinética, cedendo parte dessa energia aos próprios elétrons do anodo e, assim, gerando energia térmica e radiação de Rx, chamado de Raio x contínuo ou branco.

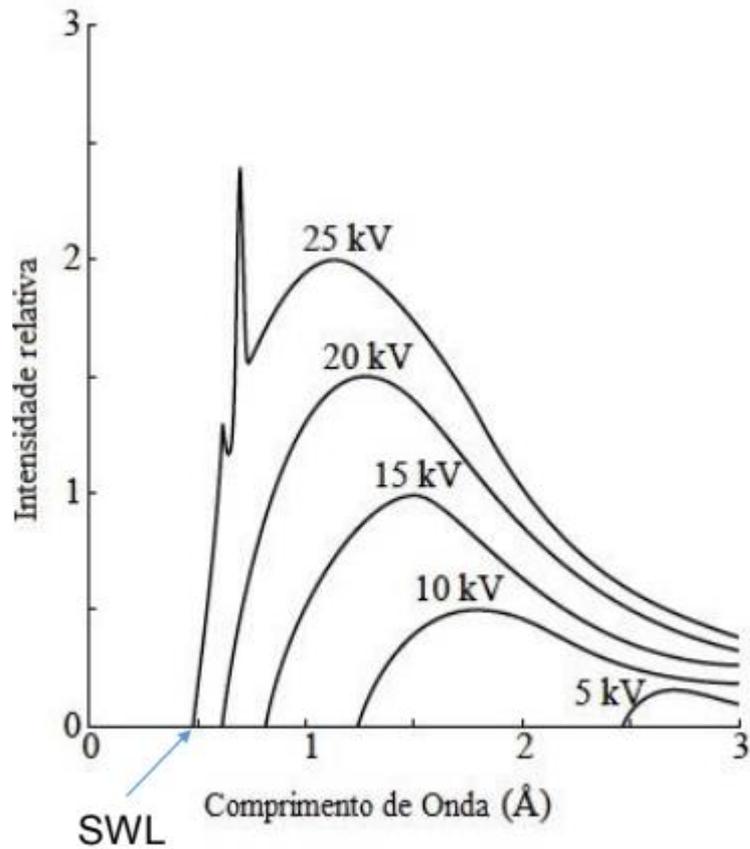


Figura 15 – Decaimento e SWL (menor comp. de onda e maior intensidade), adaptado de [26]

Elétrons totalmente bloqueados/parados tem toda sua energia convertida em fótons, enquanto os outros elétrons podem sofrer desvios de sua trajetória pelos átomos do alvo e ceder somente parte dessa energia, ou seja, a desaceleração não ocorre ao mesmo tempo. Assim que se forma essa radiação branca, a medida que a distribuição de comprimentos de onda perdem intensidade ao longo do tempo, inicia-se essa emissão contínua de radiação [25].

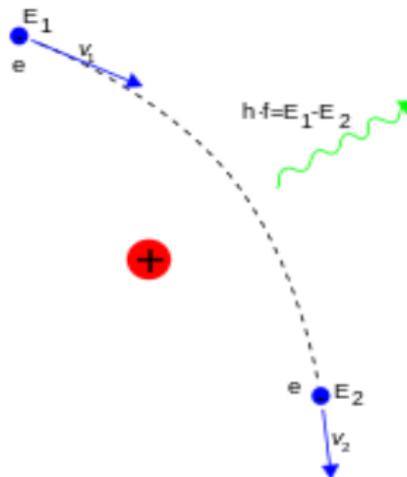


Figura 16 – Radiação Branca, adaptado de [27]

Quando o elétron proveniente do catodo incide no anodo, ele pode também expulsar um elétron presente em certa órbita. Assim, a órbita e fato desse elétron ser expulso ou não depende da energia incidente e níveis de energia do átomo no anodo. A lacuna deixada por este elétron que é expulso da órbita será preenchida por um elétron mais externo e, neste processo de decaimento, a radiação X característica será emitida, sendo o mesmo conhecido como raio x característico [27].

2.4.2 Difração de Raios X

Quando um feixe de Raios-X incide num material, se a energia dos fótons do feixe não for o suficiente para arrancar elétrons, a radiação será espalhada. Os elétrons do material são forçados a oscilar em torno de suas posições, emitindo então uma onda eletromagnética e espalhando radiação de Raios-X em todas as direções. A amostra irradiada pelo Raio-X, com comprimento de onda λ , irá espalhar Raios-X (fótons) com o mesmo λ incidente do elétron. No entanto, em algumas poucas direções a radiação espalhada se reforça produzindo um feixe difratado, ou seja, nas direções nas quais há interferência construtiva das ondas monocromáticas. A interferência será construtiva quando a diferença de percurso for zero ou um número inteiro de comprimento de onda (mesmo λ), sendo a interferência completamente destrutiva quando a diferença de percurso for de $\lambda/2$.

