

ESTUDO DA CORROSÃO POR CO₂ EM AMBIENTE DE FLUIDO DE
COMPLETAÇÃO EM AÇOS MARTENSÍTICOS
USADOS EM POÇOS DE PETRÓLEO

Elaine Azevedo Nascimento de Almeida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Junho de 2012

ESTUDO DA CORROSÃO POR CO₂ EM AMBIENTE DE FLUIDO DE
COMPLETAÇÃO EM AÇOS MARTENSÍTICOS
USADOS EM POÇOS DE PETRÓLEO

Elaine Azevedo Nascimento de Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Eng. Flávia Maciel Fernandes Guedes, D.Sc.

Eng. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães, D.Sc.

Eng. Javier Alejandro Carreno Velasco, D.Sc.

Dr. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2012

Almeida, Elaine Azevedo Nascimento de

Estudo da Corrosão por CO₂ em ambiente de fluido de completção em aços martensíticos usados em poços de petróleo/ Elaine Azevedo Nascimento de Almeida. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

X, 142p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 138-142.

1. Fluido de Completção. 2. Corrosão. 3. Aços Martensíticos. 4. Dióxido de carbono. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Ao Rei Jesus, toda honra, toda glória, toda majestade, todo louvor.

AGRADECIMENTOS:

Ao meu **Deus**, autor da minha vida e da minha salvação, que está acima de tudo e de todos; obrigada pela sua fidelidade, misericórdia, amor, bondade, graça e por cumprir mais uma promessa em minha vida. É impossível descrever como é bom te servir. Eu te amo.

Ao meu esposo **Rodolfo Almeida**, pelo amor, compreensão, por enxugar as minhas lágrimas quando eu achava que não poderia prosseguir. Te amo, você é um presente de Deus para mim.

Aos meus pais maravilhosos, **Jorge Edson e Fátima Maria**, por serem o meu alicerce, bênçãos na minha vida. Também ao meu sobrinho **Enzo**, por me proporcionar muita alegria. Não poderia deixar de mencionar o meu saudoso avô **José**, sempre presente em minha vida. A minha irmã **Débora Nascimento**, por me apoiar. Amo vocês.

Aos meus pastores **Amaury e Helaine**, e minha sogra **Lucy** pelas orações e ensinamentos, a todos os amigos, familiares e parentes que sempre oram por mim. **Gisele Almeida**, obrigada pelo carinho e amizade.

Ao meu Orientador **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pelos ensinamentos técnicos, atenção, gentileza e muita paciência. Também a todos do Laboratório de Corrosão da COPPE, em especial **Eduardo Alencar, Adriana Barbosa, Aline Kina, Alecir Zenaide, Fúlvio Faria, Otávio e Laisa**.

A minha empresa que amo, a Petrobras, pela excelente oportunidade e confiança. Em especial, ao meu gerente imediato **Antônio Almeida**, por acreditar em mim, confiar no meu trabalho e me incentivar. É um orgulho ter um líder como você. A meu gerente **Luiz Fernando Manhães**, pela oportunidade. Ao gerente **Fábio Lembi** e aos consultores **Ronaldo Luiz e Heleno Moura**, por terem me acompanhado no início deste sonho. Aos meus colegas de equipe **Aloísio Ludugero, Diogo Egypto e Winston Gama**, por me darem suporte todas as vezes em que me ausentei para cumprir esta etapa da minha vida. Ao meu amigo **Trajano**, pela grande amizade. **Família SCA**, obrigada! Agradeço também aos queridos amigos: **Priscilla, Tatiana, Vanzuíte e Helena**.

Ao todos os meus colegas de trabalho do laboratório do TMEC, no CENPES, em especial ao **Jefferson Rodrigues**, que me ajudou em todas as etapas deste trabalho. Também a **Flávia Maciel**, por todo o apoio, ensinamento e amizade. Agradeço também a especialista **Adriana Cunha** (Drica) e a **Andrea**, da UFRJ, por todo o apoio técnico e dedicação.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA CORROSÃO POR CO₂ EM AMBIENTE DE FLUIDO DE
COMPLETAÇÃO EM AÇOS MARTENSÍTICOS
USADOS EM POÇOS DE PETRÓLEO

Elaine Azevedo Nascimento de Almeida

Maio/2012

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O CO₂ é conhecido como um gás ácido e geralmente é encontrado na produção de óleo e gás ou durante a injeção de gás para elevar o óleo até a superfície, como método de elevação. Durante esta etapa de elevação com gás, o CO₂, em contato com o fluido de completação, provoca uma acidificação do meio, e conseqüentemente, uma diminuição no valor de pH, tornando o fluido mais corrosivo podendo provocar a corrosão dos aços martensíticos usados em poços de petróleo.

Para o estudo da corrosão dos aços martensíticos, foram realizados ensaios eletroquímicos em fluido de completação, saturado e não saturado com CO₂, na temperatura ambiente e em 60°C.

Os ensaios gravimétricos foram realizados em uma autoclave a 100 psi e 50 psi de CO₂ para o aço carbono baixa liga 1%Cr, e 50 psi de CO₂ para os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr e S13%Cr. Todos estes testes foram realizados a 60°C.

Os resultados indicaram que o aço inoxidável supermartensítico S13%Cr foi mais resistente à corrosão por CO₂ em relação aos aços 1%Cr e 13%Cr testados no fluido de completação, um meio altamente salino.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF CO₂ CORROSION IN COMPLETION FLUID ENVIRONMENT IN
MARTENSITIC STAINLESS STEEL USED IN OIL AND GAS WELLS

Elaine Azevedo Nascimento de Almeida

May/2012

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

CO₂ is known as an acid gas and it is commonly found in oil and gas production or gas lift injection used to transport oil to the surface. During the gas injection phase, the CO₂ gas in contact with completion fluid promotes the decreasing of the media pH value. This acidizing promotes a more corrosive environment for martensitic steels used in oil and gas wells.

Electrochemical tests were carried out in static conditions to verify the behavior of martensitic steels in completion fluid, saturated or non-saturated with CO₂, at room temperature and at 60°C.

Gravimetric tests were carried under static conditions in an autoclave at 100 psi and at 50 psi of CO₂ for testing low alloy steel 1%Cr, and at 50 psi of CO₂ for testing martensitic stainless steel 13%Cr and supermartensitic stainless steel S13%Cr. Those tests were performed at 60°C.

The obtained results indicated that the supermartensitic stainless steel S13%Cr presented more corrosion resistance than 1%Cr and 13%Cr steels all of them tested in the completion fluid, a high salinity environment.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
II.1 -REVESTIMENTO E COLUNA DE PRODUÇÃO	2
II.2 -FLUIDOS DE COMPLETAÇÃO.....	4
II.3 -CORROSÃO POR CO ₂ EM MEIO AQUOSO	8
II.4 - CORROSÃO POR CO ₂ EM COLUNAS DE PRODUÇÃO E REVESTIMENTO EM POÇOS DE PETRÓLEO	13
II.4.1-Corrosão por CO₂ em aço carbono baixa-liga	14
II.4.1.1 –Efeito da temperatura.....	17
II.4.1.2 - Efeito do pH	17
II.4.1.3 -Efeito da contaminação por H ₂ S e O ₂	27
II.4.1.4 -Efeito da velocidade de fluxo	27
II.4.1.5 -Efeito da Composição, Microestrutura e Tratamento Térmico.....	28
II.4.1.6 -Efeito da Salinidade	29
II.4.1.6 -Efeito da Pressão Parcial de CO ₂	30
II.4.2-Corrosão por CO₂ em aços inoxidáveis martensíticos	31
II.4.2.1-Aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr	32
II.4.2.1.1 - Efeito da temperatura	35
II.4.2.1.2 -Efeito do pH	35
II.4.2.1.3 -Efeito do H ₂ S.....	36
II.4.2.1.4 -Efeito da Salinidade	37
II.4.2.2-Aços inoxidáveis super martensíticos S13%Cr.....	42
II.4.2.2.1-Efeito da salinidade	43
II.5 -TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO DA CORROSÃO.....	46
II.5.1 - Ensaio de Perda de Massa	46
II.5.2 - Curvas de Polarização	48

III - MATERIAIS E MÉTODOS	51
III.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	51
III.1.1 -Materiais	51
III.1.2 –Equipamentos utilizados nos ensaios	53
<i>III.1.2.1- Caracterização Química e Metalográfica</i>	<i>53</i>
<i>III.1.2.2- Determinação do Ponto de Ebulição do Fluido</i>	<i>53</i>
<i>III.1.2.3- Determinação da Condutividade Iônica do Fluido</i>	<i>53</i>
<i>III.1.2.4- Polarização.....</i>	<i>53</i>
<i>III.1.2.5- Perda de Massa.....</i>	<i>53</i>
III.2 - METODOLOGIA	54
III.2.1 -Solução teste- Fluido de Completação 9,4 ppg	54
III.2.2 -Métodos Experimentais	55
<i>III.2.2.1- Curvas de PolarizaçãoAnódica e Curvas Redox.....</i>	<i>56</i>
<i>III.2.2.2- Ensaios de Perda de Massa</i>	<i>60</i>
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
IV.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURA DOS AÇOS	67
IV.1.1 Composição Química.....	67
IV.1.2 -Microestrutura e Difração de Raios-X.	68
IV.2 - PONTO DE EBULIÇÃO E CONDUTIVIDADE IÔNICA	71
IV.3 - VALOR DE pH DO FLUIDO.....	72
IV.4 - ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO	72
IV.4.1 -Curvas Redox.....	72
IV.4.2 -Curvas de Polarização Anódica.	75
<i>IV.4.2.1-Aço Carbono baixa liga 1%Cr.....</i>	<i>75</i>
<i>IV.4.2.2 -Aço Inoxidável Martensítico 13%Cr.....</i>	<i>86</i>
<i>IV.4.2.3 -Aço Inoxidável Super Martensítico S13%Cr.</i>	<i>102</i>
IV.5 - ENSAIOS DE PERDA DE MASSA	118
IV.5.1-Aço Carbono baixa liga 1%Cr.	118
IV.5.2 -Aços Inoxidáveis 13%Cr e S135Cr	127
V - CONCLUSÕES	136

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
---	------------

I - INTRODUÇÃO

A corrosão consiste na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos [1]. Em poços de Petróleo, a corrosão é um assunto de grande relevância, pois além dos riscos associados a vidas humanas, leva a custos mais altos de seleção de materiais e de métodos de controle e monitoramento. Em alguns casos, pode levar a altos custos com sondas de perfuração quando for necessário retirar equipamentos dos poços em que ocorrem falhas. Além disso, a parada de produção para substituição de materiais e equipamentos gera perdas econômicas diretas e indiretas.

Atualmente, os ambientes dos poços de petróleo estão cada vez mais severos do ponto de vista da corrosão, pois variam em função dos fluidos produzidos ou injetados, dos fluidos que ficam no espaço anular entre a coluna de produção e o revestimento, bem como das características dos reservatórios.

Para a seleção de materiais em poços de petróleo e gás, torna-se necessário o conhecimento das características químicas e físico-químicas do meio corrosivo, o conhecimento das características metalúrgicas do material empregado, bem como as condições em que os mesmos estarão operando. Deve-se considerar a escolha do material quanto ao seu desempenho, atendendo sempre aos requisitos técnicos e econômicos.

Um dos grandes desafios relacionados à completação de poços produtores está na escolha do material da coluna de produção e do revestimento (instalado na etapa de perfuração) quando se tem a injeção de *gás lift* (método de elevação artificial, onde um gás é injetado na coluna para elevar os fluidos produzidos) contaminado com CO₂ em ambiente de fluido de completação, denominado *packer fluid*, que geralmente é à base de salmoura. Neste caso, a corrosão pode ocorrer abaixo da válvula de *gás lift*, onde o CO₂, sendo um gás capaz de reduzir o pH do meio, aumentando a sua corrosividade.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento quanto à corrosão dos aços carbono baixa liga 1%Cr, aço inoxidável martensítico 13%Cr e o aço inoxidável supermartensítico S13%Cr, quando estes estão em contato direto com o fluido de completação, *packer fluid*, saturado e não saturado com CO₂, e também, de que forma os parâmetros como temperatura, pH do meio, teor de oxigênio e a pressão parcial de CO₂ alteram a corrosividade do meio.

II -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - REVESTIMENTO E COLUNA DE PRODUÇÃO

O projeto de revestimento de um poço produtor de petróleo pode ser dividido em diferentes seções, Figura II.1, onde em algumas delas se tem contato com fluidos corrosivos e outras são consideradas seções secas. O projeto da coluna de produção considera a agressividade dos fluidos produzidos do reservatório, sob o ponto de vista da corrosão. [2].

As seções de revestimento chamadas de secas não são expostas aos fluidos produzidos, exceto no caso em que estas seções entrem em contato com uma região geológica com potencial corrosivo durante a sua instalação, por isso são selecionadas somente para atender a critérios mecânicos do poço.

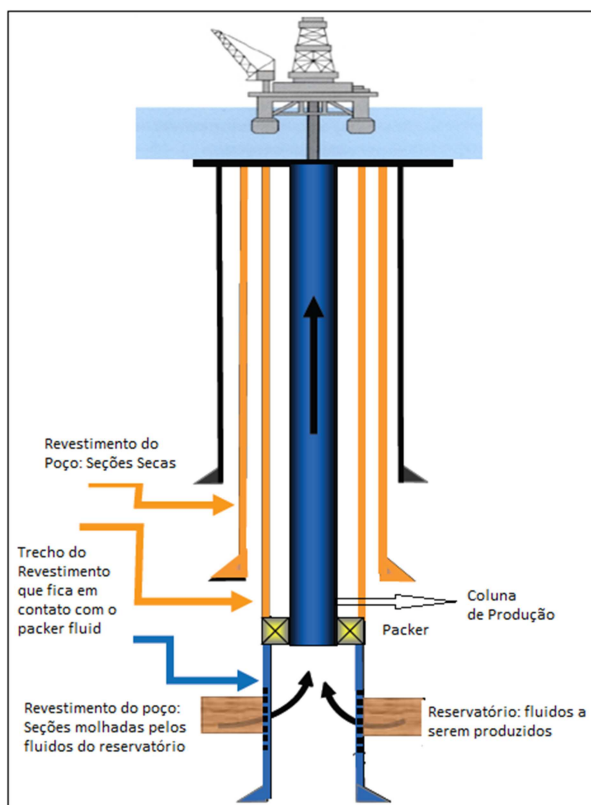


Figura II.1 – Representação esquemática de um poço de petróleo. [2].

O revestimento localizado acima do *packer* de produção (elemento de vedação instalado no poço para impedir o acesso dos fluidos produzidos pelo anular

revestimento – coluna de produção) estaria exposto aos fluidos produzidos caso ocorra vazamento da coluna de produção. Um trecho deste revestimento fica exposto ao fluido de completação (*packer fluid*) durante todo o tempo da vida produtiva do poço. Os revestimentos e colunas de produção, chamados assim porque estão em contato direto com os fluidos produzidos, são projetados para resistir ao pior caso esperado de corrosão, ao longo de sua vida útil. São considerados os seguintes casos típicos:

- Revestimentos de produção (últimos tubos de aço descidos no poço, frente à formação produtora) localizados abaixo do elemento *packer* (obturador);
- Coluna de Produção, local por onde passam os fluidos do reservatório durante a vida produtiva do poço, instalada na etapa de completação (conjunto de operações após a perfuração destinadas a equipar o poço para produzir óleo ou gás, ou ainda injetar fluidos nos reservatórios). [3].

Além da coluna de Produção, outros equipamentos com funções bem específicas são instalados na etapa de completação, dentre eles, o mandril com válvula de *gás lift*, para permitir a injeção de gás no anular do poço para o interior da coluna de produção com o objetivo de elevar os fluidos produzidos até a superfície.

Sob o ponto de vista da corrosão, este gás pode ter uma composição química com agentes corrosivos presentes, principalmente o CO₂, que em contato com o *packer fluid* aquoso poderá provocar a corrosão dos materiais metálicos de revestimento e coluna. Uma composição típica de um *gás lift* está mostrada na Tabela II.1. A composição química varia com os tipos de fluidos presentes nos reservatórios.

Tabela II.1 – Composição química de um *gás lift* proveniente de um campo de petróleo.

Componente	% Molar
C1 Metano	70,76
C2 Etano	12,5
C3 Propano	7,76
IC4 Isobutano	1,02
NC4 N-butano	2,05
IC5 Isopentano	0,4
NC5 N-pentano	0,49
HC em C6	0,28
HC em C7	0,19
HC em C8	0,08
HC em C9	0,04
HC em C10	0,02
N2 Nitrogênio	1,05
CO2 Dióxido de Carbono	3,36

II.2 - FLUIDOS DE COMPLETAÇÃO

Os fluidos de completção são usados tanto em operações de completção de poços quanto durante todas as intervenções (seja para substituição de equipamentos do poço ou seja para aumentar a vida produtiva do poço). Estes fluidos podem ser à base óleo à base aquosa (água industrial ou água do mar), com aditivos que são chamados de adensantes, geralmente à base de sais inorgânicos ou orgânicos a depender das características do poço, principalmente o peso, devido a pressão hidrostática da formação. A Tabela II.2 mostra os principais sais inorgânicos utilizados como adensantes em fluidos de completção.

As salmouras de alta densidade são especialmente usadas em poços de altas pressões a altas temperaturas mais profundos, onde os problemas relacionados a estabilidade térmica e a deterioração de fluidos a base óleo de alta densidade são mais suscetíveis de ocorrer. Os fluidos base óleo ou base água de alta densidade não são suspensões estáveis quando deixados estáticos em um poço por um longo tempo. A necessidade de acompanhar as pressões hidrostáticas requer a mistura de duas mais salmouras para se obter o peso desejado porém, as altas concentrações iônicas destes fluidos tornam difícil a inibição devido a limitada dispersabilidade e solubilidade dos inibidores convencionais nestes ambientes. [4].

Tabela II.2 – Principais salmouras utilizadas como fluido de completção [4].

Tipos de salmoura	Massa Específica	pH
CaCl ₂ /CaBr ₂	1,75g/cm ³	6,0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	2,10 g/cm ³	4,3
CaBr ₂ /ZnBr ₂	2,10g/cm ³	4,5
CaCl ₂ /CaBr ₂	1,60 g/cm ³	6,0
CaCl ₂ /CaBr ₂	1,45g/cm ³	6,0
NaCl/NaBr	1,42 g/cm ³	7,0
CaCl ₂	1,35g/cm ³	8,0

As principais funções dos fluidos de completção são:

- Manter o controle das pressões hidrostáticas;
- Carrear sólidos para garantir a limpeza do poço;
- Deslocar fluidos de tratamento para um determinado intervalo do poço;

- Resfriar e lubrificar equipamentos instalados no poço.

As características desejadas para os fluidos de completção são:

- Não danificar as zonas produtoras;
- Ser estável a contaminação por sais e à temperatura do poço;
- Não ser corrosivo, tóxico;
- Ser inerte à bactérias;
- Ter as propriedades químicas, físicas e reológicas facilmente controláveis.

Além dos adensantes, outros aditivos são utilizados nos fluidos de completção [5]:

- Controladores de pH: índice de acidez/ basicidade do meio; nos fluidos de completção o pH deve ser mantido entre 7,0 e 9. Os principais produtos utilizados para esta finalidade são: Soda Cáustica (NaOH), Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃), Ácido Acético (CH₃COOH) e Ácido Clorídrico (HCl). Se o pH for muito baixo (ácido), favorece a corrosão e se o pH for muito alto (básico), provoca hidratação de argilas;
- Surfactantes: São produtos químicos compostos por um grupo solúvel em óleo (lipofílico) e um grupo solúvel em água (hidrofílico). São utilizados como preventores de emulsão e agentes antiespumantes;
- Estabilizadores de argilas: As argilas são encontradas nos folhelhos (Rocha sedimentar clástica terrígena de textura fina, com estrutura laminada). Algumas, como por exemplo, as Montmorilonitas, são muito hidratáveis podendo absorver grandes volumes de água doce e subdividirem-se em partículas menores durante o processo de hidratação. Para isso, são necessários os íons – K⁺, Na⁺ e NH₄⁺ nos fluidos, impedindo a hidratação das argilas;
- Sequestrantes de Oxigênio: Usado para consumir o oxigênio livre dissolvido dentro da solução. O produto Bissulfito de Sódio é bastante utilizado para salmouras a base de NaCl;
- Inibidores de corrosão: Os fluidos de completção, geralmente utilizam as poliaminas, moléculas orgânicas que se adsorvem na superfície do metal formando um filme com propriedades protetoras, favorecendo a redução das reações de corrosão.