O mecanismo de difração envolve respeito à Lei de Bragg (equação 8) e espalhamento de planos diferentes e na mesma direção estarem em fase. Para produzir difração significativa, o espaçamento entre os elétrons e o comprimento de onda da onda de impacto devem ser semelhantes em tamanho. Os Raios-X são usados para produzir padrões de difração exatamente porque seu comprimento de onda λ é tipicamente da mesma ordem de magnitude (1 a 100 angstroms) que o espaçamento d entre os planos dos cristais.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

Aqui d é o espaçamento entre os planos de difração, θ é o ângulo de incidência, n é qualquer número inteiro e λ é o comprimento de onda do feixe. [29,30]

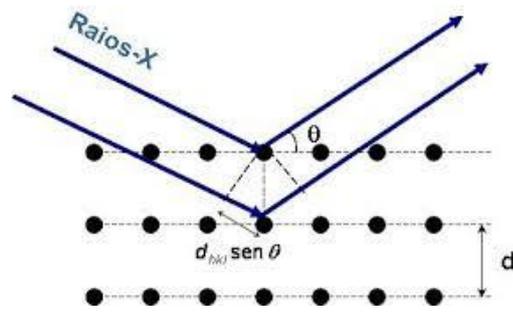


Figura 17 – Difração de Rx, adaptado de [27]

2.4.3 Difratorômetro de Raio-X

O tipo de difratômetro mais utilizado é o de Bragg-Betano, representado na figura 18. Nessa estrutura, amostra e detector giram variando 2θ . No difratograma, vide exemplo na figura 19, é medido, em contagens por segundo, a intensidade do feixe difratado em função do ângulo 2θ , podendo obter então fases da amostra, parâmetros de célula e, pela lei de Bragg, a própria distância interplanar, tamanho do grão, entre outros [31].

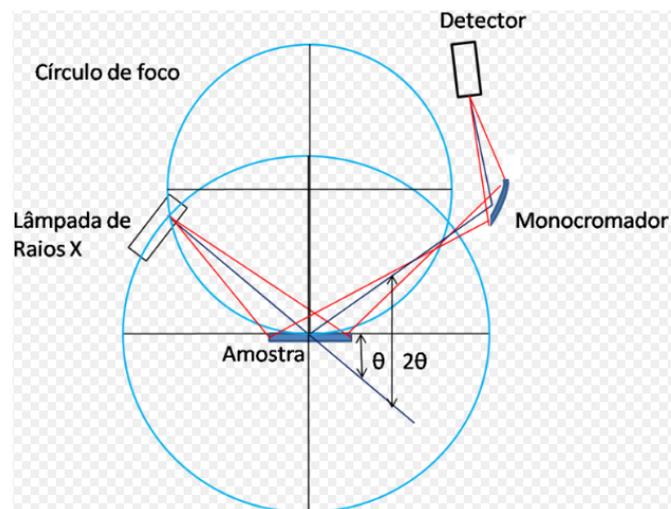


Figura 18 – Geometria B-B, adaptado de [27]

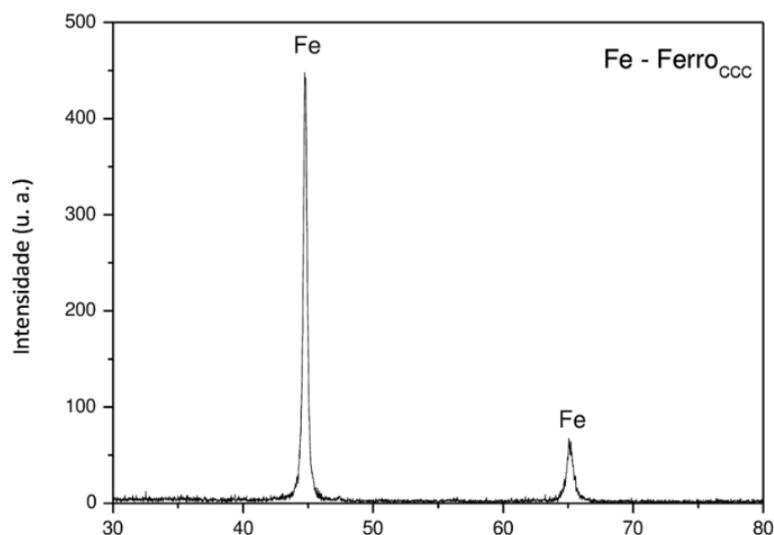


Figura 19 – Difratoograma, adaptado de [32]

2.4.4 Método de Rietveld

Descrita por Hugo Rietveld, o método pode ser usado para determinar ou refinar estruturas cristalinas para amostras em pó. O método minimiza a diferença entre os padrões observados (da amostra de interesse) e os calculados (padrões já conhecidos) em cada ponto no padrão de difração, ao usar uma abordagem de mínimos quadrados, seguindo a equação

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (9)$$

onde $W_i = 1/y_i$; y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo e y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo.