- Bactericidas: São compostos orgânicos, destinados a eliminar as bactérias indesejáveis, ou seja, que geram em seu metabolismo produtos que podem aumentar a corrosividade e a toxicidade do fluido. Os mais utilizados são as triazinas e glutaraldeídos.

O fluido de completação é chamado de *packer fluid*, quando este fica localizado no espaço anular formado entre a coluna de produção e o revestimento do poço acima do *packer*, que conforme já mencionado, é um obturador instalado no poço para promover a vedação do espaço anular. Ele fica no poço de petróleo por longos períodos de tempo, mas para isso, são adicionados inibidores de corrosão.

Como os equipamentos de subsuperfície ficam expostos a este fluido, ele deve apresentar baixa corrosividade e alta estabilidade, de forma a garantir que os materiais expostos ao mesmo se mantenham íntegros, sob o ponto de vista da corrosão. A Tabela II.3 mostra uma composição típica de um *packer fluid*. Quando se tem operações com injeção de *gás lift* contaminado com CO₂, aumenta-se a corrosividade do *packer fluid*.

Tabela II.3 – Principais produtos utilizados na composição do *packer fluid* [5].

PRODUTOS	FUNÇÃO
Água do Mar	Diluyente
Cloreto de Potássio	Inibidor de Inchamento de Argilas
Cloreto de Sódio	Adensante
Bissulfito de Sódio	Sequestrante de Oxigênio
Glutaraldeído	Bactericida
Preventor de Emulsão	Preventor de Emulsão
Solução de Soda Cáustica	Alcalinizante
Inibidor de Corrosão	Inibidor de Corrosão

O uso de ligas resistentes à corrosão (CRAs), principalmente os aços inoxidáveis martensíticos para as colunas de produção de poços de petróleo tem despertado grande interesse, dadas as boas propriedades de resistência a corrosão uniforme e localizada em alguns ambientes com CO₂ e H₂S [6]. Em contrapartida, várias falhas devido a problemas de Corrosão sob Tensão em ambientes de fluidos de completação, conhecidas como trinca assistida pelo ambiente anular (*Annular Environmentally Assisted Cracking* - AEAC), tem sido reportadas.

Ibrahim *et al.* [7] determinou que as presenças de oxigênio, CO₂ e H₂S em salmouras contendo CaCl₂ foram as causas mais comuns de trincas. Estudos de laboratório determinaram que o aço inoxidável supermartensítico S13%Cr é suscetível a

corrosão sob tensão em salmouras contendo CaCl_2 . Esta salmoura, em presença de CO_2 e H_2S torna o ambiente ainda mais corrosivo. Os resultados experimentais obtidos com salmouras a base de CaBr_2 e NaCl mostraram um melhor resultado para o aço S13%Cr que a salmoura a base de CaCl_2 . A suscetibilidade a trincas depende do pH, da temperatura e também do tipo de inibidor de corrosão presente no fluido.

Kimura *et al.* [8] reportou os efeitos da composição do material, composição do fluido e os fatores externos no estudo da corrosão sob tensão dos CRAs. A combinação de tiocianatos e bissulfito de amônio tornam o aço S13%Cr mais suscetível a trincas, comparada com a combinação de inibidores de corrosão a base de aminas juntamente com sequestrante de oxigênio.

McKennis *et al.* [9] e [10] examinou os principais contaminantes em fluidos de completação que podem favorecer ao processo de formação de trincas nos CRAs, e identificou como principais contaminantes: Íons Tiocianatos, oxidantes derivados de halitas, gases ácidos (H_2S e CO_2) e espécies básicas tais como bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}), que podem causar trincas em salmouras com altas concentrações de haletos devido a precipitação de CaCO_3 e Ca(OH)_2 , a depender do equilíbrio químico das reações da Figura II.2.

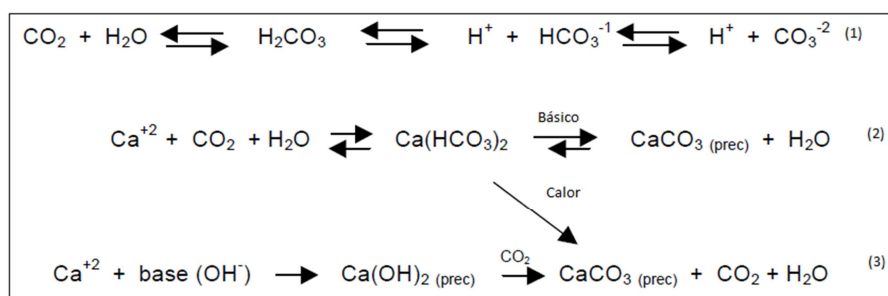


Figura II.2 – Reações químicas das espécies básicas bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}). [9].

As equações acima dependem fortemente do pH e da concentração das espécies básicas presentes nos sais de halita.

II.3 - CORROSÃO POR CO₂ EM MEIO AQUOSO

O CO₂ é um óxido de carbono estável composto por dois átomos de oxigênio, cada qual ligado a um átomo de carbono. O CO₂ é altamente solúvel em água, com a qual reage para formar o ácido carbônico. [11]. Ele é um gás sob as condições padrão de temperatura e pressão; ele é mais denso (densidade do CO₂ é igual a 1,977Kg/m³ a 0°C e 0,1 MPa) que o ar (densidade do ar é igual a 1,293 Kg/m³), e sua temperatura e pressão críticas são 31,1 °C (88°F) e 1071 psi, respectivamente, conforme mostrada na Figura II.3.

No ponto crítico (pressão e temperatura), não existe distinção entre as fases líquidas e gasosas, e pequenas quedas de pressão podem produzir grande aumento de volume, e vice-versa.

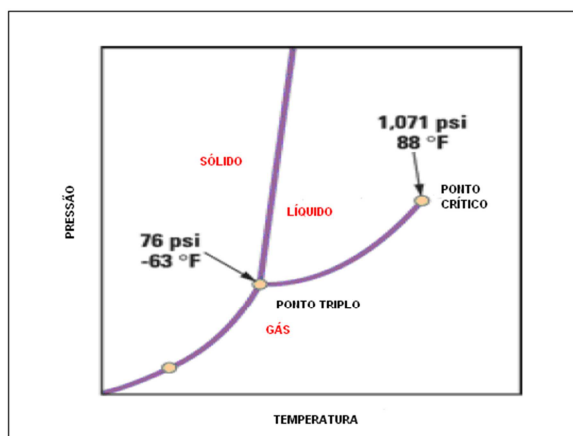
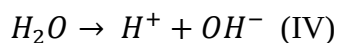
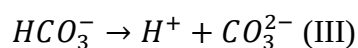
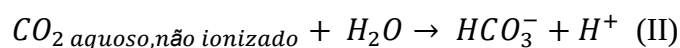
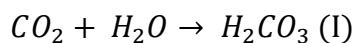


Figura II.3 – Diagrama de fases do CO₂. [11].

O equilíbrio químico do dióxido de carbono (CO₂) em soluções aquosas é dado pela reação:



As espécies podem ser numeradas como:

1. HCO_3^- ;
2. H^+ ;
3. CO_2 ;
4. H_2CO_3 ;
5. OH^- ;
6. CO_3^{2-} .

Neste caso seis diferentes tipos de soluto se difundem para quatro equilíbrios químicos na condição de eletroneutralidade. Usando as constantes de equilíbrio $K_1 = 4,42 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ e $K_2 = 4,60 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ a 25°C , pode ser mostrado que a proporção de dióxido de carbono presente como CO_3^{2-} pode ser desprezível ($<0,2\%$). A Tabela II.4 mostra os coeficientes de difusão e as variáveis termodinâmicas para o dióxido de carbono em meio aquoso.[12].

A medida da difusividade do dióxido de carbono em água pura corresponde a aproximadamente $(2,03 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Tabela II.4 – Coeficiente de difusão do CO_2 aquoso. [12].

Coeficiente de difusão do dióxido de carbono aquoso a 25°C					
C	D	$D(K_w=0)$	RTL/C	$(C/RT) d\mu/dC$	α
0	1.32	2.31	1.32	1.00	0.82
10^{-9}	1.32	2.08	1.32	1.00	0.81
10^{-8}	1.36	2.09	1.32	1.03	0.81
10^{-7}	1.64	2.05	1.32	1.24	0.75
10^{-6}	1.96	1.98	1.51	1.29	0.47
10^{-5}	1.94	1.94	1.76	1.10	0.19
10^{-4}	1.93	1.93	1.86	1.03	0.06
10^{-3}	1.92	1.92	1.90	1.01	0.02
10^{-2}	1.92	1.92	1.91	1.00	0.01

C em unidade de mol L^{-1} ; D e RTL/C em $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

No caso dos fluidos de completção, existe uma mistura de eletrólitos salinos, a depender da composição do fluido.

A Tabela II.5 mostra a difusividade do CO_2 em soluções aquosas de eletrólitos simples a 25°C e 1 atm [13].

Tabela II.5 – Difusividade do CO₂. [13].

Eletrólito	Difusividade $D (\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$					
	concentração do eletrólito C_e (gmol l^{-1})					
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
NaNO ₃	2.06	1.94	1.93	1.91	1.92	1.86
NaCl	2.00	1.94	1.93	1.87	1.82	1.81
MgCl ₂	1.93	1.87	1.77	1.59	1.53	1.53
Na ₂ SO ₄	1.91	1.80	1.72	1.58	1.47	1.37

No caso de eletrólitos misturados, os dados para a difusividade do CO₂ em soluções de dois ou mais eletrólitos são dados na Tabela II.6.

Tabela II.6 – Coeficiente de difusividade em eletrólitos misturados. [13].

Eletrólito 1	2	3	Razão de Concentração		Difusividade $D (\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$				
			r_2	r_3	Concentração do Eletrólito (gmol l^{-1})				
					0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
NaNO ₃	+	Na ₂ SO ₄	1.0		1.89	1.86	1.71	1.72	1.57
NaCl	+	MgCl ₂	1.0		1.90	1.79	1.81	1.66	1.67
NaCl	+	Na ₂ SO ₄	2.0		1.88	1.77	1.66	1.60	1.48
NaCl	+	Na ₂ SO ₄	0.5		1.90	1.83	1.81	1.73	1.67
MgCl ₂	+	Na ₂ SO ₄	1.0		1.83	1.74	1.63	1.48	1.36
NaNO ₃	+	NaCl + Na ₂ SO ₄	1.0	1.0	1.91	1.84	1.79	1.72	1.65

Uma equação matemática para estudo da difusão é baseada na equação de Fick [14].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ (V)}$$

Para estudo da difusividade do CO₂ em *packer fluid*, pode-se adotar condições de contorno que satisfaçam a equação acima, de forma a modelar o processo de difusão, como segue abaixo:

$$t = 0 : c = c_1 \text{ para } 0 \leq x \leq s$$

$$t > 0 : \begin{cases} c_0 = c_1 + \Delta c \\ \frac{\partial c}{\partial x}_{x=s} = 0 \end{cases}$$

A variação de concentração que satisfaz as condições acima pode ser descrita pela equação matemática abaixo, representada pela Figura II.4.

$$c(x, t) - c_1 = \Delta c \left(1 - \frac{4}{x} \sum_0^{\infty} \frac{1}{2n+1} \operatorname{sen} \frac{(2n+1)\pi x}{2s} \exp \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4s^2} \right) \quad (\text{VI})$$

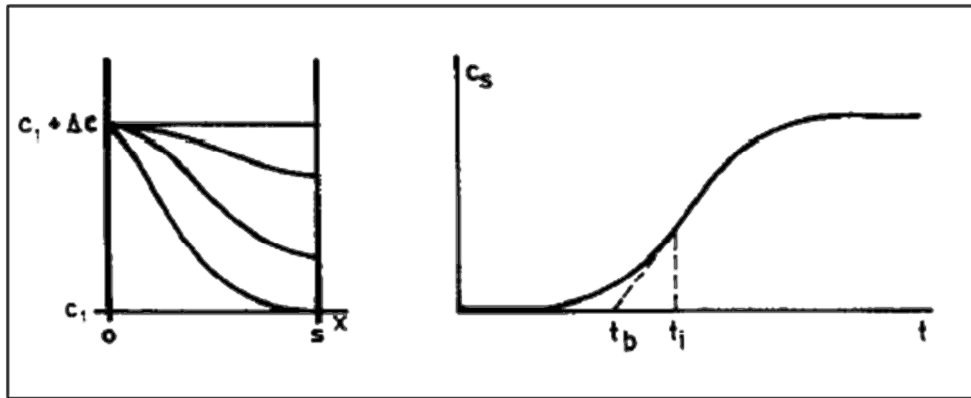


Figura II.4 – Comportamento da difusão ao longo da distância.[14].

Resolvendo analiticamente a equação matemática acima, e partindo de uma concentração de 100% de CO_2 , adotando um coeficiente de difusão de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, em uma coluna de 3m de altura e durante um período de tempo de 10000 dias, chega-se ao gráfico da Figura II.5. A taxa de difusão do CO_2 é alta no início, considerando 100% de solubilidade do CO_2 , e depois diminui com o aumento do tempo. Tanto o método analítico quanto o método numérico expressam resultados convergentes utilizando-se os mesmos parâmetros acima.

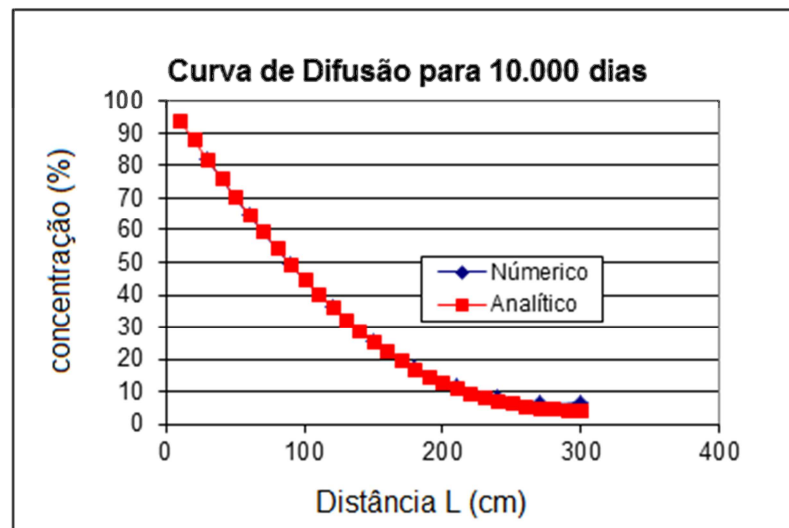


Figura II.5 – Comportamento da concentração ao longo da distância, métodos numérico e analítico, simulado com base na referência [14].

Nos poços de petróleo, o *packer fluid* é posicionado de tal forma que ocupa o espaço anular entre o revestimento e a coluna de produção, e vai até a altura da válvula de gás lift ou até o BOP (*Blowout Preventer*), que é um equipamento de segurança de poço). Quando o gás lift é injetado no poço, e se o mesmo apresenta alguma contaminação por CO₂, cria-se então um ambiente corrosivo, através da acidificação do *packer fluid* pelo CO₂.

Uma das formas para prever a taxa de corrosão para sistemas de produção é utilizar o simulador NORSOK M-506 [15]. Para *packer fluid*, este simulador não é plicado.

Existem incertezas a respeito do comprimento da seção de liga resistente à corrosão que deverá ser utilizada no revestimento, devido ao processo de corrosão provocado pelo transporte de CO₂ dentro do fluido de completação. Esta corrosão pode ocorrer na interface do gás lift com o *packer fluid* ou ao longo do comprimento de todo o espaço anular ocupado pelo fluido.

O transporte do gás pode ser controlado pela difusão. Em um poço de petróleo, tem-se um gradiente térmico ao longo da coluna, ou seja, diferenças de temperatura entre a coluna, anular e a formação (reservatório). A diferença de temperatura no interior da parede, o volume total de fluido e o lado externo da parede poderiam gerar as células de convecção, sendo que estas também poderão controlar o processo de corrosão por CO₂.

II.4 - CORROSÃO POR CO₂ EM COLUNAS DE PRODUÇÃO E REVESTIMENTO EM POÇOS DE PETRÓLEO

A indústria petrolífera, em todos os seus estágios, lida diretamente com uma vasta gama de problemas de corrosão. A agressividade do meio encontrado nos processos de perfuração e produção de petróleo e gás deriva basicamente da presença de água produzida e grande quantidade de CO₂ e H₂S, dissolvidos ou não. O dióxido de carbono e H₂S são gases que podem estar presentes nos reservatórios de petróleo. As pressões parciais de CO₂ e H₂S, as concentrações dos íons bicarbonato e acetato, e ainda a temperatura, pH e teor de cloretos existentes na água produzida influenciam nas taxas de corrosão.

A corrosão por dióxido de carbono (CO₂) em aços carbono e aços de baixa liga, conhecida como “*Sweet Corrosion*”, tem sido um dos maiores problemas na indústria de óleo e gás desde 1940 devido a altas taxas de corrosão e severa corrosão localizada. O efeito do CO₂ depende particularmente da temperatura, pressão parcial de CO₂, pH e das características dos materiais. [16].

O dióxido de carbono é um gás que torna-se corrosivo quando dissolvido em água, produzindo uma solução de pH menor que 6. O CO₂ deve primeiro hidratar-se a ácido carbônico (H₂CO₃) (uma reação razoavelmente lenta) a fim de tornar-se uma espécie ácida. Na corrosão pelo CO₂ a velocidade do fluxo é muito importante, e as taxas de corrosão podem atingir níveis bastante elevados (dezenas de mm/ano).[17].

Quando o CO₂ é dissolvido na água forma o ácido carbônico, reduzindo o pH aumentando a corrosividade. É o que ocorre quando o CO₂ proveniente da injeção de *gás lift* entra em contato com o *packer fluid*.

Os fatores que influenciam na corrosão pelo CO₂ são a temperatura, a pressão parcial de CO₂ (pCO₂), o teor de água, a composição química da água, a velocidade de fluxo, a inclinação da tubulação, o padrão de fluxo e a molhabilidade preferencial pelas fases.

II.4.1 - Corrosão por CO₂ em Aço Carbono Baixa Liga

Aço é uma liga de ferro-carbono, com ou sem outros elementos químicos, cujo teor de carbono em solução sólida intersticial varia entre 0,03% e 2,1%. [18].

Os aços carbono baixa liga contêm adições de até 8% de elementos de liga. São alternativos aos aços carbono devido a melhores propriedades mecânicas. Muitos tubos de produção e injeção de poços de petróleo, bem como tubos de revestimentos são feitos de aços carbono baixa liga. Eles geralmente contêm:

- Menos que 1%Cr;
- Menos que 2% Ni;
- Menos que 0,5% Mo.

Um aço carbono muito usado na indústria do petróleo é o aço 1%Cr com limite de escoamento de 80Ksi, cuja composição típica está mostrada na Tabela II.7.

Tabela II.7 – Composição química do aço 1%Cr.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu
Aço 1% Cr L-80	0,25	0,86	0,014	0,002	0,28	0,01	0,9	0,13	0,05

A corrosão por CO₂ do aço carbono tem sido um dos mais importantes problemas de corrosão na indústria de óleo e gás devido a altas taxas de corrosão e severa corrosão localizada. A severidade da corrosão depende das características dos materiais, e dos parâmetros como temperatura, pressão parcial de CO₂ e pH.

Ueda *et al.*[19] relatou que a aderência dos produtos de corrosão dos materiais bem como a espessura do produto dependem da microestrutura do material. O seguinte mecanismo de formação do FeCO₃ foi proposto para aços com microestruturas perlíticas, em meios com CO₂:

O ferro do material é corroído deixando a fase cementita, e as cavidades entre as fases cementitas permitem um aumento na concentração local de íons ferro. A estagnação local do fluxo e as mais altas concentrações locais de ferro nas cavidades permitem a formação do produto de corrosão carbonato de ferro entre as fases cementitas. Ao mesmo tempo, a cementita lamelar ajuda a ancorar o produto de corrosão formado.

Ueda *et al.*[19] afirmou que os materiais com microestrutura ferrítica-perlítica apresentam maior resistência a corrosão localizada e menor resistência a corrosão uniforme, em temperaturas abaixo de 80°C, comparada com os materiais com microestrutura martensítica.

A microestrutura ferrítica-perlítica mostrou boa resistência a corrosão localizada com o produto de corrosão FeCO_3 homogêneo na superfície metálica, mas o aço carbono com microestrutura martensítica mostrou-se com formação de FeCO_3 poroso.[19].

II.4.1.1 – Efeito da Temperatura

Em ambientes aquosos contendo CO_2 , tem sido reportado que a temperatura é um parâmetro muito importante que afeta a morfologia e as propriedades protetoras dos produtos de corrosão. Uma classificação para o ferro e que segundo Mendez [20] pode ser extrapolada para os aços carbono é dada na Figura II.6:

- Tipo I – Os produtos de corrosão formados em temperaturas abaixo de 60°C, são principalmente carbonatos de ferro não aderentes. A corrosão é uniforme;
- Tipo II – Os produtos de corrosão formados em temperaturas de cerca de 100°C quando a taxa de corrosão é muito alta. Pites profundos são formados e cristais de carbonato de ferro podem ser observados na camada de corrosão;
- Tipo III – Os produtos de corrosão formados em temperaturas maiores que 150°C. Uma camada fina e compacta de carbonato de ferro é formada.

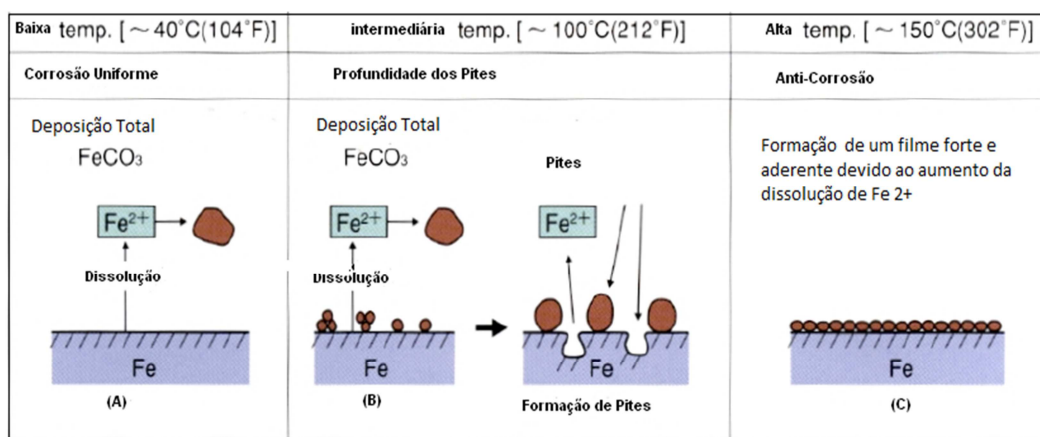


Figura II.6 – Esquemático da influência da temperatura na corrosão por CO_2 dos aços carbono [2].

Na região com temperatura de 60°C, classificada como corrosão tipo I, característico pela ausência de filme de corrosão ou presença de um filme não aderente na superfície metálica, será facilmente removido pelo fluxo da produção de petróleo.

Na faixa de temperatura ao redor de 100°C, classificada como tipo II, forma-se o FeCO_3 . Devido a menor temperatura que no tipo III, assume-se que a densidade do FeCO_3 que nucleia na superfície do substrato decresce, e um lento e heterogêneo cristal cresce ao redor do núcleo. Este processo produz um grosso, poroso e espesso filme de FeCO_3 no substrato. Os poros nos produtos de corrosão atuam como sítios anódicos induzindo o desenvolvimento da corrosão localizada (pites ou alvéolos).

Na região de temperatura acima de 150°C, classificada como tipo III, a baixa taxa de corrosão pode ser facilmente explicada pelo fato que a taxa de dissolução inicial do ferro e a formação do FeCO_3 são tão altas e é uniforme a nucleação dos cristais de FeCO_3 na superfície do substrato: consequentemente o substrato consegue proteger devido a formação de um produto de corrosão passivo que consiste de um fino, impermeável, homogêneo e aderente filme de FeCO_3 . [16].

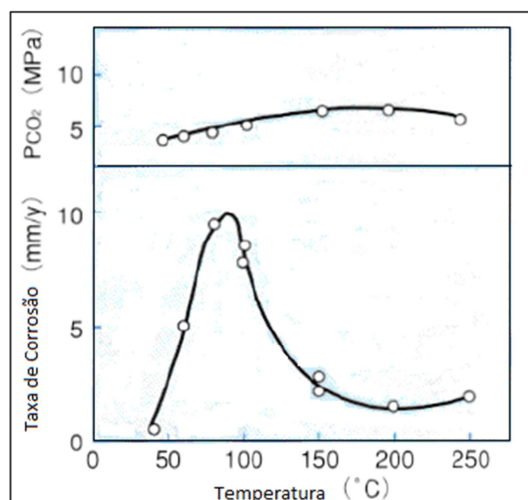


Figura II.7 – Influência da temperatura e da pressão parcial de CO_2 na corrosão do ferro puro. Condições: (3MPa de CO_2 , 5% NaCl, 96h, 2,5m/s). [2].

As variáveis que governam a deposição e retenção de um filme protetor de carbonato de ferro, FeCO_3 (siderita) definem, basicamente, se o sistema encontra-se ou não sob controle. Por outro lado, há fatores que determinam a taxa de corrosão no aço nu; estas variáveis são, portanto, de extrema importância para um sistema de

monitoração da corrosão pelo CO₂. As condições que favorecem a formação de um filme protetor de carbonato de ferro são:

- Elevação da temperatura: diminui a solubilidade do filme, diminui a solubilidade do CO₂ no meio aquoso e acelera a cinética de precipitação do FeCO₃;
- Aumento do pH, como acontece em meios contendo bicarbonato: diminui a solubilidade do filme de FeCO₃ ;
- Ausência de fluxo turbulento;

Segundo Nesic [21], quando o Carbonato de Ferro precipita na superfície do aço, o processo de corrosão pode ser reduzido por:

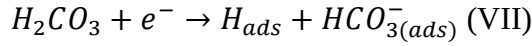
- criação de uma barreira para a difusão das espécies envolvidas no processo corrosivo;
- cobertura (inibição) de uma porção da superfície do aço.
- O crescimento do produto carbonato de ferro e sua protetividade dependem principalmente, mas não exclusivamente, da sua taxa de precipitação.

II.4.1.2- Efeito do pH

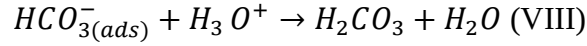
O pH tem uma forte influência na taxa de corrosão. Para água condensada saturada com CO₂, o valor de pH é em torno de 4 ou menos. Em salmouras tamponantes, frequentemente encontra-se um pH entre 5 e 7. Em pH 4 ou menor, a redução direta de íons hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) é particularmente importante em baixas pressões parciais de CO₂ e o pH tem um efeito direto na taxa de corrosão.[21].

Altos valores de pH resultam em diminuição da solubilidade do carbonato de ferro e levam a um aumento na taxa de precipitação e maior a tendência de formar o produto de corrosão.

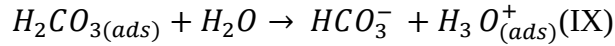
Moiseeva e Rashevskaya [22] relataram o efeito do valor de pH no comportamento da corrosão do aço por CO₂ em meio aquoso. Em meios com pH <5, o dióxido de carbono dissolvido está presente na forma molecular, 99,5% H₂CO₃ (25°C), e o ácido carbônico age sob estas condições como despolarizador:



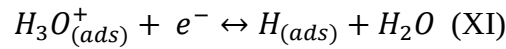
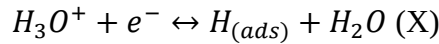
Quando o processo catódico ocorre em acórdância com a equação acima, a regeneração do ácido carbônico procede simultaneamente:



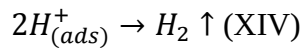
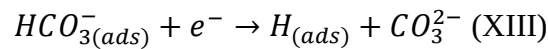
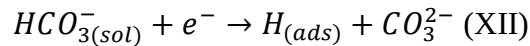
Neste caso, os íons hidroxônios, também envolvidos nos processos catódicos, podem ser formados ambos no volume de solução e no estado adsorvido, como resultado da hidrólise do ácido carbônico:



Provavelmente, com o aumento da concentração de íons hidroxônios na adsorção e próximos das camadas superficiais, as reações que tornam-se mais importantes no processo catódico:



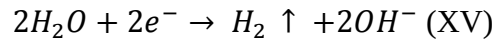
Em pH aproximadamente 6, cerca de 30% de H_2CO_3 e 70% de HCO_3^- estão presentes na solução. Neste caso, o processo catódico pode ocorrer por vários caminhos simultaneamente, com as equações (VII), (IX), (XI), (XII) e (XIII).



Com o aumento da pressão parcial de CO_2 no sistema, o compartilhamento das reações (XI) e (XIII) no processo catódico global aumenta. [22].

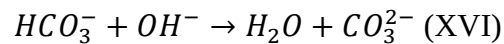
Em pH > 6,8, cerca de 99% de bicarbonato está contido no meio aquoso. Sob essas condições, a despolarização é principalmente afetada pelos íons HCO_3^- da solução de acordo com a reação (XII). O aumento das concentrações de ácido carbônico e íons HCO_3^- faz aumentar a taxa do processo catódico.

Em $\text{pH} \geq 7$, a reação abaixo torna-se importante no processo catódico:



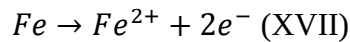
A evolução de hidrogênio da redução direta da água ocorre em mais baixos potenciais e em baixas pressões parciais de CO_2 . [21].

A acumulação de íons OH^- na solução cria condições favoráveis para a formação de íons carbonatos pela reação:

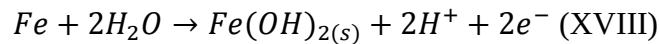


Como resultado, a concentração de CO_3^{2-} cresce, que favorece a formação de FeCO_3 levando a formação de uma camada de siderita protetora, diminuindo a taxa de corrosão total na superfície do metal.

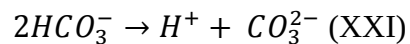
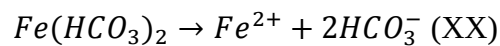
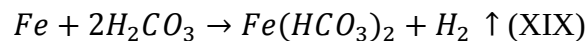
A dissolução anódica para o ferro em soluções ácidas é [21]:



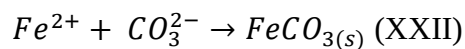
O processo anódico do ferro em meio aquoso é:



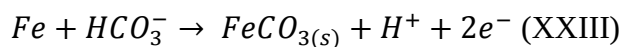
Em meios com $\text{pH} < 5$, tem-se:



Os íons Fe^{2+} formados neste estágio interagem com o CO_3^{2-} pela reação:



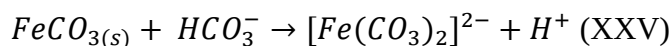
Em meios com alto HCO_3^- (pH > 6,8), o carbonato de ferro pode ser formado pela reação direta do bicarbonato com o ferro:



O hidróxido ferroso anteriormente formado pela reação (XVIII) reage com HCO_3^- :



O carbonato de ferro reage com o bicarbonato formando um composto complexo solúvel:



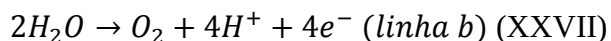
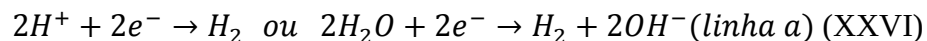
O efeito do pH em relação à corrosão pelo CO_2 , pode ser resumido da seguinte forma:

- O aumento do pH reduz as taxas de corrosão do aço carbono devido à redução da disponibilidade de íons H^+ e à menor velocidade da reação catódica referente a redução de hidrogênio;
- O pH mais elevado leva à diminuição da solubilidade do carbonato de ferro e favorece a sua formação.

Geralmente o pH é obtido por medição direta com o uso de medidores de pH, por simuladores computacionais, como o da Norsok M 506 [15] ou por métodos gráficos, a depender da pressão parcial de CO_2 e H_2S , como apresentado pela Norma ISO 15156 – Parte II [23].

Os diagramas de Pourbaix são métodos termodinâmicos para se prever as condições sob as quais pode-se ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação. Estes diagramas de equilíbrio eletroquímico E x pH são bastante úteis, mas não suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal e meio. É necessário também que se faça um estudo cinético das reações ocorrendo na superfície do eletrodo, assim como análises dos produtos de corrosão e observações da superfície corroída [1].

Em relação ao diagrama de Pourbaix do Ferro, as duas linhas paralelas **a** e **b** de inclinação $-0,0591 V/pH$ representam as condições de equilíbrio das reações eletroquímicas.



Abaixo da linha **a** correspondendo a $pH_2 = 1\text{atm}$, a água tende a se decompor por redução gerando H_2 . Acima da linha **b** correspondendo a $pO_2 = 1\text{atm}$, a água tende a se decompor por oxidação gerando O_2 . A região entre **a** e **b** representa o domínio de estabilidade da água.

O diagrama do sistema Fe-H₂O define regiões onde o ferro está dissolvido principalmente sob a forma de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e $HFeO^{2-}$ e regiões onde o metal é estável sob a forma de uma fase sólida tal como o metal puro ou um de seus óxidos. Se o pH e o potencial de eletrodo na interface metal/solução são tais que correspondem à região onde os íons Fe^{2+} são estáveis, o ferro se dissolverá até que a solução atinja a concentração de equilíbrio indicada pelo diagrama, tal dissolução é a corrosão. Se as condições correspondem a uma região onde o metal é estável (dentro da região inferior do diagrama), o metal não se corroerá e será imune contra a corrosão. Finalmente, se as condições de interface correspondem a uma região de estabilidade de um óxido, e se este for aderente e compacto à superfície, formará uma barreira chamada de passivação.

A Figura II.8 ilustra o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O em temperatura de 25°C.

Na Figura II.9 mostra o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CO₂-H₂O em temperaturas de 25°C, e na figura II.10, na temperatura de 80°C.

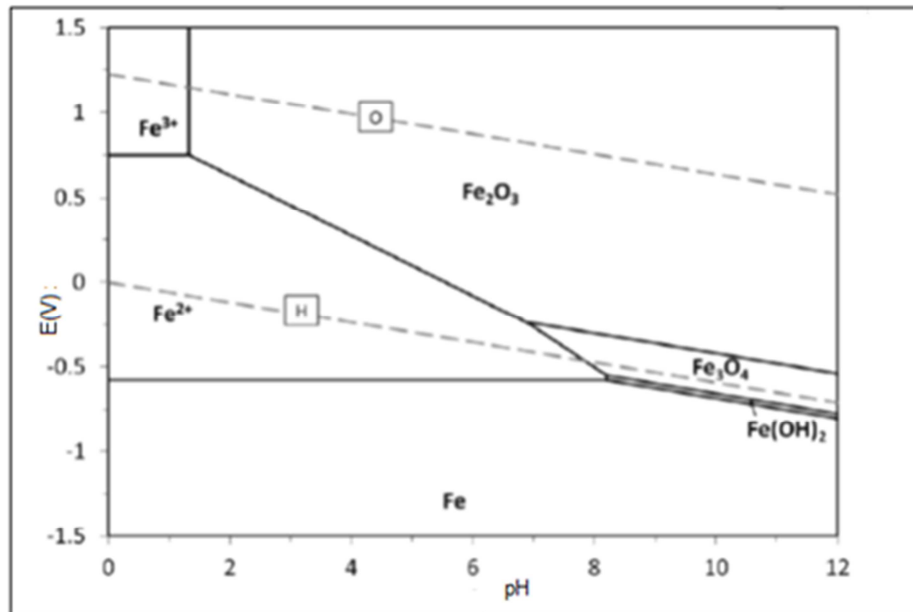


Figura II.8 – Diagrama E x pH para o sistema Fe-H₂O ,T=25°C; $CFe^{2+} = 10ppm$, $CFe^{3+} = 10ppm$, $pH_2 = 1bar$; $pO_2 = 1bar$. Referência: Eletrodo padrão de hidrogênio[24].

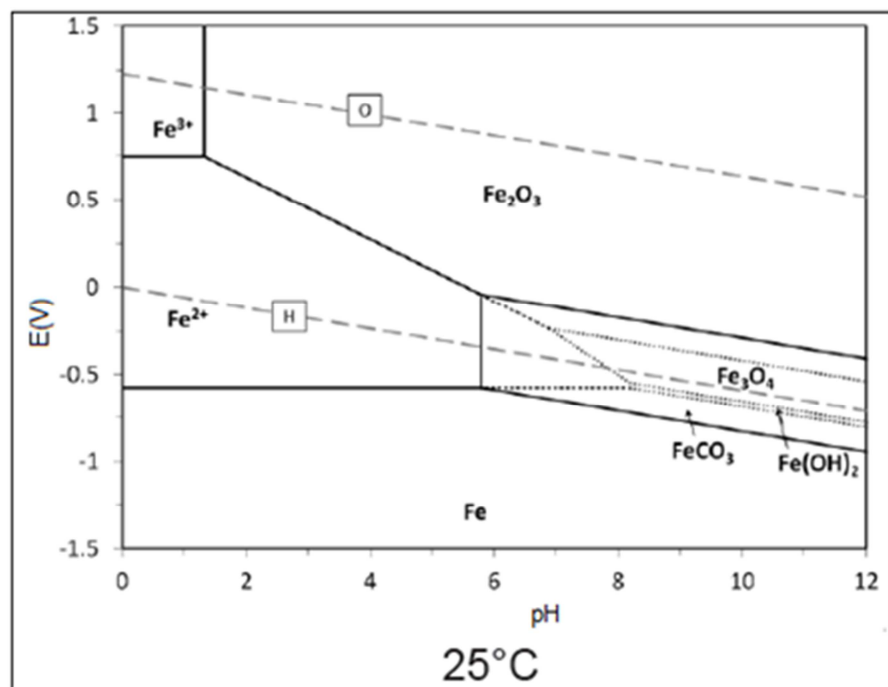


Figura II.9 – Diagrama E x pH para o sistema Fe-CO₂-H₂O ,T=25°C; $CFe^{2+} = 10ppm$, $CFe^{3+} = 10ppm$, $pH_2 = 1bar$; $pO_2 = 1bar$; 1bar de CO₂, [CO₂]= 0,03M Referência: Eletrodo padrão de hidrogênio[24].

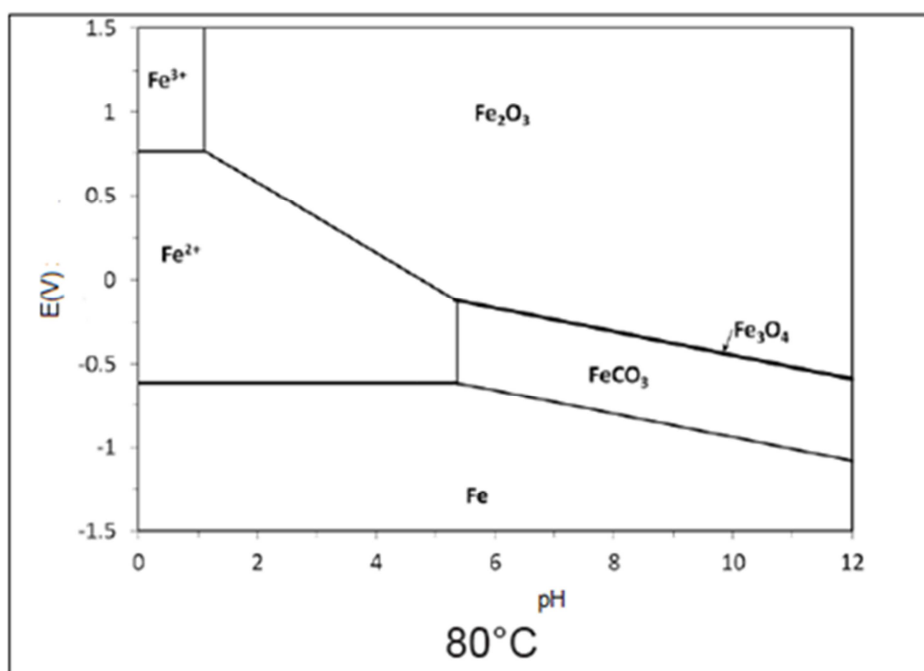


Figura II.10 – Diagrama E x pH para o sistema Fe-CO₂-H₂O, T=80°C; $CFe^{2+} = 10ppm$, $CFe^{3+} = 10ppm$, $pH_2 = 1bar$; $pO_2 = 1bar$; 1,78 bar de CO₂, [CO₂]= 0,025M. Referência: Eletrodo padrão de hidrogênio [24].