O padrão calculado leva em consideração a estrutura do cristal, as concentrações de fase, a óptica de difração e os fatores instrumentais, permitindo refino dos picos, quantificação das fases existentes e detectar orientações preferenciais.

No ajuste da curva, o método utiliza principalmente as funções de Lorentz e Gauss, além da Pseudo-Voigt para modelar a curva e garantir o melhor ajuste [33].

A intensidade de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural com outras contribuições das vizinhanças da posição da reflexão calculada (pela lei de Bragg) com a radiação de fundo (*background*). A equação abaixo contém as variáveis necessárias para ajuste do padrão de difração que se ajusta ao pico [34]:

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{PK} |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (10)$$

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{PK} representa a função polarização e função de Lorentz;

φ é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção do material;

F_k é o fator de forma e

y_{bi} é a intensidade do *background* na i -ésima interação.

Finalmente podemos utilizar os mínimos quadrados e ajustar o padrão de difração.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizadas 4 amostras teste para os materiais utilizados nas colunas, avaliando a presença das principais fases existentes diante da corrosão, Carbonato e Sulfeto de Ferro, bem como também outras fases a serem citadas nesse experimento. Todas as amostras utilizadas envolveram o aço API 5CT L80 13Cr, inox martensítico, que possui composição comercial característica descrita conforme tabela 2 desse trabalho.

3.2 ENSAIOS PARA OBTENÇÃO DOS FILMES

As condições de ensaio foram de um sistema submetido à pressurização pela mistura $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, com temperaturas na faixa de 100°C - 200°C . Iniciou-se a degradação na condição mais branda (com baixas concentrações de mistura), até alcançar-se condições mais agressivas na relação $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$;

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A varredura de raios X ocorre nas seguintes condições:

- Difratorômetro Bruker D8 Discover;
- Faixa de varredura: 10 a 110 graus;
- Voltagem e corrente : 40KV e 35mA, respectivamente;
- Step-size (passo): 0,02 graus;
- Velocidade de varredura: $0,2 \text{ s}^{-1}$

As principais fases presentes foram identificadas pela indexação dos picos no programa EVA, utilizando-se o banco de dados de padrões de difração fornecido pelo PDF +4.

3.4 QUANTIFICAÇÃO DE FASES

A análise quantitativa de fases das amostras foi realizada com base no método de Rietveld [35] utilizando-se o programa Topas v. 5.0.

4. RESULTADOS

4.1 DIFRATOGRAMAS

Nas figuras 20 a 23 são apresentados os difratogramas de cada corpo de prova. Podemos identificar diferentes fases, sendo elas Siderita (Carbonato de Ferro), Ferro Alfa (Ferrita), Mackinawita (Sulfeto), Cohenita (Cementita) e Pirrotita (Sulfeto).

A parte cinza presente na parte inferior dos gráficos refere-se ao resíduo entre as diferenças dos padrões calculados e observados