A Figura II. 11 mostra a distribuição do ácido carbônico, íon bicarbonato e carbonato como função do pH, em temperatura de 25°C.

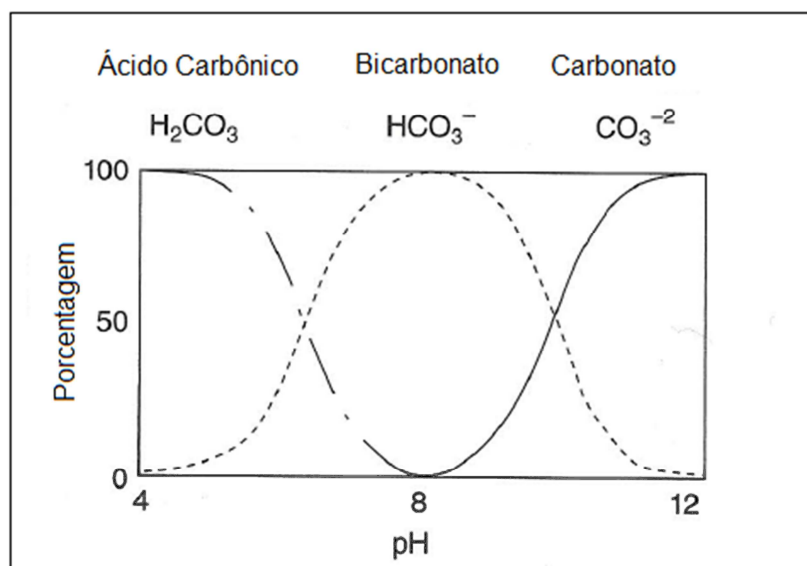


Figura II.11 – Diagrama de distribuição do ácido carbônico, íon bicarbonato e carbonato como função do pH, T=25°C. [25].

II.4.1.3 - Efeito da contaminação por H_2S e O_2

De acordo com Ikeda *et al.*[26] a contaminação por H_2S pode gerar mudanças no comportamento da corrosão do ferro, de uma forma acelerando a reação catódica e de outra diminuindo a taxa de corrosão devido a formação de FeS , a depender das condições. Quanto maior a concentração de H_2S e maior a temperatura, menor será o efeito na taxa de corrosão. O efeito da contaminação de H_2S na corrosão por CO_2 é importante, porque em baixa concentração de H_2S poderiam coexistir ambos os efeitos e alterar o comportamento da corrosão por CO_2 , Figura II.12.

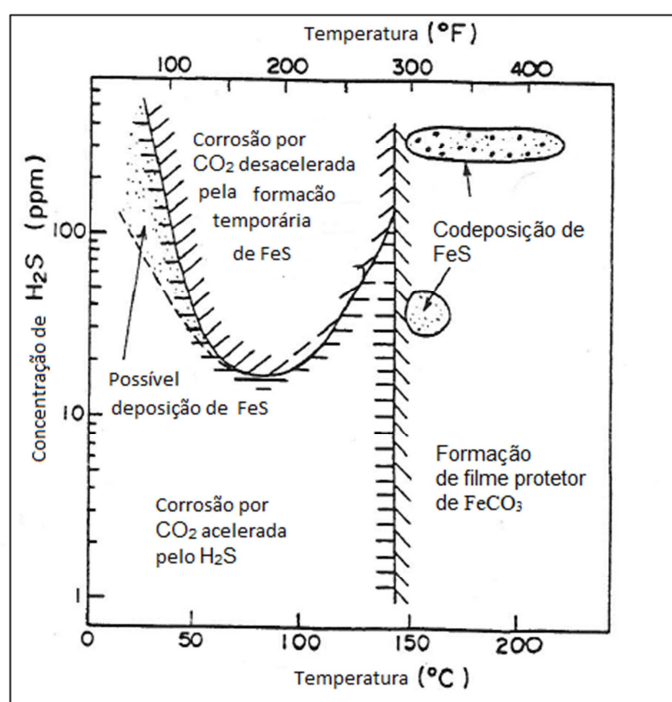
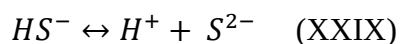


Figura II.12 – Efeito da contaminação por H_2S e da temperatura na corrosão por CO_2 [26].

A presença do H_2S promove reações químicas adicionais no seio da solução:



Apesar da solubilidade do H_2S ser quase três vezes superior à do CO_2 , o ácido formado na dissociação do H_2S é cerca de três vezes mais fraco que o ácido carbônico. Dependendo dos fatores ambientais, vários tipos de sulfeto de ferro podem ser formados

como por exemplo: mackinawita, FeS cúbico, troilita, pirrotita, pirita, greigita, entre outros.

Ikeda *et al.*[26] também relatou o comportamento da contaminação de oxigênio na corrosão por CO₂. A Figura II.13 mostra o efeito da contaminação por oxigênio na taxa de corrosão por CO₂ do ferro puro. Em 80°C, foi observado um aumento linear com a concentração de oxigênio, e a 150°C, a taxa de corrosão praticamente não se alterou com o aumento do teor de oxigênio, nas condições testadas.

As reações catódicas para a corrosão em meios salinos contendo dióxido de carbono e oxigênio são:

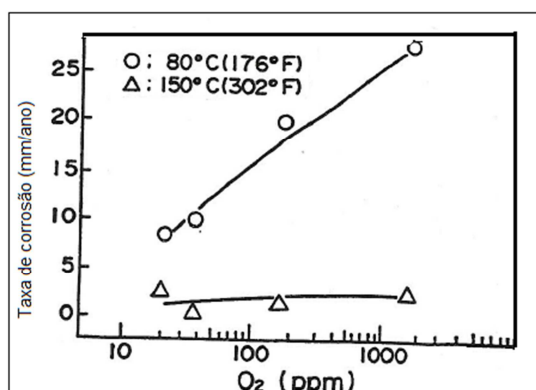
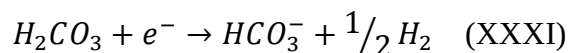
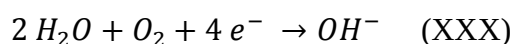


Figura II.13 – Efeito do oxigênio na taxa de corrosão em 80°C e 150°C do ferro puro. Condições: 5% de NaCl, 3MPa de CO₂ + O₂ em 25°C, 96h de teste, velocidade de fluxo 2,5 m/s, 25cm³/cm². [26].

A figura II.14 mostra o efeito corrente (i) x potencial (E) da contaminação de H₂S e O₂ na corrosão por CO₂ do aço carbono, onde na corrosão por CO₂ puro, ou seja, sem contaminação por H₂S e O₂, a corrente de corrosão assume valores mais baixos e quando ocorre a contaminação os valores de corrente tornam-se maiores.

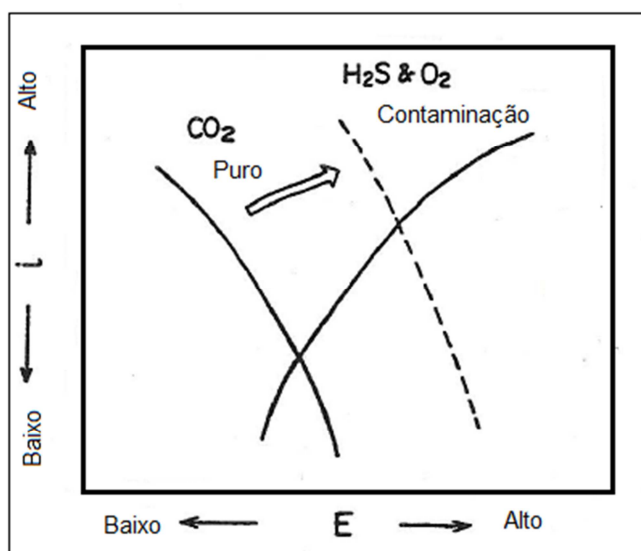


Figura II.14 – Esquema da contaminação de H₂S e O₂ na corrosão por CO₂ do aço carbono.[26].

López *et al.*[27] publicou que a presença de oxigênio modifica a estabilidade do filme de FeCO₃. Uma alta concentração de oxigênio contribui para o aumento da taxa da reação catódica de redução do oxigênio.

O teor de Fe²⁺ em solução determina se é possível formar FeCO₃ ou não, já que é necessário exceder o limite de solubilidade de forma a precipitar o carbonato de ferro.

O teor de ferro na água é tão importante quanto o teor de CO₂ dissolvido, para a formação de filmes protetores:

- Ausência de Fe⁺² combinada a altas concentrações de CO₂ tendem a gerar corrosão severa e conseqüentemente, íons ferrosos em excesso na água;
- Quando a água torna-se saturada em íons Fe⁺², filmes protetores a base de carbonato de ferro se formam, reduzindo o teor de Fe⁺² disponível. Se as propriedades protetoras do filme formado forem boas, a concentração de ferro irá diminuir, gradativamente até o limite de solubilidade.

Segundo Nesic [21], em mais baixas supersaturações (quando o FeCO₃ excede o seu limite de solubilidade) de FeCO₃ obtidas em pH=6, a taxa de corrosão não varia muito com o tempo, mesmo se ocorrer alguma precipitação de FeCO₃ refletindo o fato de que um produto relativamente poroso e não protetor é formado. O pH igual a 6,6 resulta em mais alta supersaturação, mais rápida precipitação de produtos mais

protetores, refletindo baixa taxa de corrosão com o tempo, que pode ser observado na Figura II.15.

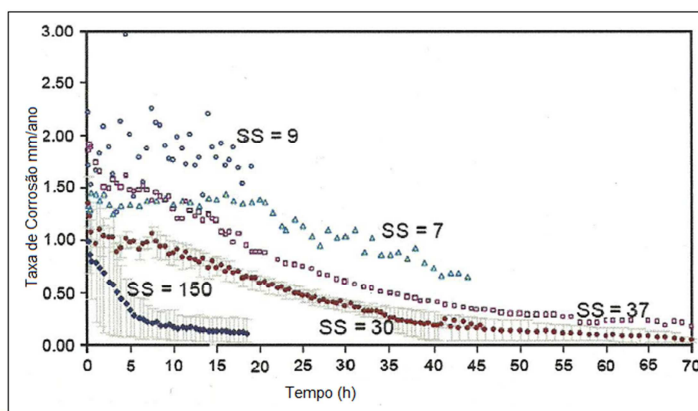


Figura II.15 – Efeito da supersaturação (SS) do carbonato de ferro (FeCO_3) na taxa de corrosão obtida em uma faixa de pH entre 6,0 e 6,6 para $[\text{Fe}^{2+}]$ entre 5ppm e 50ppm em $T=80^\circ\text{C}$, em condições estagnadas.[21].

II.4.1.4 - Efeito da velocidade do fluxo

O efeito da velocidade de fluxo nas taxas de corrosão do aço carbono em ambientes contendo CO_2 é significativo, pois o fluxo dinâmico pode contrariamente afetar a formação ou a estabilidade mecânica do filme superficial. As seguintes causas para o aumento da taxa de corrosão como o aumento da velocidade de fluxo foram citadas por López *et al.*[27] : prevenção da formação do filme passivo de FeCO_3 ; remoção dos filmes existentes ou retardando o crescimento de tais filmes acentuando a transferência de massa próxima da superfície. A Figura II.16 mostra o efeito da velocidade do fluxo de líquido na corrosão por CO_2 . Quanto maior a velocidade de fluxo, maior a taxa de corrosão por CO_2 , na pressão de 1bar e temperatura de 40°C .

No ambiente anular entre o revestimento e a coluna de produção de um poço de petróleo, o *packer fluid* fica em condições estáticas. Quando ocorre a injeção do *gás lift*, o anular é esvaziado até a altura da válvula de orifício, por onde o gás passa, e na interface do fluido com o CO_2 tem-se a turbulência, que pode comprometer a integridade do produto de corrosão formado na superfície metálica.

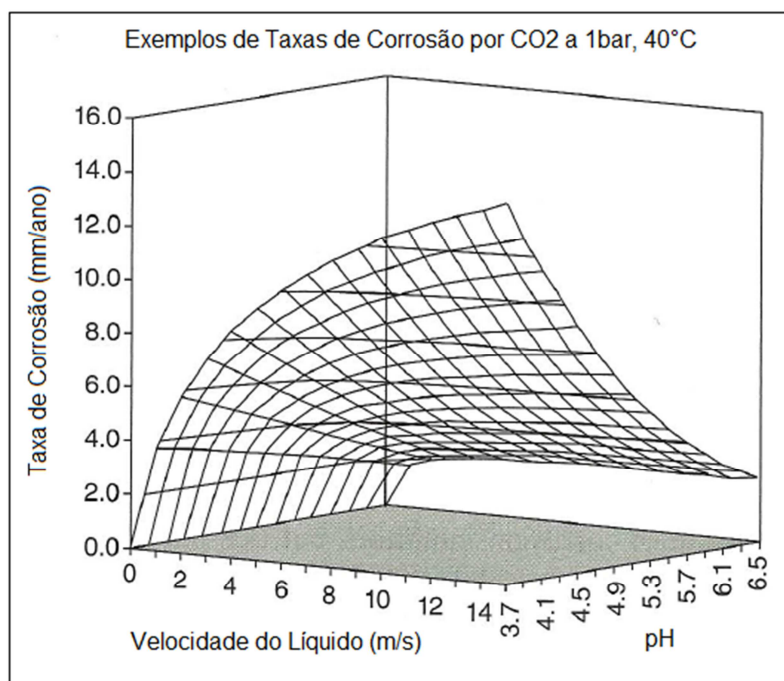


Figura II.16 – Efeito o efeito da velocidade do fluxo líquido na corrosão por CO₂. [25].

II.4.1.5 - Efeito da Composição Química, Microestrutura e Tratamento Térmico

López *et al.* [27] também destacou a importância da microestrutura, determinada pela composição química e tratamentos térmicos realizados durante o processo de fabricação, na resistência a corrosão. Os modelos para previsão da taxa de corrosão por CO₂ levam em conta a influência de inúmeras variáveis, mas o efeito da microestrutura e composição são pouco consideradas. A Figura II.17 mostra o efeito da composição química dos aços carbono baixa liga na taxa de corrosão por CO₂.

A Figura II.17 mostra o efeito da composição química dos aços carbono baixa liga na taxa de corrosão por CO₂. Para mais baixas concentrações de carbono e mais altas concentrações de cromo em um aço normalizado, menores as taxas de corrosão. Já para os aços temperado e revenido, a quantidade de carbono praticamente não altera a taxa de corrosão, mas fica superior a taxa de corrosão encontrada para os aços normalizados. Quanto mais baixo o teor de cromo para os aços temperados e revenidos, menores as taxas de corrosão.

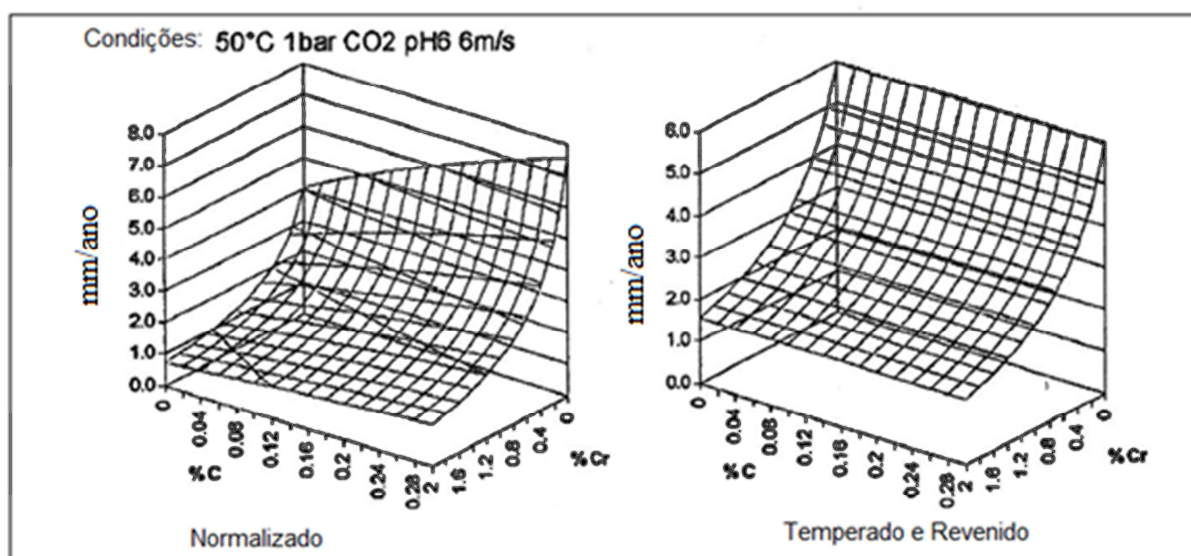


Figura II.17 – Efeito da composição química e tratamento térmico na taxa de corrosão por CO₂ do aço carbono baixa liga.[27].

II.4.1.6 - Efeito da Salinidade

O peso desejado de um *packer fluid* para sua aplicação em um poço de petróleo vai definir a composição e o tipo de salmoura que deverá ser usada em sua composição química, e conseqüentemente, a sua salinidade. Este é um parâmetro muito importante e afeta a corrosão por CO₂.

Pfennig *et al.*[28] mostrou o efeito do CO₂ na estabilidade de aços 1% Cr em água salina, simulando uma condição de um aquífero (basicamente de composição: Ca²⁺=1760mg/L; Cl⁻ = 300mg/L; NaCl=1123g, entre outros sais, cátions e ânions em menores quantidades) avaliando o comportamento do aço em três fases: vapor, intermediária e líquida. As amostras de aço carbono baixa liga 1%Cr foram analisadas quanto a corrosão uniforme e localizada nas três fases, em meio a salmoura saturada com CO₂, na pressão atmosférica e em 60 bar (aproximadamente 854psi) na temperatura de 60°C, em diferentes tempos de exposição (700h, 2000h 4000h e 8000h), com taxa de fluxo de CO₂ de 3 L/h.

De acordo com a publicação de Pfennig *et al.*[28], sempre após 700h, o aço carbono baixa liga 1%Cr tanto na pressão ambiente como na pressão de 60bar na fase vapor mostra a característica camada interna e externa de corrosão. A camada externa de corrosão consistindo de siderita (FeCO₃) e goetita (α - FeOOH), e a camada interna

principalmente composta das fases siderita e espinélio. Ambas as camadas contêm mackinawita e akaganeita $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}$. A espessura da camada total varia de 20 μm a 130 μm na pressão ambiente e em torno de 60-90 μm na pressão de 60 bar, onde a camada interna mostra ilhas elípticas de 10 a 30 μm .

A fase intermediária apresenta pites com uma profundidade de cerca de 50 μm e largura de 200 μm .

As amostras na fase líquida tem uma espessura de camada de cerca de 30 a 150 μm que cresce em profundidade durante 2000 a 4000h de exposição. As amostras mantidas na fase líquida não mostram uma típica camada interna de corrosão.

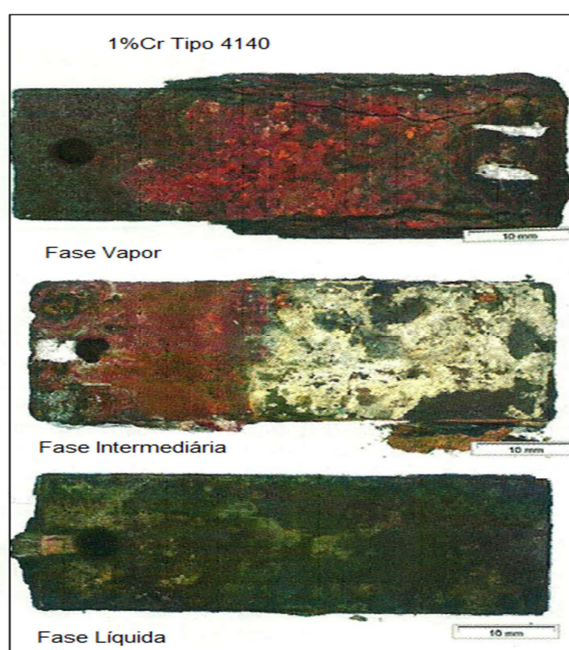


Figura II.18 – Efeito da salinidade na corrosão do aço 1%Cr em salmoura saturada com CO_2 exposta a 4000h, na pressão ambiente, $T=60^\circ\text{C}$. [28].

A taxa de corrosão encontrada foi de 0,8 mm/ano (para 8000h de exposição) e 0,45mm/ano para 4000h de exposição, para a fase líquida.

II.4.1.7 – Efeito da Pressão parcial de CO_2 .

A pressão parcial de CO_2 também é um fator importante para se prever as taxas de corrosão dos aços carbono baixa liga.

De Waard e Milliams [29] propuseram uma equação que define a relação entre a taxa de corrosão ρ (mm/ano), temperatura ($^\circ\text{K}$) e pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) em bar.

$$\log \rho = 5,8 - \frac{1710}{T} + 0,67 \log \rho_{CO_2} \text{ (XXXII)}$$

Segundo John [30], a taxa de corrosão aumenta com o aumento da pressão parcial de CO₂, que é definida como a (pressão total do gás) x (mol %CO₂) x (0,01). O pH tende a diminuir (mais alta concentração de H⁺) com o aumento da concentração de CO₂ e quanto mais baixo o valor de pH tende a aumentar a taxa de corrosão, pelo aumento da solubilidade dos produtos de corrosão.

Quanto à morfologia de corrosão, os aços carbono em temperaturas até 60°C tendem a ter corrosão por pites, além da corrosão uniforme. [30].

II.4.2 - Corrosão por CO₂ em Aços Inoxidáveis Martensíticos

De acordo com Silva e Mei [31], os aços inoxidáveis martensíticos caracterizam-se por serem aços-cromo, contendo o teor de cromo entre 11,5% e 18%; eles tornam-se martensíticos e endurecem pelo tratamento térmico de têmpera.

A Norma ISO 15156 Parte III [23] descreve a composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos, conforme a Tabela II.8.

Os aços martensíticos de escopo deste trabalho são o API L-80 13%Cr, tipo AISI 420 modificado, UNS S42000 e o aço inoxidável S13%Cr 95Ksi, que corresponde aos tipos UNS 41426 e UNS 41427.

Estes aços são bastante utilizados na indústria do petróleo, principalmente como revestimentos, colunas de produção e como tubo base de telas para contenção de areia da formação geológica produtora.

Tabela II.8 – Composição química de alguns aços inoxidáveis martenstícos.[23].

UNS	NOME	C max. ¹² C %	Cr max. ⁵² Cr %	Ni max. ⁵⁸ Ni %	Mo max. ⁴² Mo %	Si max. ²⁸ Si %	P max. ¹⁵ P %	S max. ³² S %	Mn max. ⁵⁵ Mn %	N max. ¹⁴ N %	Outros max. %
S41000	—	0,15	11,5 – 13,5	—	—	1	0,04	0,03	1	—	—
S41425	—	0,05	12 – 15	4 – 7	1,5 – 2	0,5	0,02	0,005	0,5 – 1,0	0,06 – 0,12	Cu 0,3
S41426	—	0,03	11,5 – 13,5	4,5 – 6,5	1,5 – 3	0,5	0,02	0,005	0,5	—	Ti 0,01 – 0,5; V 0,5
S41427	—	0,03	11,5 – 13,5	4,5 – 6,0	1,5 – 2,5	0,50	0,02	0,005	1,0	—	Ti 0,01; V 0,01 – 0,50
S41429	—	0,1	10,5 – 14,0	2,0 – 3,0	0,4 – 0,8	1,0	0,03	0,03	0,75	0,03	b
S41500	—	0,05	11,5 – 14,0	3,5 – 5,5	0,5 – 1,0	0,6	0,03	0,03	0,5 – 1,0	—	—
S42000	—	0,15 min ^a	12 – 14	—	—	1	0,04	0,03	1	—	—
S42400	—	0,06	12,0 – 14,0	3,5 – 4,5	0,3 – 0,7	0,3 – 0,6	0,03	0,03	0,5 – 1,0	—	—
S42500	—	0,08 – 0,2	14 – 16	1 – 2	0,3 – 0,7	1	0,02	0,01	1	0,2	—
J91150	—	0,15	11,5 – 14	1	0,5	1,5	0,04	0,04	1	—	—
J91151	—	0,15	11,5 – 14	1	0,15 – 1	1	0,04	0,04	1	—	—
J91540	—	0,06	11,5 – 14	3,5 – 4,5	0,4 – 1	1	0,04	0,03	1	—	—
—	420 M	0,15 – 0,22	12 – 14	0,5	—	1	0,02	0,01	0,25 – 1	—	Cu 0,25
—	L80 13 Cr	0,15 – 0,22	12 – 14	0,5	—	—	0,02	0,01	0,25 – 1	—	Cu 0,25

II.4.2.1 - Aços Inoxidáveis Martensíticos 13%Cr

De acordo com Crolet e Bonis [32], a origem da utilização da coluna de produção em aço inoxidável 13%Cr está em campos produtores com apreciáveis quantidades de CO₂, mais frequentemente na ausência de H₂S. Em ambiente de poço de petróleo, uma falha por corrosão localizada em uma coluna de produção leva a um aumento de pressão do anular, diminuindo a segurança do poço.

O aço 13%Cr corresponde ao grau AISI 420 (C > 0,5%) em condição de temperado e revenido. Uma típica curva de revenimento para este grau é mostrado na Figura II.19.

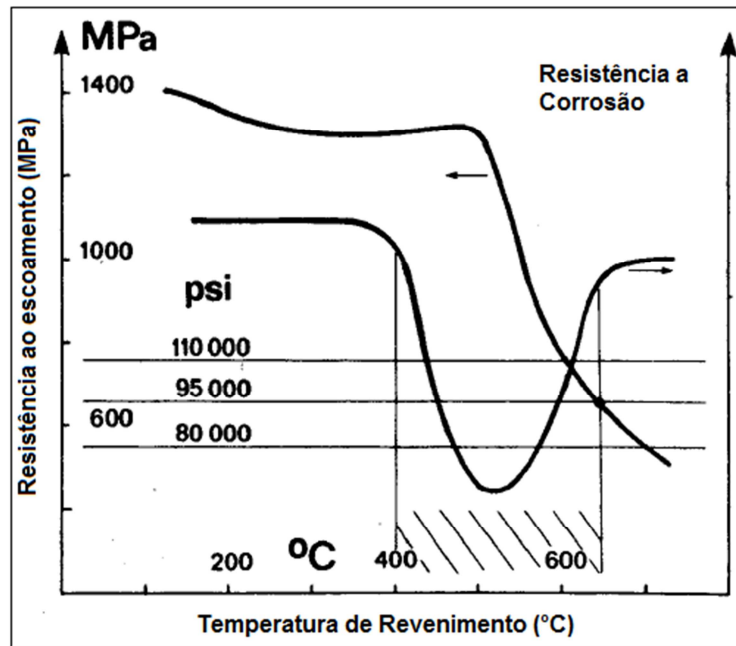


Figura II.19 – Faixa de revenimento do aço inoxidável martensítico 13%Cr [32].

Crolet e Bonis [32] determinaram a curva da Figura II.19 de pequenas amostras retiradas de tubos e novamente tratadas termicamente em laboratório em 980°C por 30min, resfriadas ao ar e revenidas isotermicamente por 2h em diferentes temperaturas.

De acordo com a Figura II.19, a zona hachurada representa a faixa de temperatura de revenimento que dever ser evitada. Mais precisamente, a precipitação de carbeto de cromo é rápida nesta região, levando tanto a queda da resistência ao escoamento quanto a forte depleção de cromo na vizinhança dos carbetos, resultando em suscetibilidade a todos os tipos de corrosão.

Chen [33] reportou que aço inoxidável martensítico 13%Cr grau L80 originou-se do aço inoxidável 420. Tem uma boa endurecibilidade e pode ser temperado ao ar. A têmpera ao ar com água ou óleo a partir da temperatura austenítica até a temperatura ambiente pode resultar em uma estrutura completamente martensítica, que pode ser então revenida de forma a se obter melhores propriedades mecânicas. A temperatura de revenimento vai influenciar diretamente na resistência à tração, tenacidade e resistência à corrosão. A Figura II.20 mostra a relação entre a temperatura de revenido com as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

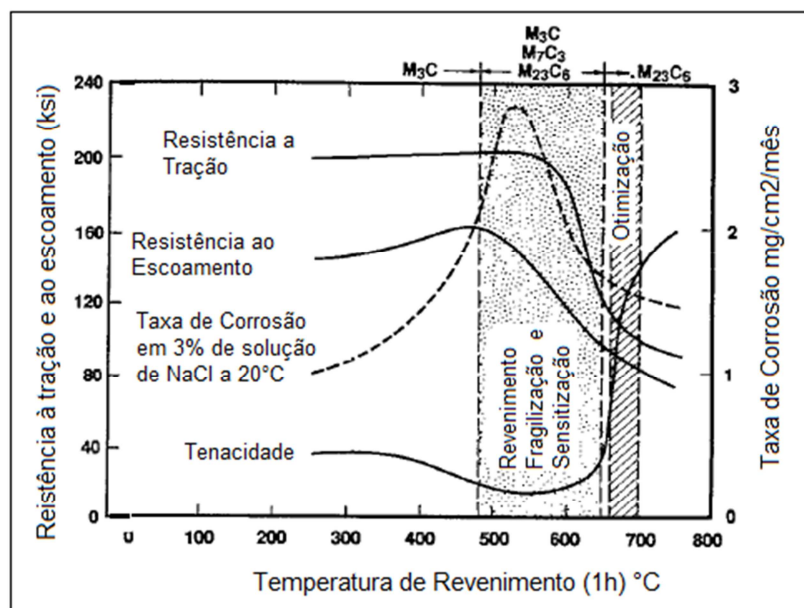


Figura II.20 – Efeito da temperatura de revenimento nas tensão de escoamento e na resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico 13%Cr temperado e revenido. Adaptado [33].

A temperatura de revenimento entre 482°C e 649°C diminui a resistência, tenacidade e resistência à corrosão, em uma solução de 3% de NaCl a 20°C, devido ser uma região de formação de precipitados de carbetos, principalmente o $M_{23}C_6$. Como indicou a Figura II.20, a faixa ótima para temperatura de revenimento neste meio é entre 660°C e 699°C, com limite de escoamento entre 80-95Ksi, resistência à tração entre 110-120Ksi, 40-95J de tenacidade ao impacto à temperatura ambiente, e taxa de corrosão entre 0,9 a 1 mpy (milésimo de polegada por ano), ou seja, 1,5 a 1,6 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{mês}$ em uma solução de 3% de NaCl, dureza de 22-23HRC. [33].

A Norma ISO15156 [23] somente reconhece a existência do aço inoxidável martensítico 13% Cr. As propriedades de tenacidade ao impacto são melhores na faixa entre 80 a 95Ksi para este material.

Embora o uso do aço inoxidável martensítico 13% Cr L-80 para ambientes com CO_2 e levemente acidulado com H_2S seja favorável, existem vários fatores que podem limitar o seu uso em campos de petróleo. Estes fatores deverão fazer parte do projeto de forma a garantir a integridade do aço 13% Cr nas condições de serviço, tanto para colunas de produção quanto para equipamentos de subsuperfície.

Apesar do aço inoxidável martensítico 13% Cr ter uma boa resistência em ambientes com CO_2 , é suscetível ao ataque localizado (pites) e à corrosão em altas temperaturas, e também é suscetível a corrosão sob tensão por sulfetos (SSC) em moderado a alto teor de H_2S .

Nos itens a seguir serão apresentados os fatores que influenciam à corrosão do aço 13%Cr.

II.4.2.1.1 - Efeito da Temperatura

Assim como na corrosão do aço carbono baixa liga, a temperatura também exerce uma forte influência na corrosão do aço 13%Cr.

Kimura *et al.*[34], mostrou o efeito da temperatura na taxa de corrosão do aço 13%Cr convencional conforme a Figura II.21. A taxa de corrosão aumenta com o aumento da temperatura. A taxa de corrosão do aço 13% Cr é maior que 0,01mm/ano.

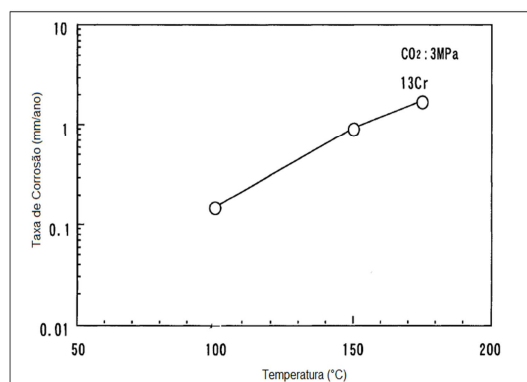


Figura II.21 – Efeito da temperatura na taxa de corrosão do Aço 13% Cr. Solução 20%NaCl com 3MPa de CO_2 . Adaptado [34].

II.4.2.1.2 - Efeito do pH

A Figura II.22 mostra o efeito do pH com a temperatura. A taxa de corrosão aumenta com a diminuição do valor do pH.

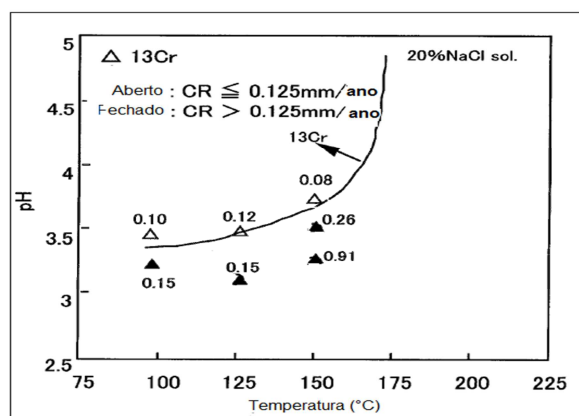


Figura II.22 – Efeito do pH na taxa de corrosão do Aço 13% Cr . Solução 20% NaCl. Adaptado [34].

II.4.2.1.3 - Efeito do H_2S

Estando o H_2S presente em pequenas quantidades, a suscetibilidade a corrosão sob tensão por sulfetos necessita ser considerada. De acordo com a Norma ISO15156 [23], o aço inoxidável martensítico 13%Cr grau L-80 para tubos e revestimentos tem um limite aceitável máximo de 1,5 psia de pressão parcial de H_2S em ambientes de produção de petróleo com uma água produzida de $pH > 3,5$.

A Figura II.23 mostra a influência da concentração de H_2S na taxa de corrosão do aço 13% Cr.

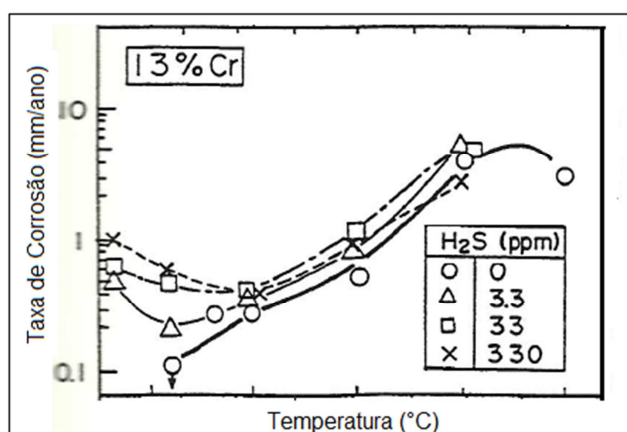


Figura II.23 –Efeito do H_2S e da temperatura na taxa de Corrosão do Aço Inoxidável 13%Cr. Condições de teste: 5% de NaCl, 3MPa $CO_2 + H_2S$ em 25°C, 96h de teste, velocidade de fluxo de 2,5 m/s em $25cm^3/cm^2$ [26].

Em ambiente de packer fluid, os aços inoxidáveis martensíticos também são suscetíveis a corrosão sob tensão em poços de petróleo com altas temperaturas (150°C),

dependendo da composição do fluido e também dos contaminantes como íons tiocianatos, oxidantes, gases ácidos e sais básicos tais como $Ca(HCO_3)_2$, $CaCO_3$ e $Ca(OH)_2$. [9].

McKennis *et al.*[9] informou que o íons tiocianato (SCN^-), assim como muitos íons contendo enxofre, podem induzir a pites ou gerar H_2S e formar trincas. Os oxidantes, tais como hipoclorito ou bromatos promovem trincas nos aços inoxidáveis martensíticos. O oxigênio dissolvido não é considerado como o maior agente de trincas geradas no anular, mas sequestrantes de oxigênio são recomendados. As espécies básicas tais como HCO_3^- e CO_3^{2-} produzem trincas nos aços inoxidáveis martensíticos em fluidos altamente concentrados nas quais as espécies $CaCO_3$ e $Ca(OH)_2$ podem precipitar.

Javora *et al.*[35] concluiu que os materiais resistentes a corrosão (CRAs) mostraram suscetibilidade a corrosão sob tensão em salmouras de $CaCl_2$ em altas temperaturas, mesmo comparando-os com materiais de mais baixa resistência e mais baixa liga. A substituição de $CaCl_2$ por $CaBr_2$ tende a reduzir o impacto da concentração de íons cloreto na suscetibilidade à corrosão sob tensão.

II.4.2.1.4 - Efeito da Salinidade

O aço inoxidável martensítico 13%Cr grau L80 tem uma baixa resistência a cloretos que podem penetrar na superfície do filme e induzir o ataque localizado. Este fenômeno também é dependente da temperatura e do pH [2].

O aço inoxidável martensítico 13%Cr é resistente em soluções contendo CO_2 - Cl^- em temperaturas abaixo de $150^\circ C$, como mostrado na Figura II. 24; nestas condições, a resistência a corrosão não é fortemente dependente da concentração de Cl^- (se for menor que 20%NaCl) ou se a pressão parcial de CO_2 for menor do que 3MPa (435psi) na temperatura ambiente.[36].

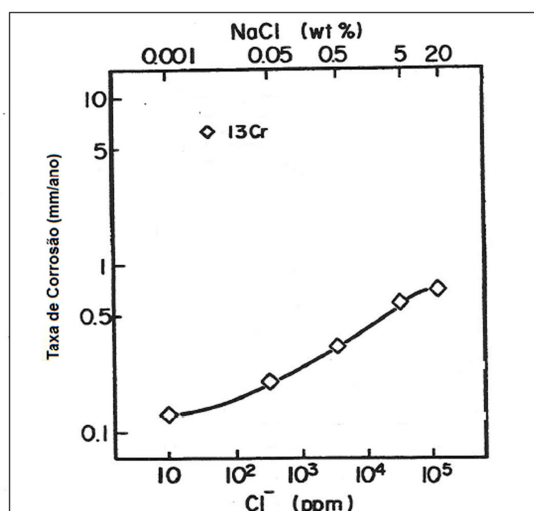


Figura II.24 –Efeito da concentração de íons cloretos (Cl^-) na taxa de corrosão do aço inoxidável martensítico 13% Cr em autoclave (NaCl, 3MPa CO_2 a 25°C, 96h, velocidade de fluxo de 2,5m/s).[36].

Marchebois *et al.*[37] estudou o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 13%Cr em soluções de NaCl de pH=3,5, sem H_2S , contendo 4g/L de acetato de sódio, comparando os parâmetros tais como potencial e corrente de corrosão, nas temperaturas de 24°C e 50°C. O valor de 3,5 para o pH foi alcançado para as concentrações de 1g/L e 100g/L de NaCl, com HCl.

A Figura II.25 mostra a evolução do potencial de corrosão E_{corr} (ECS) e a densidade de corrente de corrosão j (A/cm^2) do aço inoxidável martensítico 13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos.