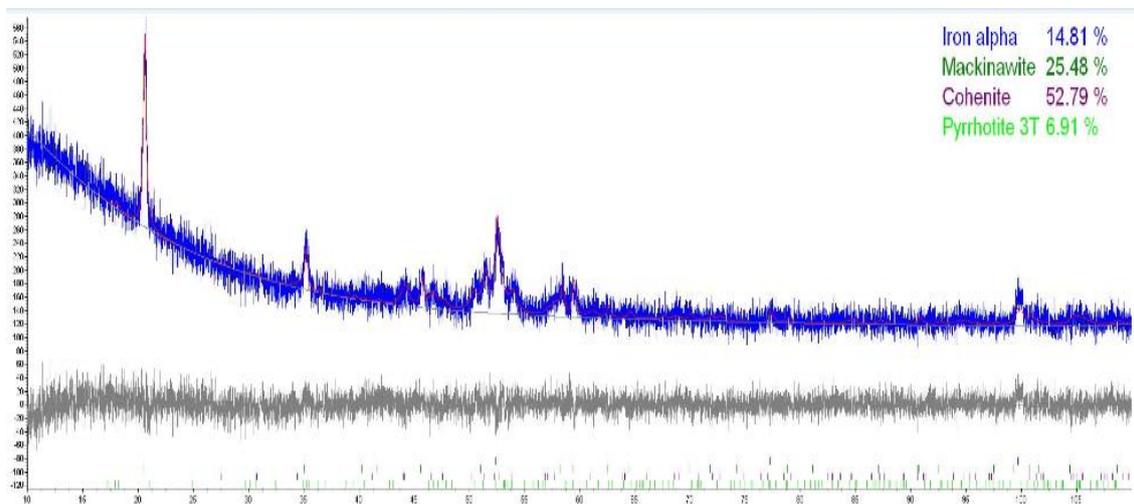


Figura 20 – Resultados do padrão calculado x observado para a amostra 1

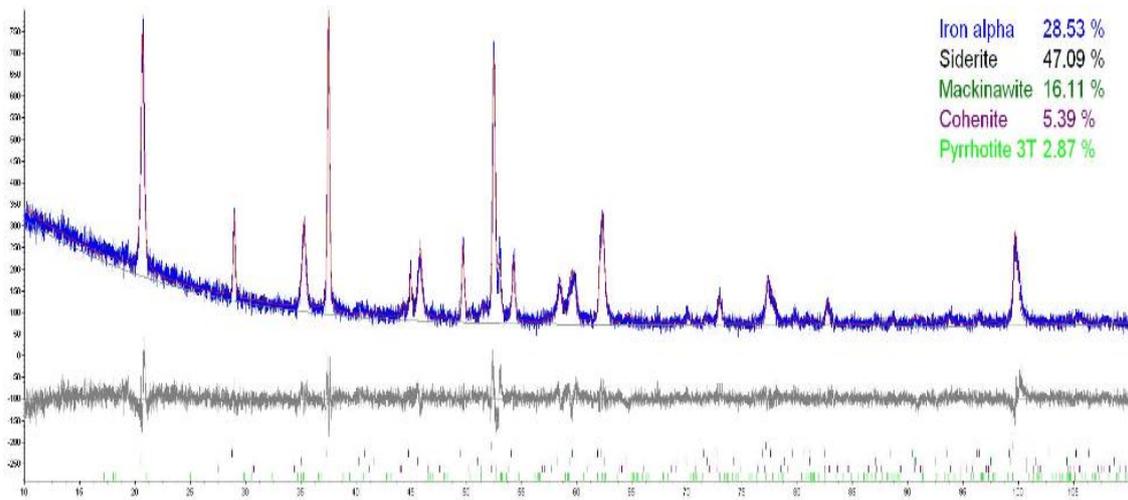


Figura 21 – Resultados do padrão calculado x observado para a Amostra 2

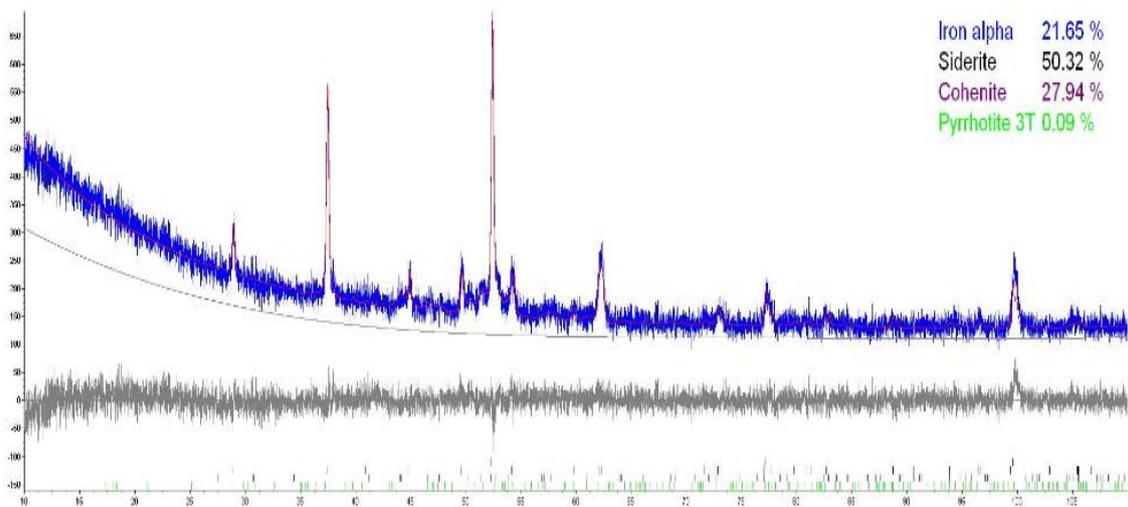


Figura 22 – Resultados do padrão calculado x observado para a amostra 3

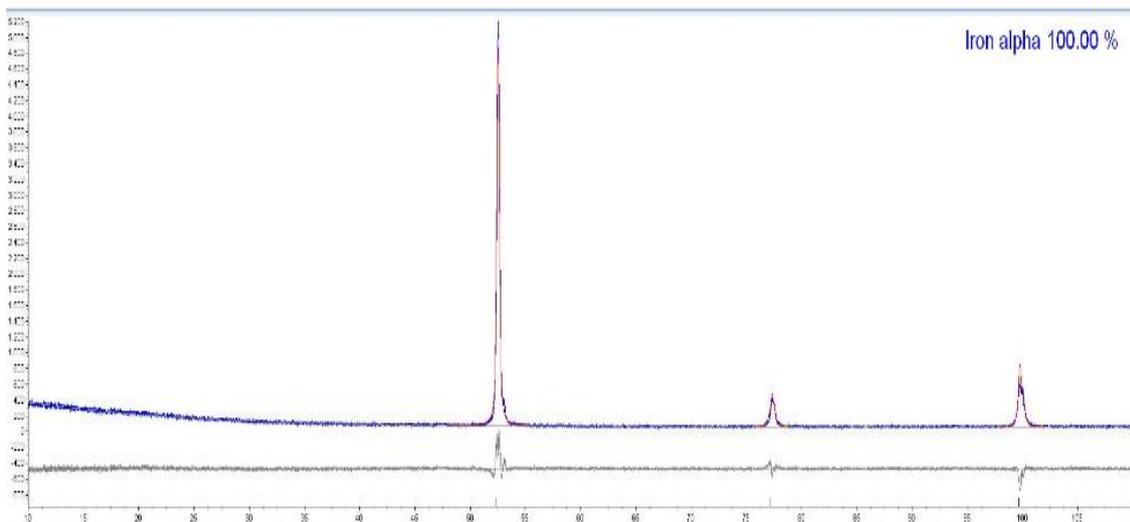


Figura 23 – Resultados do padrão calculado x observado para a amostra 4

4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA

A tabela abaixo mostra a quantificação das fases apresentadas nos difratogramas com base nas amostras utilizadas, obtidas por meio do Refinamento de Rietveld:

Tabela 4 – Análise Quantitativa das fases presentes nas superfícies das amostras

Amostra / Fase	Ferrita (%)	Mackinawita (%)	Carbonato de Ferro (%)	Cementita (%)	Sulfeto Pirrotita (%)
1	14,81	25,48	0	52,79	6,91
2	28,53	16,11	47,09	5,39	2,87
3	21,65	50,32	0	27,94	0,09
4	100	0	0	0	0

5. DISCUSSÃO

- Concentração $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$

Em sistemas com presença de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, os produtos de corrosão formados dependem da competitividade de formação dos filmes entre Carbonato de Ferro e a Mackinawita. Foi descoberto que, em alta concentração de H_2S e baixa concentração de Fe^{2+} , Mackinawita é a fase predominante formada na superfície do aço. Na baixa concentração de H_2S e alta concentração de Fe^{2+} , formam-se carbonato de Ferro e Mackinawita [36]. Assim, o filme precipitado pode agir como uma barreira de difusão para as espécies corrosivas ou pode ser muito poroso e espesso e, nesse caso, ser perigoso para a parede do tubo, pois favorece o ataque localizado ao metal [37].

- pH