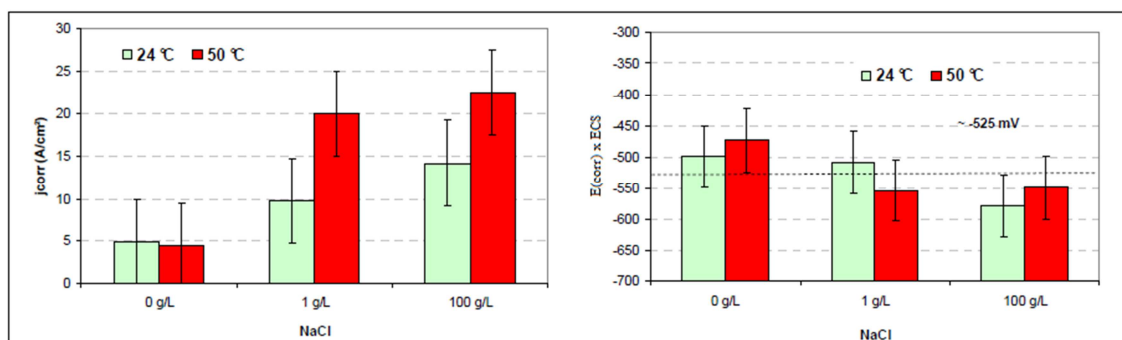
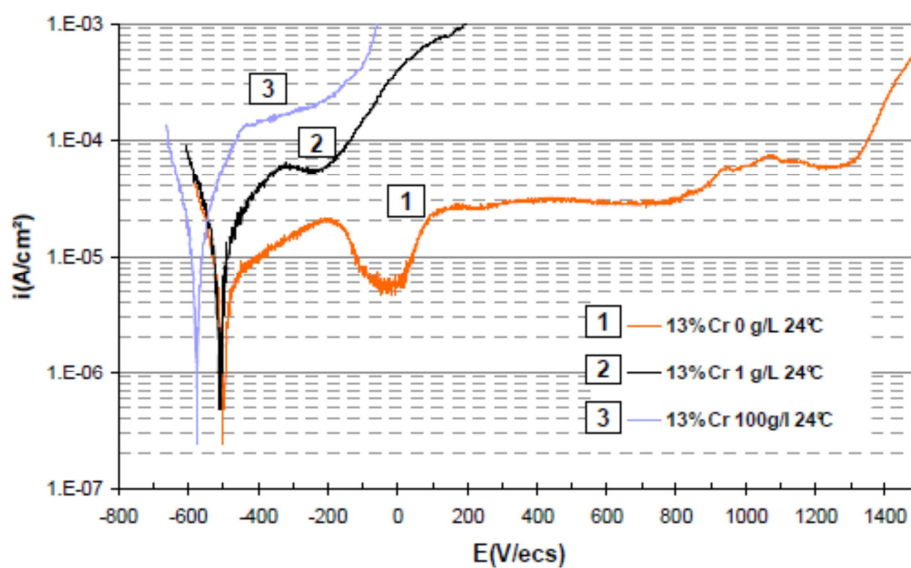


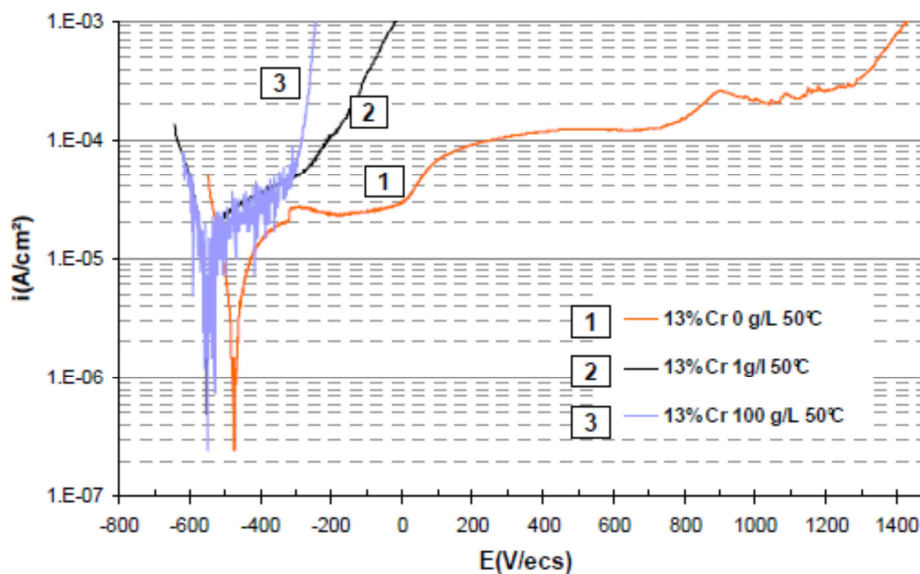
Figura II.25 – Densidade de corrente de corrosão j_{corr} (A/cm²) e potencial de corrosão E_{corr} (ECS) do aço inoxidável martensítico 13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos nas temperaturas de 24°C e 50°C, pH=3,5 [37].

A densidade de corrente de corrosão aumenta com a temperatura e com o teor de cloretos. O potencial de corrosão praticamente independe da temperatura e do teor de cloretos.

A Figura II.26 mostra as curvas de polarização do aço inoxidável martensítico 13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos nas temperaturas de 24°C e 50°C.



(a)



(b)

Figura II.26 –Curvas de polarização do aço inoxidável martensítico 13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos nas temperaturas de (a) 24°C e (b) 50°C. Taxa de varredura: 0,3mV/s, pH=3,5 [37].

As curvas plotadas na Figura II.26 mostraram que com o aumento da temperatura e do teor de cloretos, aumenta a suscetibilidade a pites para o aço 13%Cr.

Yang *et al.*[38] avaliou os diagramas E x pH para os sistemas Fe-Cr-Cl-H₂O a 25°C que podem contribuir para a identificação das regiões de corrosão, passividade e imunidade. A mistura do óxido FeCr₂O₄ é considerado como um possível constituinte de um filme passivo do aço inoxidável 13% Cr, como pode ser visto na Figura II.27.

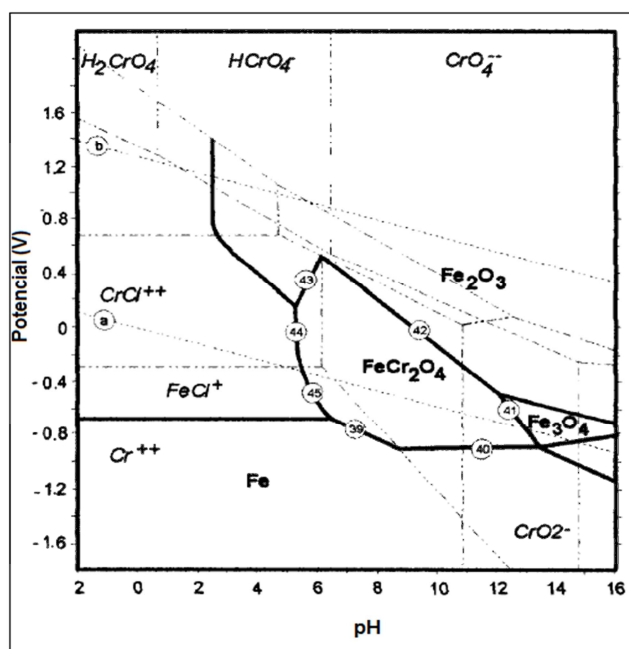


Figura II.27 – Curvas E x pH do sistema Fe-Cr-Cl-H₂O a 25°C. Referência: Eletrodo Padrão de Hidrogênio. [38].

Dentro da família dos aços inoxidáveis, o aço inoxidável 13%Cr tem uma limitada resistência ao pite em ambientes contendo cloretos.

A estabilidade do filme passivo no aço inoxidável 13%Cr em meios contendo CO₂ e alta concentração de NaCl torna-se menor em altas temperaturas, particularmente quando cloretos estão presentes no ambiente. [39].

Pfennig *et al.*[28] também publicou sobre o efeito do CO₂ na estabilidade de aços com 13% Cr em água salina, simulando uma condição de um aquífero (basicamente de composição: Ca²⁺=1760mg/L; = Cl⁻ =300mg/L; NaCl=1123g, entre outros sais, cátions e ânions em menores quantidades, com pH=8,8) avaliando o comportamento do aço nas fases vapor, intermediária e líquida.

O aço inoxidável martensítico 13%Cr, assim como o aço carbono baixa liga 1%Cr, também apresentou corrosão uniforme com as camadas internas e externas. Enquanto a camada externa consiste principalmente de siderita (FeCO₃), goetita (α - FeOOH) e akaganeita Fe₈O₈(OH)₈Cl, a camada interna é composta siderita, goetita e fase espinel. Os carbeto dentro da camada interna seguem a fórmula estequiométrica Me₂₃C₆ e são a maioria como carbeto de manganês. Pites também foram observados.

Com o aumento do tempo de exposição, a quantidade e o diâmetro dos pites aumentam.

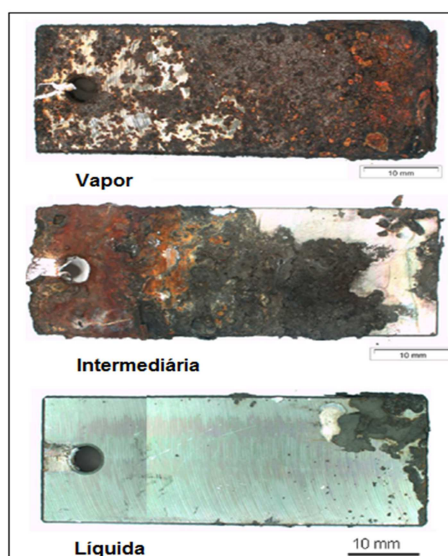


Figura II.28 – Efeito da Corrosão no aço 13%Cr exposto a 4000h a salmoura concentrada com CO_2 do aquífero, pressão ambiente, $T=60^\circ\text{C}$. [28].

A Figura II.28 mostra que a pressão parcial de CO_2 contribui para o aumento da taxa de corrosão nos aços inoxidáveis martensíticos 13% Cr. Nas fases intermediária e líquida, a taxa de corrosão foi de 0,1 a 0,4mm/ano até 4000h, e 0,08mm/ano após 8000h, enquanto que na fase vapor as taxas foram de 0,25mm/ano após 2000h e 0,3mm/ano após 8000h. [28].

II.4.2.2 - Aços Inoxidáveis Super Martensíticos S13%Cr

Os aços "13-5-2", assim classificados os aços inoxidáveis supermartensíticos segundo a norma ISO 13680 [40] têm sido desenvolvidos com maior resistência à corrosão sob tensão por sulfetos e mais alta tensão limite de escoamento, em comparação como os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr. O aço inoxidável supermartensítico S13%Cr contém nominalmente 13%Cr, 5,5% Ni e 2%Mo.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam um teor de carbono mais baixo que o aço inoxidável martensítico 13%Cr. O níquel na composição é o elemento de liga usado para produzir a microestrutura austenítica em elevadas temperaturas levando ao desenvolvimento da microestrutura martensítica. O molibdênio melhora a resistência à corrosão por cloretos.

Com relação a corrosão sob tensão por sulfetos, o aço inoxidável Super 13%Cr apresenta praticamente a mesma resistência a Corrosão sob tensão do aço 13%Cr, mas alguns trabalhos da literatura revelam uma melhor resistência do aço S13%Cr comparado ao aço 13%Cr, principalmente levando em conta específicos parâmetros de teste, bem como as composições químicas e propriedades mecânicas, que podem ser vistas na Tabela II.9.[37].

Tabela II.9 – Principais Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Martensíticos S13%Cr [37].

Aço Inoxidável Martensítico	PROPRIEDADES MECÂNICAS				
	Limite de Escoamento		Resistência a Tração		Redução de ÁREA
	(MPa)	(ksi)	(MPa)	(ksi)	(%)
super 13%Cr GRAU 95 ksi	750	108.8	869	126	23.4
super 13%Cr GRAU 110 ksi	852	123.6	934	135.5	22.3
13%Cr GRAU L80	651	94	814	117.9	24.5

Segundo Mingjie Ke *et al.*[41], os aços inoxidáveis S13%Cr apresentaram falhas de corrosão sob tensão após exposição em *packer fluid* de CaCl_2 sob condições de altas temperaturas, devido a presença de cloretos (método C NACE TM0177).

Ibrahim *et al.* [7] analisou o comportamento dos aços S13%Cr em fluidos de completção e relatou que a presença de oxigênio, CO_2 e H_2S em salmouras contendo CaCl_2 causaram trincas de corrosão sob tensão em elevadas temperaturas (140°C).

II.4.2.2.1 - Efeito da Salinidade

Downs e Olsen, [42] também analisaram o comportamento dos aços S13%Cr em salmouras usadas em fluidos de completção, e relataram que as salmouras de brometo de cálcio contaminadas com oxigênio ou CO_2 , ambas com ou sem adição de cloretos, cada uma das amostras usadas nos testes trincaram após um mês de exposição, na temperatura de 160°C, pelos ensaios de corrosão sob tensão, (método C NACE TM0177).

Marchebois *et al.*[37] estudou o comportamento eletroquímico do aço inoxidável S13%Cr em soluções de NaCl de pH=3,5, sem H_2S , comparando os parâmetros tais como potencial e corrente de corrosão, nas temperaturas de 24°C e 50°C.

A Figura II.29 mostra a evolução do potencial de corrosão E_{corr} (ECS) e a densidade de corrente de corrosão j (A/cm^2) do aço inoxidável martensítico S13%Cr em soluções de NaCl contendo 1g/L, 10g/L e 100g/L de cloretos.

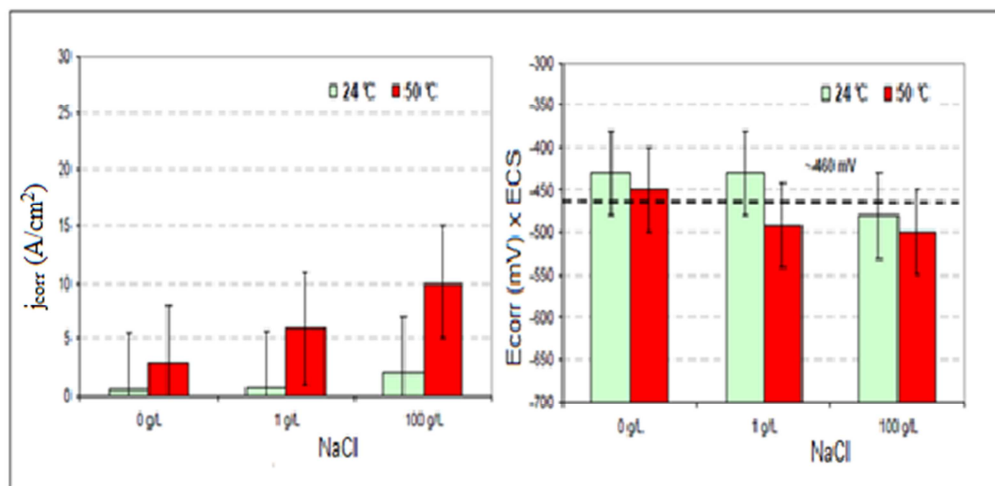
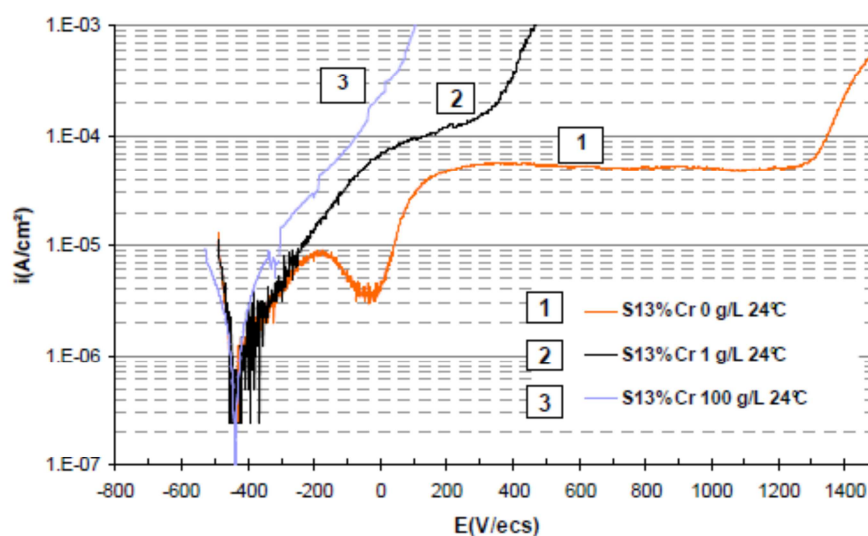
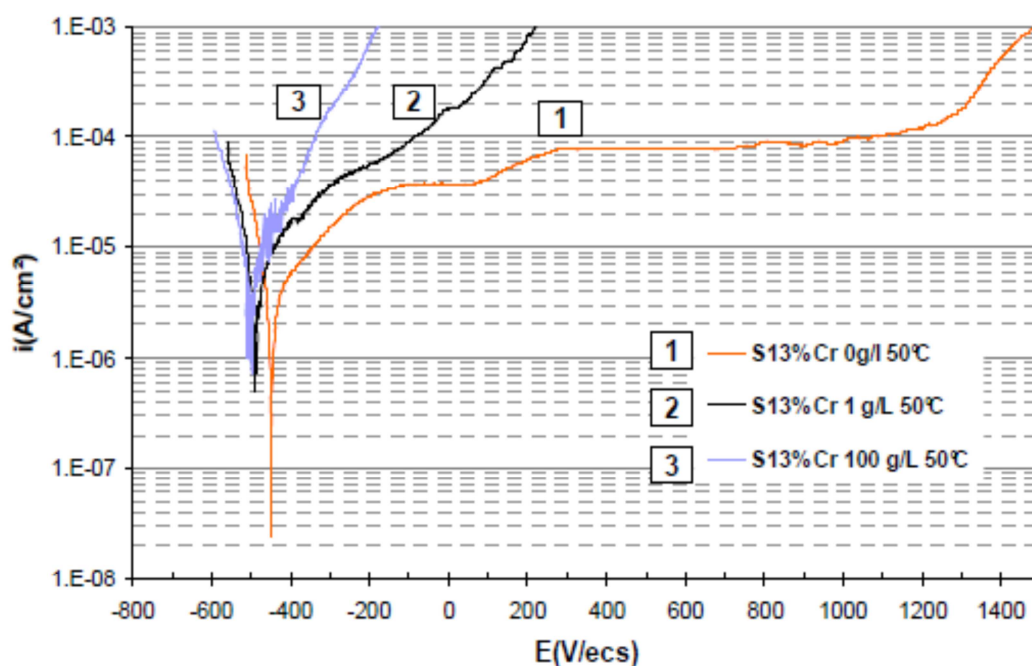


Figura II.29 – Densidade de corrente de corrosão j_{corr} (A/cm^2) e potencial de corrosão E_{corr} (ECS) do aço inoxidável martensítico S13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos nas temperaturas de 24°C e 50°C. pH=3,5 [37].

A Figura II.30 mostra as curvas de polarização do aço inoxidável martensítico Super 13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos nas temperaturas de 24°C e 50°C, todas com pH =3,5, com a adição de 4 g/L de acetato de sódio sendo que para as concentrações de 1g/L e 100g/L de NaCl, o pH foi atingido por adição de HCl.



(a)



(b)

Figura II.30 – Curvas de polarização do aço inoxidável martensítico S13%Cr em soluções de NaCl contendo 0g/L, 1g/L e 100g/L de cloretos nas temperaturas de (a) 24°C e (b) 50°C, pH=3,5[37].

O aço inoxidável martensítico S13%Cr apresenta uma superfície metálica menos ativa que o aço 13%Cr no potencial de corrosão, e a taxa de corrosão do aço S13%Cr é menor que a do aço 13%Cr a 24°C e a 50°C. Além disso, aumentando o teor de cloretos e a temperatura, a suscetibilidade ao processo de pites é maior, e o aço inoxidável S13%Cr é menos suscetível a pites nas condições propostas por Marchebois *et al.*[37] em soluções de NaCl isentas de H₂S.

Assim como ocorre nos aços carbono baixa liga e aço inoxidável martensítico 13%Cr, o aumento da pressão parcial de CO₂ diminui o pH do meio, o que faz aumentar as taxas de corrosão também para os aços inoxidáveis S13% Cr.

A temperatura também é um fator que contribui para o aumento das taxas de corrosão.

De acordo com Davis e Scott [43], os aços inoxidáveis supermartensíticos com baixo teor de carbono podem ser propícios a corrosão por frestas. Aumentando a salinidade e o nível de oxigênio podem produzir severa corrosão por frestas.

Inicialmente, aumentando a temperatura acelera a corrosão por frestas, mas o pite inicia uma vez que seja atingida a temperatura crítica de pites. Testes em autoclaves em ambientes com baixo CO₂, temperaturas até 120°C, e muito alta salinidade > 200 g/L, mostraram que o S13%Cr pode ser usado até uma salinidade de 300 g/L em temperaturas entre 100°C a 120°C, mas não estão imunes a corrosão localizada.

II.5 - TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO DA CORROSÃO

II.5.1 - Ensaio de Perda de Massa

O ensaio de perda de massa consiste na pesagem de um metal antes e após a sua exposição ao meio corrosivo, durante um período de tempo, válida para cálculos da taxa de corrosão, se esta for uniforme. A proporção da área da superfície com o peso do corpo de prova deve ser tão maior quanto possível, para facilitar a detecção de pequenas perdas de massa. Isto permite um menor período de exposição entre as aferições de peso.