A proteção e a composição do produto de corrosão dependem também do pH. Em valores mais baixos de pH (<2), o Ferro é dissolvido, o sulfeto e carbonato de Ferro não são precipitados na superfície do metal, devido a uma solubilidade muito alta das fases dos mesmos. A formação de películas mais estáveis de sulfeto de Ferro ocorre a um pH tipicamente de 3 a 5, onde já é possível um efeito inibidor de corrosão (MOISEVA, 2005). A um pH mais alto, tem-se uma menor solubilidade do carbonato e sulfeto de Ferro e, portanto, resulta no aumento da cinética de precipitação e formação mais rápida de películas protetoras, reduzindo a taxa de corrosão [21], principalmente de FeCO_3 .

Pode-se concluir que em ambientes com CO_2 e H_2S , a menores valores de pH, há maior formação das películas de FeS , já em pH maiores (maiores que 7) é possível uma maior formação de FeCO_3 , sendo os filmes de FeS formados, de acordo com Sardisco e Pitts (1965), na faixa de pH entre os pHs de 6,5 e 8,8 menos protetores.

- Temperatura

Nas condições em que películas protetoras não se formam (tipicamente a um pH baixo), um aumento de temperatura tende a aumentar as taxas de corrosão no aço. Já em condições favoráveis e a um pH suficientemente elevado, o aumento da temperatura poderá acelerar a cinética de precipitação e facilitar a formação de películas protetoras, diminuindo assim, a taxa de corrosão [40]. Segundo o trabalho de Yin *et al* (2007) as maiores taxas de corrosão em meios com $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ ocorre até 100°C . Em temperaturas superiores, a taxa de corrosão do metal diminuiu gradualmente devido à formação de películas protetoras.

Vale ressaltar que em relação ao Sulfeto de Ferro, a Mackinawita se forma principalmente a baixas temperaturas e baixas pressões parciais de H_2S , enquanto a formação de Pirrotita forma-se a temperaturas e pressões mais elevadas de H_2S [41].