Em laboratório, o volume da solução de teste deve ser grande o suficiente para evitar uma variação significativa na corrosividade da solução. Um volume mínimo adequado pode ser obtido, inicialmente, com a relação volume/área > 20mL/cm². Para os aços inoxidáveis, o dobro da relação é mais adequado.[44].

Ao concluir a etapa de determinação das dimensões da amostra e tempo de teste, deve ser feita uma limpeza da superfície dos metais a serem testados, e todas as amostras deverão possuir o mesmo acabamento superficial, geralmente conseguido com limpeza mecânica através do jateamento. No procedimento de limpeza química, consta a utilização de desengraxantes, solventes como a água ou solventes orgânicos, tais como acetona e metanol, bem como misturas de solventes em geral. A limpeza dos corpos de prova é descrita na norma ASTM G 31 [45].

A duração dos testes dependerá do metal e do meio estudado. Deve-se tomar cuidado, principalmente nos casos em que há formação de filmes passivos nos quais,

inicialmente, as taxas de corrosão são altas e com o tempo tendem a diminuir significativamente.[44].

De acordo com a norma ASTM G 31 [45], durante a montagem do teste de perda de massa devem ser considerados o volume da solução e a limpeza da mesma após o ensaio. A limpeza dos corpos de prova ao término do tempo de imersão deve ser realizada, visando-se retirar produtos de corrosão aderidos à superfície. Esta limpeza pode ser dividida em três categorias: mecânica, química e eletrolítica.

Os procedimentos mais usuais para a limpeza mecânica consistem em se escovar a superfície com pasta abrasiva suave em água corrente, seguida de uma imersão em um banho de ultrassom. Os produtos de corrosão mais incrustados são dissolvidos pela limpeza química em solução apropriada. Os procedimentos de limpeza devem ser feitos também em uma amostra de controle, para se minimizar erros decorrentes das perdas de massa do metal não corroído e eventuais oxidações entre o processo de preparação e montagem do teste [44].

A taxa de corrosão pode ser calculada pela equação abaixo [45]:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{\text{Perda de peso (g)} \times \text{Constate}}{\text{Área (cm}^2\text{)} \times \text{Tempo(h)} \times \text{densidade do metal(g/cm}^3\text{)}} \quad (\text{XXXVII})$$

A Tabela II.10 descreve os valores das constantes de acordo com a unidade de taxa de corrosão utilizada na análise.

Tabela II.10: Valores da constante em relação à unidade da taxa de corrosão. [46].

Taxa de Corrosão_ Unidades Utilizadas	Valor da Constante
Milésimo de polegada por ano	$3,45 \times 10^6$
Polegadas por ano	$3,45 \times 10^3$
Polegadas por mês	$3,45 \times 10^2$
Milímetros por ano	$8,76 \times 10^4$
Micrômetros por ano	$8,76 \times 10^7$
Picômetros por segundo	$2,78 \times 10^6$

Após o ensaio, os resultados devem ser analisados após a limpeza dos corpos de prova, e a precisão da pesagem deverá ser mantida conforme a pesagem inicial.

Deve-se também observar se houve a presença de pites, sua forma e distribuição.

É importante salientar que, para o cálculo da taxa de corrosão por perda de massa, algumas premissas são assumidas. A corrosão é suposta uniforme e que não houve ataque interno do metal. [44].

II.5.2 - Curvas de Polarização

A polarização consiste na modificação do potencial de um eletrodo devido a variação de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito da polarização, as correntes entre anodos e catodos seriam muito mais elevadas, aumentando muito a velocidade do processo corrosivo.

A polarização pode ser por concentração, ativação ou ôhmica. A polarização por concentração ocorre frequentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento. O efeito da polarização resulta do aumento da concentração de íons do metal em torno da área anódica (diminuindo o seu potencial) e da diminuição de íons H^+ em torno da área catódica.

A polarização por ativação ocorre devido à sobrevoltagem de gases em torno dos eletrodos, e a polarização ôhmica ocorre devido à precipitação de compostos que se tornam solúveis com a elevação do pH em torno das áreas catódicas.[47].

As causas da polarização são as mais diversas [1]:

- Pela presença de meio oxidante;
- Pela diferença de concentração iônica;
- Pela diferença de temperatura;
- Pela diferença de aeração;
- Por uma fonte externa, etc.

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a intensidade e a morfologia dos processos que ocorrem na interface metal solução. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos ou catódicos.

O ensaio pode ser conduzido com potenciais de eletrodo controlados, medindo os valores de corrente em função do potencial aplicado, ou então a corrente de eletrólise controlada, medindo os valores de potencial em relação a corrente.

O corpo de prova de trabalho é ensaiado em uma célula de polarização. Uma montagem clássica da célula de polarização é a chamada célula de três eletrodos, que consiste em um eletrodo de trabalho (material a ser ensaiado), um eletrodo de referência e um contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar (geralmente de platina). [1].

De acordo com Wolynech [48], a polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato, permite o levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

O circuito de um potenciostato pode ser representado conforme a Figura II.35.

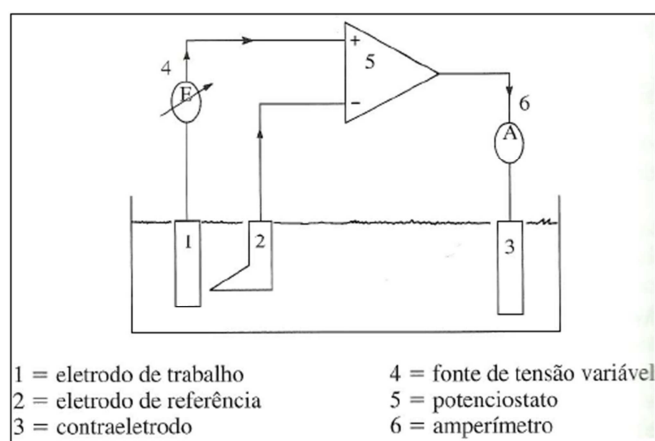


Figura II.35 – Esquema do sistema de medições da polarização com o potenciostato, onde o triângulo representa um amplificador operacional.[1].

Esse circuito tem as seguintes propriedades:

- Resistência de entrada infinita;
- Resistência de saída nula;
- Tendência a igualar os potenciais entre as entradas (+) e (-).

Para se medir o potencial do eletrodo de trabalho (1), medido pelo eletrodo de referência (2), em um determinado valor de potencial (E) constante, conecta-se o potenciostato de acordo com a Figura II.35, e ajusta-se a fonte de tensão variável (4) de modo que seu potencial adquira o valor E desejado. Imediatamente a partir de (5) começará a circular pelo eletrodo (3) em direção a (1) uma corrente, que aumentará até

que não haja mais diferença entre (+) e (-) em (5). Se o eletrodo (1) sofrer alguma variação de potencial, a diferença em relação ao potencial fixado em (4) será detectada por (5), que fará circular uma corrente entre o contra-eletrodo (3) e o eletrodo de trabalho (1). Com o amperímetro (6) pode-se medir a corrente necessária para manter o potencial constante e sua variação com o tempo.

Se o potencial aplicado for igual ao potencial de corrosão E_{corr} , nenhuma corrente será detectada, pois, neste potencial a corrente anódica i_a será totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Entretanto num potencial E_a maior que E_{corr} , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença [48]:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (\text{XXXVIII})$$

Considerando um potencial E_c menor que E_{corr} , i_c supera em magnitude o valor de i_a e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad (\text{XXXIX})$$

As curvas de polarização experimentais podem constituir-se numa importante técnica para investigação de processos corrosivos. Além disso, podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como taxas de corrosão, declives de Tafel, e outros.

A medição do potencial é feita na interface metal-solução, procurando-se eliminar toda a possível contribuição ôhmica da solução.

III -MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.

III.1.1 - *Materiais*

Os materiais analisados neste trabalho foram o aço carbono baixa liga 1%Cr, aço inoxidável martensítico 13%Cr e aço inoxidável supermartensítico S13%Cr, provenientes de amostras de tubos de produção de óleo e gás. Estes aços foram utilizados para confecção dos eletrodos de trabalho dos ensaios eletroquímicos, e cupons de prova dos ensaios de perda de massa.

Os eletrodos de trabalho (ET), utilizados nos experimentos eletroquímicos, foram usinados de forma a se obter superfícies retangulares e em seguida embutidos em resina, conforme Figura III.1. Em uma das faces da amostra, o contato elétrico foi feito por um arame de aço carbono.



Figura III.1: Montagem dos Eletrodos de Trabalho de Aços Martensíticos

Os eletrodos de trabalho receberam acabamento até a lixa de granulometria #600, antes dos ensaios, e o resultado está mostrado na Figura III.2.



Figura III.2: Eletrodo de Trabalho após conclusão da Montagem.

Os eletrodos de referência (ER) utilizados foram de calomelano saturado, conforme mostra a Figura III.33.

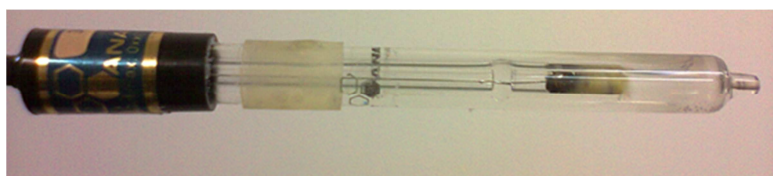


Figura III.3: Eletrodo de referência para ensaios eletroquímicos (Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS))

Os contra-eletrodos (CE) utilizados foram de platina, conforme mostra a Figura III.34.

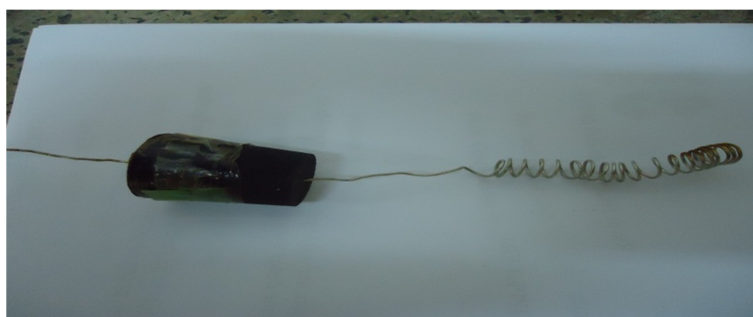


Figura III.4: Contra Eletrodo de platina para os ensaios eletroquímicos.

III.1.2 - Equipamentos utilizados nos ensaios

III.1.2.1 –Caracterização Química e Metalográfica

- ✓ Difratorômetro de Raios-X D8 Discover da empresa Bruker AXS
- ✓ Espectômetro de Emissão Ótica;
- ✓ Microscópio Ótico Metalográfico modelo Zeiss Axio Scope com câmara digital modelo Zeiss Axio Cam
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Zeiss EVO MA 25.

III.1.2.2 –Determinação do Ponto de Ebulição do Fluido

- ✓ Chapa Metálica Aquecedora;
- ✓ Termopar modelo Fisatom

III.1.2.3 –Determinação da Condutividade Elétrica do Fluido

- ✓ Medidor de Condutividade Modelo 605 da Amber Science Inc.

III.1.2.4 –Polarização

- ✓ Potenciostato / Galvanostato Autolab 302-N;
- ✓ Medidor de pH digital portátil Quimis com resolução de 0,01 unidades;
- ✓ Balança analítica Sartorius Js-220 (Resolução de 0,0001 g).
- ✓ Termopar modelo Fisatom
- ✓ Medidor de Oxigênio Dissolvido Modelo YSI 58
- ✓ Lupa de observação metalográfica modelo Olympus com uma câmara fotográfica modelo Nikon acoplada.

III.1.2.5 –Perda de Massa

- ✓ Autoclave de Alloy C-276, capacidade de 2L, e autoclave de vidro, capacidade de 1L.
- ✓ Medidor de oxigênio modelo Metler Toledo O₂ 4100 ppb
- ✓ Balança analítica Sartorius Js-220 (Resolução de 0,0001 g).

III.2 - METODOLOGIA

III.2.1 - Solução teste – Fluido de Completação 9,4 ppg

A solução utilizada nos ensaios eletroquímicos e de perda de massa foi preparada conforme a composição descrita na Tabela III.1.

A Figura III.5 mostra o aspecto do fluido de completção de poços, sem inibidor de corrosão, logo após preparado.

Tabela III.1 – Composição Química do Fluido de Completação – *Packer Fluid* 9,4 ppg sem inibidor de corrosão.

Composição Química do Fluido de Completação Camai 9,4 lb/gal = 1,13 g/cm ³	
Componentes	Concentração
Cloreto de Sódio	194,4 g/L
Sequestrante de Oxigênio - Bissulfito de Sódio	0,045%v/v
Bactericida - Glutaraldeído	0,053%v/v
Preventor de Emulsão	0,20%v/v
Solução de Soda Cáustica	Para ajustar pH entre 8 e 9

O *packer fluid* com a composição apresentada na Tabela III.1 tem uma salinidade total de 194.400 mg/L de NaCl e um teor de cloretos total de 117.818 mg/L.

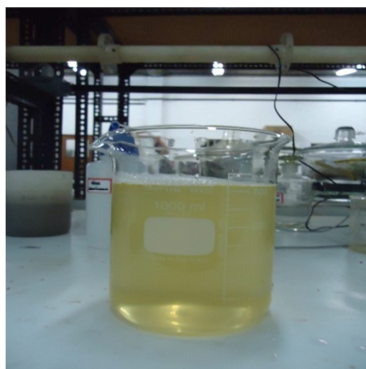


Figura III.5: Fluido de Completação Salino.

Com o intuito de se obter a máxima temperatura em que o ensaio de corrosão poderia ser realizado com o fluido de completação, foi determinado o seu ponto de ebulição utilizando uma chapa metálica aquecedora e um termopar, conforme ilustrado na Figura III. 6. Fluido mais claro devido ao tempo de armazenamento.



Figura III.6: Ensaio de Ponto de Ebulição do Fluido de Completação.

O condutivímetro foi utilizado para fazer a leitura da condutividade iônica do fluido de completação.

III.2.2 - *Métodos Experimentais*

Todos os aços martensíticos foram submetidos aos ensaios de polarização no potenciostato modelo Autolab 302N, Figura III.7, imersos em fluido de completação 9,4ppg ($1,13\text{g/cm}^3$), nas temperaturas ambiente e de 60°C , com e sem saturação de CO_2 comercial, ou seja, com O_2 na mistura.

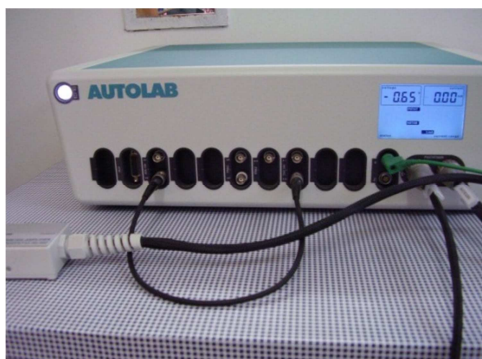


Figura III.7: Potenciostato utilizado nos Ensaios de Polarização.

Para os ensaios de perda de massa, os corpos de prova dos aços martensíticos foram imersos em fluido de completação durante 14 dias para os aços 1%Cr e 15 dias para o aço 13%Cr e 34 dias para os aços 1%Cr e S13%Cr, em autoclave, com pressurização contínua de CO₂ na temperatura de 60°C e com monitoramento do teor de oxigênio durante todo o ensaio.

III.2.2.1 - Curvas de Polarização Anódica e Curvas Redox

As curvas de polarização anódica foram feitas no esquema convencional de três eletrodos, sendo o Eletrodo de Calomelano Saturado o eletrodo de referência, a Platina o contra-eletrodo e os aços martensíticos os eletrodos de trabalho. Estes últimos receberam acabamento até a lixa de granulometria #600. Uma ponte salina foi utilizada para se preservar o eletrodo de referência contra eventuais contaminações pelo meio a ser testado. Para as curvas redox, o esquema anteriormente citado foi mantido, exceto pela utilização da platina como eletrodo de trabalho neste último. A taxa de varredura foi de 0,3mV/s para as curvas de polarização anódica e 1mV/s para as curvas redox.

Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente, e em 60°C na solução salina de fluido de completação, saturada e não saturada com CO₂. Os ensaios iniciaram após estabilização do potencial de corrosão do eletrodo de trabalho, cujo tempo de imersão foi de uma hora para todos os aços martensíticos. Seguem as condições dos ensaios realizados:

- Condição I - Sem CO₂, Temperatura ambiente, com O₂ > 0,120 mg/L, sem borbulhar N₂, pH entre 8 e 9.

Os aços martensíticos foram deixados por 1h de imersão em fluido de completação e em seguida iniciou-se a polarização. Não houve medição do teor de oxigênio, e as células não estavam vedadas em todas as aberturas. Uma montagem deste experimento encontra-se na Figura III. 8.

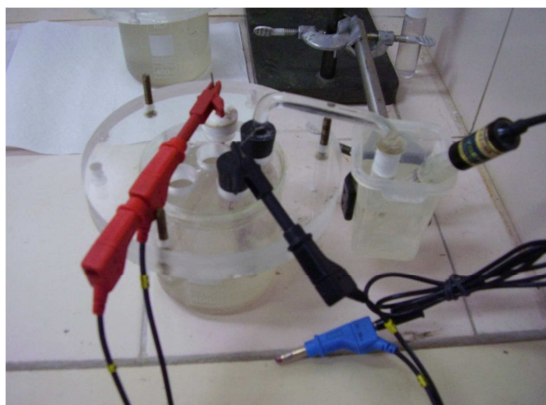


Figura III.8: Esquema de montagem dos ensaios de polarização anódica em temperatura ambiente.

- Condição II - Sem CO_2 , Temperatura ambiente, com $\text{O}_2 < 0,120 \text{ mg/L}$, borbulhando N_2 , pH entre 8 e 9.

Foi borbulhado N_2 no fluido de completação, com célula fechada monitorando-se o teor de oxigênio. Quando o nível de oxigênio foi de $0,16 \text{ mg/L}$, inseriu-se o eletrodo de trabalho dentro da célula para estabilização por 1h de imersão, atingindo cerca de $0,09 \text{ mg/L}$ de O_2 . A partir daí, iniciou-se a polarização, com contínua injeção de N_2 e monitorou-se o teor de oxigênio durante todo o ensaio. Um esquema desta montagem está mostrado na Figura III. 9.

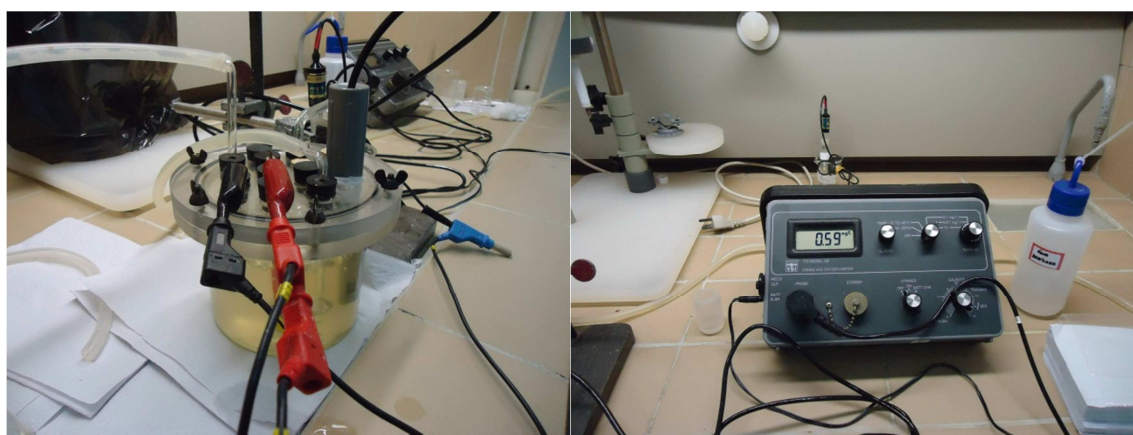


Figura III.9: Esquema de montagem dos ensaios de polarização anódica em temperatura ambiente, com monitoramento do teor de oxigênio.

- Condição III - Sem CO₂, Temperatura 60°C, com O₂ < 0,120mg/L, borbulhando N₂, pH entre 8 e 9.

Foi borbulhado N₂ no fluido de completação, com célula fechada e monitorou-se o teor de oxigênio. Quando o nível de oxigênio foi de 0,16mg/L, inseriu-se o eletrodo de trabalho para estabilização por 1h de imersão dentro da célula, atingindo cerca de 0,09mg/L de O₂, na temperatura de 60°C. A partir daí, iniciou-se a polarização, com contínua injeção de N₂ e monitorou-se o teor de oxigênio durante todo o ensaio. Este experimento foi montado conforme a Figura III.10.