Segundo Wikjord *et al* (1980), produtos de corrosão evoluem nos aços de fases ricas em Ferro para ricas em enxofre, conforme a sequência: Mackinawita → Sulfeto de Ferro cúbico → Troilita → Pirrotita → Pirita, sendo a última fase termodinamicamente estável. A proteção ao material contra a corrosão é melhor nas fases Pirita e Pirrotita, do que na fase inicial Mackinawita [40].

Em relação ao Fe_3C , a fase Cementita é resistente à corrosão, podendo ser entrelaçada com o filme de Carbonato de Ferro. A estrutura do filme, portanto, depende de onde e quando a precipitação de $FeCO_3$ ocorre. Se isto ocorre diretamente e o carbonato integra-se com a Cementita, então é formado um filme estável e protetor. Por outro lado, a formação inicial de uma camada de Cementita na superfície seguida de um selamento parcial do $FeCO_3$, pode acarretar um filme não protetor. Os produtos de corrosão mais estáveis como $FeCO_3$ formam-se em temperaturas mais elevadas entre 60 a 100 °C enquanto a temperaturas menores que 60 °C, o produto predominantemente formado é carbeto de Ferro (Fe_3C), com características de proteção bem inferiores que o filme de carbonato, sendo resumida pela figura 24 [42].

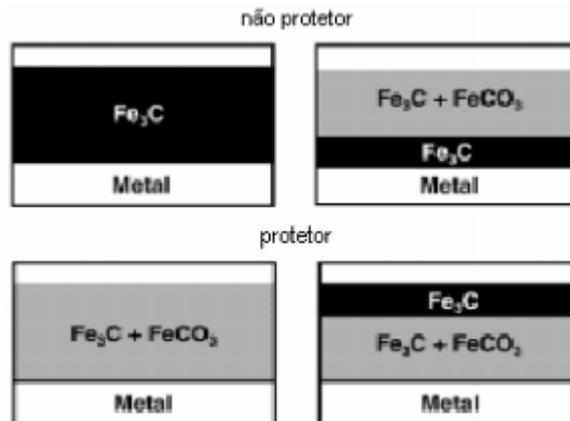


Figura 24 – Diferentes Morfologias, adaptado de [39]

5.1 QUANTIFICAÇÃO DAS FASES FORMADAS NAS AMOSTRAS

5.1.1 Amostra 1

Tabela 5 – Fases precipitadas na superfície da amostra 1 obtidas por Rietveld

Amostra / Fase	Ferrita (%)	Mackinawita (%)	Carbonato de Ferro (%)	Cementita (%)	Sulfeto Pirrotita (%)
1	14,81	25,48	0	52,79	6,91

A amostra 1 apresentou alto teor de Cementita e Mackinawita, bem como valores considerados baixos de Ferrita e menores de Pirrotita.

Diante do que foi discutido previamente e nas condições em questão, pode-se perceber que a presença maior de Mackinawita e ausência de Carbonato de Ferro parece representar maiores concentrações de H_2S , formando a película de Mackinawita na superfície do aço. Ainda, exatamente pela presença maior da Mackinawita que Pirrotita (mais termodinamicamente favorecida), se evidencia uma menor resistência à corrosão, sendo coerente também pensar que esses valores maiores de Mackinawita podem representar também menores temperaturas, estando então próximas do limite inferior de $100^{\circ}C$.

Além disso, a presença de Cementita e ausência de $FeCO_3$ também é indicação de um trabalho em menores temperaturas, evidenciando que a amostra 1 tem características corrosivas ainda maiores, visto que o filme de Fe_3C aumenta a taxa de corrosão em 3 a 10 vezes pela quantidade de vazios, visto que acelera a dissolução do Ferro e provoca acidificação local (acoplamento galvânico da Ferrita com Cementita existe, apesar de ser um aço martensítico, no qual mais carbono está em solução sólida) [40]. Exatamente por não haver um outro filme de $FeCO_3$, nenhuma característica de proteção nesse caso pode ser mencionada, evidenciando a corrosão na amostra 1.

Acredita-se então, que neste caso, a maior concentração de H_2S seja a razão para os teores achados.

5.1.2 Amostra 2

Tabela 6 – Fases precipitadas na superfície da amostra 2 obtidas por Rietveld

Amostra / Fase	Ferrita (%)	Mackinawita (%)	Carbonato de Ferro (%)	Cementita (%)	Sulfeto Pirrotita (%)
2	28,53	16,11	47,09	5,39	2,87

A amostra 2 apresentou alto teor de carbonato de Ferro e Ferrita, bem como valores consideráveis de Mackinawita e menores de Pirrotita e Cementita.

Os resultados com maiores produtos de corrosão vindos do carbono junto à presença de Mackinawita comprovam que, apesar do alto teor sugerido na amostra 1, essa amostra, de acordo com estudos anteriores, aparenta ter uma concentração maior de Fe^{2+} , sendo diferente da primeira em vários sentidos. Além disso, a presença maior de Carbonato de Ferro bem como teor baixo de Cementita pode significar trabalho em temperaturas mais elevadas, tendo características de proteção à corrosão pouco melhores que a Amostra 1, na qual houve presença maior de Fe_3C e menores teores de Ferrita, sugerindo que para essa amostra o trabalho foi feito mais próximo do limite superior de 200°C.

A presença do $FeCO_3$ e também teor considerado alto de Ferrita mostra a provável ação de integração da Siderita com a Cementita, que pode ter formado um filme no aço.

5.1.3 Amostra 3

Tabela 7 – Fases precipitadas na superfície da amostra 3 obtidas por Rietveld

Amostra / Fase	Ferrita (%)	Mackinawita (%)	Carbonato de Ferro (%)	Cementita (%)	Sulfeto Pirrotita (%)
3	21,65	50,32	0	27,94	0,09

A amostra 3 apresentou alto teor de Cementita e Mackinawita, bem como valores consideráveis de Ferrita e menores de Pirrotita, porém com teor maior de Mackinawita.

Novamente pode-se perceber que a presença maior de Mackinawita e ausência de Carbonato de Ferro parecem representar maiores concentrações de H₂S, formando a película de Mackinawita na superfície do aço. Ainda, exatamente pela presença maior da Mackinawita que Pirrotita (mais termodinamicamente estável), se evidencia uma menor resistência à corrosão, sendo coerente também pensar que esses valores maiores de Mackinawita podem representar também menores temperaturas de trabalho, próximas então dos 100°C.

Apesar disso, devido ao menor teor de Cementita, fica claro que isso influenciou no teor de Ferrita maior que na amostra 1 e, apesar do alto teor de Mackinawita, o teor de Ferrita em 7% maior aparenta uma corrosão mais branda.

Acredita-se então, que neste caso, a maior concentração de H₂S foi essencial para os teores achados.

5.1.4 Amostra 4

Tabela 8 – Fases precipitadas na superfície da amostra 4 obtidas por Rietveld

Amostra/ Fase	Ferrita (%)	Mackinawita (%)	Carbonato de Ferro (%)	Cementita (%)	Sulfeto Pirrotita (%)
4	100	0	0	0	0

A amostra 4 utilizada possui valor total em Ferrita, sendo a amostra “branca” como recebida e não ensaiada, servindo então como teste para confiabilidade dos resultados na ausência de corrosão.

Em termos corrosivos:

Amostra 1 > Amostra 3 > Amostra 2 > Amostra 4

A partir dos dados e discussões é possível concluir que em termos corrosivos, de maior degradação, a amostra 1 possui menor concentração de Ferrita e maiores de Cementita, seguida das amostras 3 e 2, levando à conclusão de que, na ordem citada na parte acima, a amostra 1 teve maior corrosão no aspecto geral.

6. CONCLUSÃO

Por meio da técnica de Rietveld foi possível analisar o nível de degradação das amostras analisadas em diferentes condições.

- A amostra 1 aparentou ter maiores concentrações prévias de H_2S , resultando em teores maiores de Mackinawita, bem como trabalho em menores temperaturas, resultando em altos teores de Cementita. Pela conclusão de acordo com estudos prévios, essa amostra foi a que aparentou ter maior corrosão;

- A amostra 2 aparentou ter maiores concentrações prévias de Fe^{2+} devido aos resultados em teores maiores de Carbonato de Ferro, bem como teor baixo de Cementita. A conclusão pode significar trabalho em temperaturas mais elevadas, tendo características de proteção à corrosão pouco melhores que a Amostra 1, na qual houve presença maior de Fe_3C e menores teores de Ferrita;

- A amostra 3, semelhante à amostra 1, apresentou alto teor de Cementita e Mackinawita. Novamente pode-se perceber que a presença maior de Mackinawita e ausência de Carbonato de Ferro parecem representar maiores concentrações de H_2S , formando a película de Mackinawita na superfície do aço. Diferente da primeira, devido ao menor teor de Cementita, fica claro que isso influenciou no teor de Ferrita maior que na amostra 1 e, apesar do alto teor de Mackinawita, o teor de Ferrita em 7% maior aparenta uma corrosão mais branda.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando obter resultados mais conclusivos, sugere-se para o futuro novos trabalhos em diferentes condições de temperatura, pH e concentração, visando obter resultados ainda mais concretos para colunas de revestimento do tipo trabalhado, evitando assim potenciais acidentes em poços de petróleo e gás e incentivando também a pesquisa em universidades de todo o mundo.

É desejável também pesquisas com outros tipos de aço, não necessariamente do tipo API 5CT, porém novos tipos que promovam ainda melhor resistência ao problema de antigas gerações envolvendo a corrosão.

8. REFERÊNCIAS

PAES, MATEUS; APLICAÇÃO DO SISTEMA LWD EM POÇOS HORIZONTAIS (MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO). DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE PETRÓLEO UFF, 2013 [1]

[youtube.com/watch?v=fCiUv9r8UNo](https://www.youtube.com/watch?v=fCiUv9r8UNo) - casing string types explanation [2]

eng.cu.edu.eg/users/aelsayed/Casing%20Design.pdf [3]

Gaurina-Međimurec, Nediljka. (2005). Casing drilling technology. Rudarsko-Geološko-Naftni Zbornik. 17. [4]

drillingformulas.com/basic-understanding-of-oil-well-casing-and-tubing/ [5]

(Developments in Petroleum Science 42) S.S. Rahman and G.V. Chilingarian (Eds.) - Casing Design Theory and Practice-Elsevier, Academic Press (1995) [6]

[youtube.com/watch?v=74UOvKct_Zg](https://www.youtube.com/watch?v=74UOvKct_Zg)- Oil & Gas Well Casing [7]

Fundamentos da Engenharia do Petroleo; Thomas, José Eduardo;2001 [8]

[youtube.com/watch?v=iMUsMOopwU](https://www.youtube.com/watch?v=iMUsMOopwU) - Casing and Cementing [9]

petrowiki.org/Casing_and_tubing [10]

ontario.ca/document/water-supply-wells-requirements-and-best-practices/constructing#section-9 [11]

[ASM HANDBOOK VOLUME 1, Properties and selection: irons, steels and high performance alloys. 10th ed. ASM International, EUA, 1990] [12]

ISO 11960:2011 Petroleum and natural gas industries — Steel pipes for use as casing or tubing for wells 5CT, 9th Edition, June 2011, Specification for Casing and Tubing [13]

USAGE OF CORROSION RESISTANT ALLOYS – CRA – FOR OIL AND GAS PRODUCTION (OCTG) [14]

petrowiki.org/International_standards_for_tubing#API_grades [15]

Aços e Ferros Fundidos – Vicente Chiaverini, ABM, 6ª edição, São Paulo, 1988 [16]

totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=232 [17]

Steels: Heat Treatment and Processing Principles; ASM International, 1995; Krauss, George [18]

Efeito de Tratamentos Térmicos na Microestrutura e no Perfil de Microdureza de Revestimentos de Ligas de Níquel Depositadas a Laser em um Aço API 5CT L80/de Paula, Jorge/Ouro Preto, 2017, UFOP-UEMG [19]

Desenvolvimento de Tubo de Aço API 5CT Grau L80 com 1% Cromo Soldado por ERW/HFIW / da Silva, Pedro Netto – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016. [20]

CO₂ and H₂S Corrosion in Oil Pipelines/ Koteeswaran, Mythili/Faculty of Mathematics and Natural Science, 2010, University of Stavanger [21]

B. Kermani and L. Smith, Eds., PREDICTION OF CO₂ CORROSION IN OIL AND GAS WELLS, 13th ed., vol. 13. European Federation of Corrosion Publications, 1994 [22]

Oliveira, Jose. (2015). O Pré-Sal Brasileiro e o Problema da Corrosão por CO₂. [23]

livescience.com/32344-what-are-x-rays.html [24]

Introduction to Spectroscopy, 4th edition; Pavia, Donald; Lampman, Gary; Kriz, George [25]

web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf [26]

Cullity, B.D. (Bernard Dennis). Elements of X-ray diffraction [27]

nasa.gov/audience/forstudents/5-8/features/F_X_Rays.html [28]

http://paleocrias.blogspot.com/2018/06/analise-de-fosseis-por-difracao-de-raio_26.html [29]

<http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction> [30]

pt.wikipedia.org/wiki/Difra%C3%A7%C3%A3o_de_raios_X [31]

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NÚCLEO DE FERRO PURO OBTIDO POR METALURGIA DO PÓ PARA APLICAÇÃO COMO CAPTADOR EM ENERGY HARVESTING [32]

youtube.com/watch?v=H0P1A9aUEpQ [33]

https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6377/6377_3.PDF [34]

McCusker-JApplCryst-1999-32-36-Rietveld-Guidelines [35]

"Sun W and Nesic S, Kinetics of Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate

Scale Precipitation in CO₂/H₂S Corrosion. Corrosion NACEexpo, 2006(Paper

No.06644) [36]

Ma H.Y, *et al.*, The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [37]

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production [38]

Tadeschi, Ana Carolina; ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO COM NAHCO₃ e CO₂ [39]

"Gonçalves, Matheus Carvalho; AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO NO AÇO API X65 EM MEIOS CONTENDO CO₂ E H₂S EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO; UFSJ [40]"

Fengxian Shi, Lei Zhang, Jianwei Yang, Minxu Lu, Jinhui Ding, Hui Li. (2016) [41]

M. B. Kermani, A. Morshed; Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium [42]