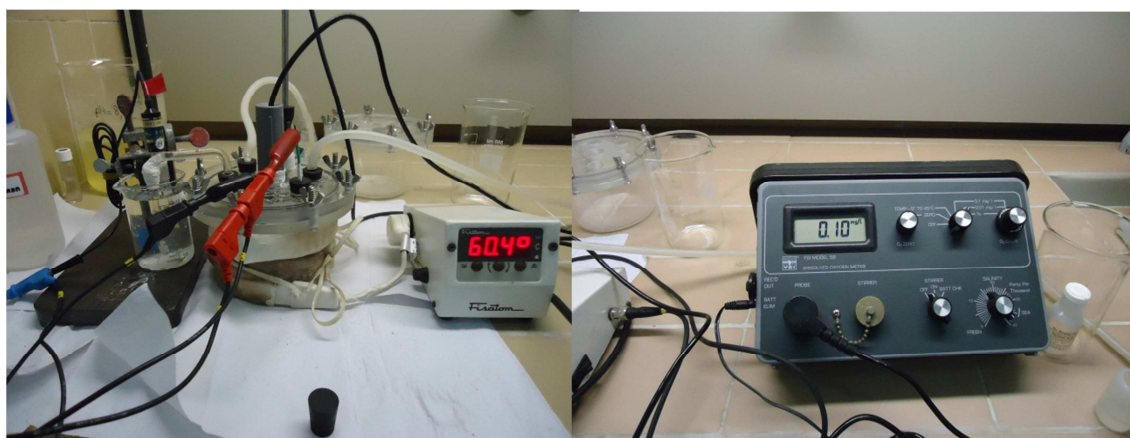


Figura III.10: Esquema de montagem dos ensaios de polarização em temperatura 60°C, com monitoramento do teor de oxigênio.

- Condição IV – Com CO₂, Temperatura ambiente, com O₂ >0,360 mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

Os aços martensíticos foram deixados por 1h de imersão em fluido de completação, com contínua injeção de CO₂, e em seguida iniciou-se a polarização. Não houve medição do teor de oxigênio e as células não estavam vedadas em todas as aberturas. A montagem deste experimento encontra-se na Figura III. 11.

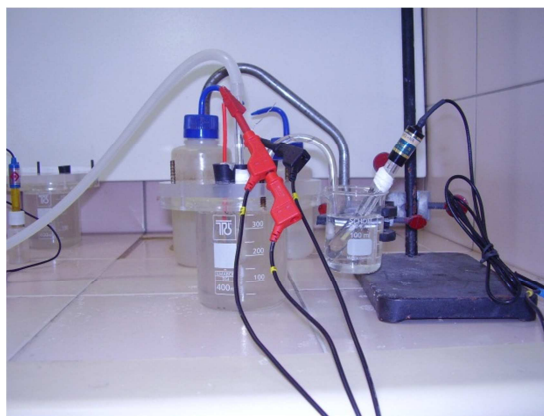


Figura III.11: Esquema de montagem dos ensaios de polarização anódica em temperatura ambiente, com contínua injeção de CO_2 , sem medição de O_2 .

- Condição V – Com CO_2 , Temperatura ambiente, com $\text{O}_2 < 0,360\text{mg/L}$, pH entre 3,5 e 5,5.

Foi borbulhado CO_2 no fluido de completação, com célula fechada e monitorou-se o teor de oxigênio. Quando o nível de oxigênio foi de $0,36\text{mg/L}$ de O_2 ou menor, inseriu-se o eletrodo de trabalho para estabilização por 1h de imersão dentro da célula. A partir daí, iniciou-se a polarização, com contínua injeção de CO_2 e monitorando o teor de oxigênio durante todo o ensaio. Todas as curvas de polarização foram iniciadas abaixo de $0,30\text{mg/L}$ O_2 , pois o CO_2 foi comercial, ou seja, mistura de CO_2 com O_2 .

- Condição VI – Com CO_2 , Temperatura 60°C , com $\text{O}_2 < 0,360\text{mg/L}$, pH entre 3,5 e 5,5.

Foi borbulhado CO_2 no fluido de completação, com célula fechada e monitorou-se o teor de oxigênio. Quando o nível de oxigênio foi de $0,36\text{mg/L}$ ou menor, foi colocado o eletrodo de trabalho para estabilização por 1h de imersão, na temperatura de 60°C . A partir daí, iniciou-se a polarização, mantendo a contínua injeção de CO_2 e monitorou-se o teor de oxigênio durante todo o ensaio. Todas as curvas de polarização foram iniciadas abaixo de $0,30\text{mg/L}$ O_2 , pois o CO_2 foi comercial, ou seja, mistura de CO_2 com O_2 .

Após as polarizações, as amostras foram observadas em um microscópio de observação metalográfica modelo Olympus com uma câmera fotográfica modelo Nikon acoplada, mostrado na Figura III.12.



Figura III.12: Lupa de observação metalográfica modelo Olympus com uma câmera fotográfica modelo Nikon acoplada.

III.2.2.2 - Ensaios de Perda de Massa

Os ensaios de perda massa foram feitos em autoclave, segundo procedimento baseado na norma ASTM G 31 [45]. Etapas realizadas:

- a) Os corpos-de-prova foram previamente cortados nas dimensões de 20mm x 10mm x 5mm, com orifício de 3mm de diâmetro, jateados e lixados até granulometria #600;
- b) Após lixamento todos os corpos de prova dos aços martensíticos foram pesados utilizando uma balança analítica digital;
- c) Após a pesagem, os corpos de prova foram montados em um suporte de teflon, conforme Figura III.13. Foram 4 cps para o aço 1%Cr, e 3 cps para os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr e S13%Cr.

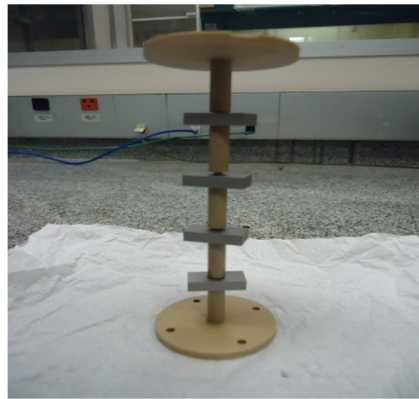


Figura III.13: Esquema de montagem dos cps para ensaios de perda de massa.

d) Em seguida foi montada a célula com o fluido de completação, conforme Figura III.14. Depois o volume foi transferido para a autoclave de liga C-276. O pH inicial do fluido foi de 8,66, e o volume de fluido para o teste com o 1%Cr foi de 1750 mL (239mL/cm²). Para os ensaios com 13% Cr e S13%Cr, o volume da célula foi de 850 mL (116mL/cm²), conforme a capacidade do reservatório de cada autoclave utilizada na condução dos ensaios;



Figura III.14: Esquema de montagem da célula com o fluido de completação para ensaios de perda de massa.

e) A autoclave foi fechada e a seguir foi realizado um teste de vedação com 200psi de N₂ para verificar a possível ocorrência de vazamentos. Após meia hora de teste não foi verificado vazamento;

f) Realizou-se a desaeração seguindo as seguintes etapas:

- linha de condução do gás à autoclave;
- Vaso da autoclave;
- linha de transferência de solução de teste;
- reservatório com solução de ensaio;

g) Transferiu-se a solução de teste à autoclave;

h) A solução foi aquecida a temperatura de ensaio (60°C);

i) A seguir a autoclave foi pressurizada com 100 psi de CO₂ para os aços martensíticos 1%Cr, e 50 psi de CO₂ para os aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr, S13%Cr e também para os aços 1%Cr ensaiados na mesma autoclave com os aços S13%Cr, com monitoramento do teor de oxigênio durante todo o ensaio, utilizando o medidor de oxigênio modelo Metler Toledo, Figura III.15.



Figura III.15: Medidor de oxigênio modelo Metler Toledo, com precisão da ordem de ppb.

A montagem final dos ensaios está mostrada na Figura III.16, para os cps dos aços 1%Cr, e na Figura III.17, para os cps dos aços inoxidáveis 13%Cr e S13%Cr.

j) Retirou-se alíquotas de fluido de completação para determinar o valor de Ferro da amostra de 1%Cr após 7 dias e 14 dias de ensaio, e do aço 13%Cr após 15 dias de

ensaio. No caso do aço S13%Cr e do aço 1%Cr ensaiados na mesma célula, a alíquota foi retirada após 34 dias de ensaio.

k) Após o período de teste de 14 dias para os cps do aço 1%Cr, 15 dias para os cps do aço 13%Cr e 34 dias para os cps do aço S13%Cr, desligou-se o aquecimento;



Figura III.16: Autoclave de liga C-276. Condições do ensaio: estática, com 100 psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$ e < 10 ppb de oxigênio.



Figura III.17: Autoclave de vidro. Condições do ensaio: estática, com 50 psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$ e < 10 ppb de oxigênio.

l) Procedeu-se então a despressurização das autoclaves;

m) Ao final dos ensaios, 2 cps de cada um dos aços martensíticos foram submetidos a limpeza química, conforme descrição abaixo:

- Para os aços 1%Cr:

- Os cps foram limpos com uma pasta comum rosa cristal;
- Em seguida, foram imersos, um a um, em uma solução Clarke (ácido clorídrico + cloreto estanhoso + trióxido de antimônio) durante 20 segundos;
- Depois, imersos em água e em acetona.

- Para os aços 13%Cr e Super 13%Cr:

- Os cps foram limpos com uma pasta comum rosa cristal;
- Em seguida, foram imersos, um a um, em uma solução de ácido nítrico a 10% aquecida a 60°C durante 20 segundos;
- Depois, imersos em água e em acetona.

n) Após a limpeza química, os cps foram pesados para se obter a massa final para o cálculo da perda de massa, conforme a equação (XXXVII). Também foram encaminhados para o Microscópio Ótico Metalográfico modelo Zeiss Axio Scope com câmara digital modelo Axio Cam, para avaliar a superfície dos corpos-de-prova após os ensaios. As mesmas foram analisadas em microscópio ótico de reflexão com aumento variando entre 5x a 200x;

O objetivo da análise foi a verificação da presença de pites de corrosão nas superfícies das mesmas.

Assim, as amostras foram submetidas a preparação metalográfica, conforme o seguinte roteiro:

1. Registro visual macroscópico da superfície antes da preparação;
2. Lixamento da superfície na sequência de lixas d'água nas granulometrias de 220 a 1500;
3. Limpeza da superfície com água e álcool isopropílico;
4. Polimento da superfície com pasta de diamante em panos para 1 e 3 microns;

5. Limpeza da superfície com água e álcool isopropílico;
6. Secagem da amostra.

Para observação da presença de pites, não foi necessário efetuar-se qualquer tipo de ataque nas superfícies metálicas metalograficamente preparadas.

OBS: Os demais cps (2 cps do aço 1%Cr , 1cp do aço 13% Cr e 1cp do aço S13% Cr) foram submetidos a análise de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Para todas as análises de Difração de Raios-X, utilizou-se um Difrator de Raios-X **D8 Discover** da empresa **Bruker AXS**, Figura III.20. A radiação utilizada foi a de Cobalto, com comprimento de onda de 1,78 Å. A radiação de cobalto foi escolhida devido ao tipo de amostra a ser estudada. Sendo a maioria das amostras compostas por ligas ferrosas, a radiação de cobalto impedia que ocorresse o fenômeno de fluorescência do ferro contido na liga, tornando assim o espectro mais limpo e definido para as fases em questão. Para detecção dos raios difratados, foi utilizado um detector do tipo PSD (*Point Scanning Detector*), com filtro para supressão de radiação secundária do tipo K_{β} (kappa beta), o que aumenta ainda mais a definição dos picos de difração obtidos.

Para análise das fases encontradas, foi utilizado o banco de dados de cristalografia *PDF Maint* baseado nos dados do *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

Para a difração, não foi necessário qualquer preparo metalográfico, o que poderia eliminar os produtos de corrosão formados e que eram objeto de análise.

Os parâmetros de varredura utilizados foram:

- Intervalo de Varredura (2θ) – 10° a 110°;
- Incremento angular (step)– 0,01°
- Velocidade de varredura: 0,1s/step

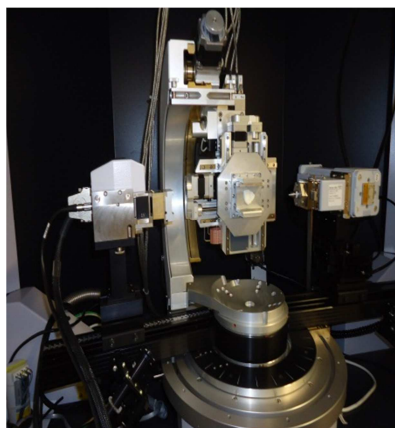


Figura III.20: Difratorômetro de Raios-X modelo D8 Discover da empresa Bruker AXS

Para as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva), as amostras foram submetidas a preparação metalográfica conforme descrita abaixo:

1. Embutimento em resina acrílica transparente;
2. Corte em disco de diamante da seção longitudinal da amostra , conforme a Figura III. 21.

Para observação dos possíveis produtos de corrosão formados ao longo da profundidade das amostras, não foi necessário efetuar-se qualquer tipo lixamento, polimento ou ataque químico nas superfícies metálicas obtidas após o corte ao longo do comprimento da amostra, de modo a preservar os produtos de corrosão formados.

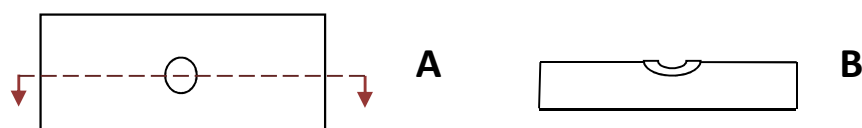


Figura III.21: Desenho esquemático do corte da seção longitudinal das amostras. A – Vista superior. B – vista frontal do corte do plano transversal.

IV -RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURA DOS AÇOS

IV.1.1 - Composição Química

Os aços martensíticos foram analisados por Espectrometria de Emissão Ótica para determinação da composição química. Os resultados estão apresentados na Tabela IV.1 .

Tabela IV.1 – Composição Química dos Aços Martensíticos.

Elementos	Fração Mássica %		
	1%Cr 80Ksi	13%Cr 80 Ksi	Super 13%Cr 95Ksi
C	0,282	0,226	0,035
Si	0,182	0,364	0,245
Mn	0,776	0,539	0,543
P	0,005	0,018	0,006
S	<0,001	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	0,017	0,038
Al	0,003	0,031	0,036
Cr	0,943	12,68	11,36
Mo	0,127	0,048	1,862
Ni	0,004	0,125	5,94
V	<0,001	0,03	0,018
Ti	<0,001	0,004	0,13
Nb	<0,001	0,02	0,023
Co	<0,001	0,011	0,008
W	<0,001	0,027	0,038
Fe	97,68	85,86	79,72

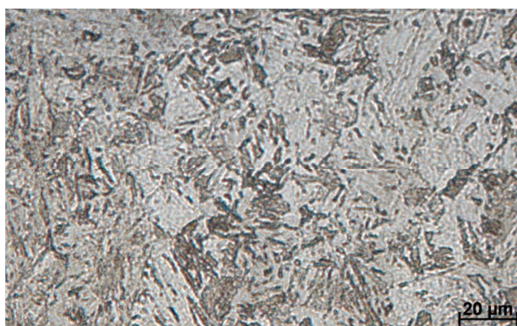
Os aços 1%Cr encontram-se na família 41XX, dos chamados aços cromo-molibdênio. A composição química está de acordo com a tabela II.7, exceto o teor de Cu encontrado, que está muito abaixo de 0,05%.

O aço inoxidável 13%Cr é da família dos aços inoxidáveis tipo 420 modificado, e sua composição está de acordo com a Norma ISO 15156 [31]. O aço inoxidável conhecido como supermartensítico, o SCr 13%, é do grupo 13-5-2, conforme Norma ISO 13680 [40]. Como mostrado pela tabela, este último difere do 13%Cr por apresentar Ni em torno de 5% mínimo e cerca de 2% de Mo. Tanto a composição química do aço 13%Cr como do aço S13%Cr estão compatíveis com a Tabela II.8.

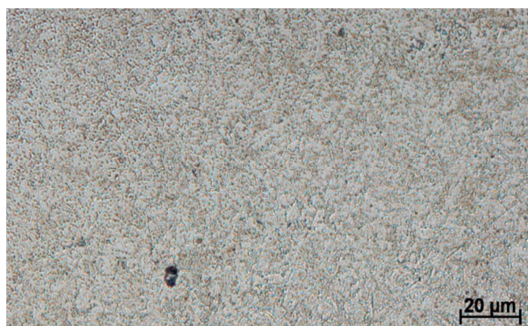
IV.1.2 - Microestrutura e Difração de Raios-X

As microestruturas dos aços foram obtidas por microscopia ótica metalográfica, com 500X de aumento. A Figura IV.1 mostra a microestrutura obtida para cada tipo de aço estudado.

As microestruturas dos aços são basicamente constituídas de martensita temperada e revenida, pois todos foram fabricados com os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.



(a) Aço 1%Cr



(b) Aço 13%Cr



(c) Aço S13%Cr

Figura IV.1: Micrografias obtidas com 500X de aumento: (a): 1%Cr 80Ksi; (b) 13%Cr 80Ksi; (c) S13%Cr 95Ksi. Ataque Vilela.

Foram obtidas as análises de Difração de Raios-X de cada um dos aços estudados (aço carbono 1%Cr, e os aços inoxidáveis 13%Cr e Super 13%Cr), na condição de recebido, ou seja, sem preparação metalográfica, com o objetivo de identificar as fases presentes em cada um dos aços, como podem ser observados nas Figuras IV.2, IV.3 e IV.4. Os parâmetros usados foram:

- Intervalo de Varredura (2θ) – 10° a 110° ;
- Incremento angular (step)– $0,01^\circ$
- Velocidade de varredura: 0,1s/step

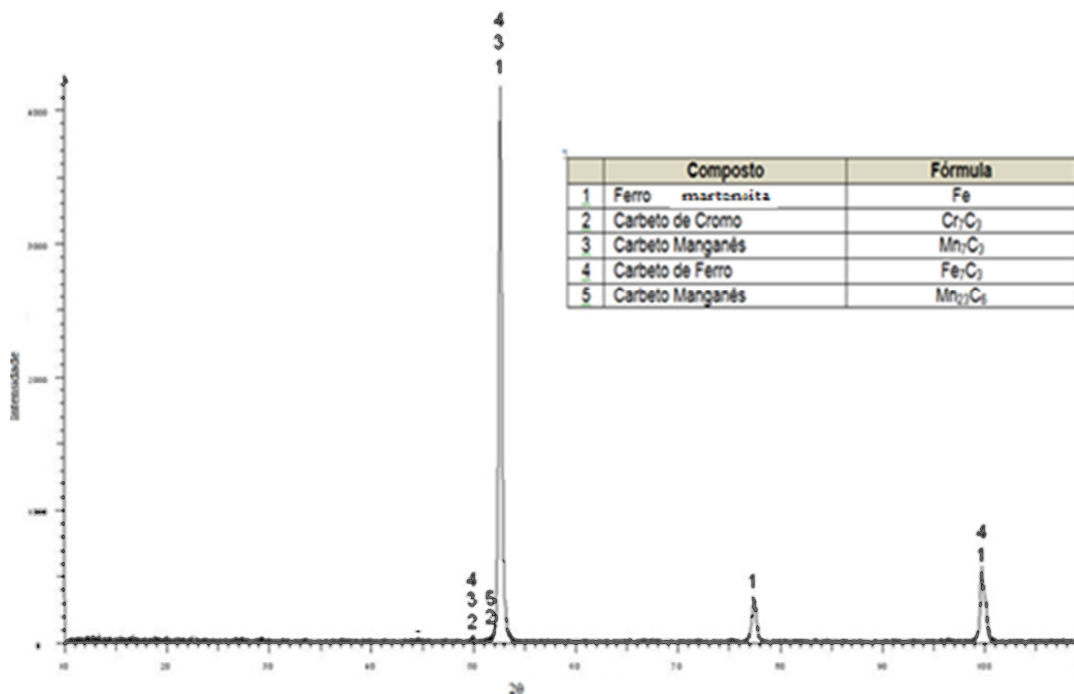


Figura IV.2: Fases Identificadas no aço carbono baixa liga 1%Cr.

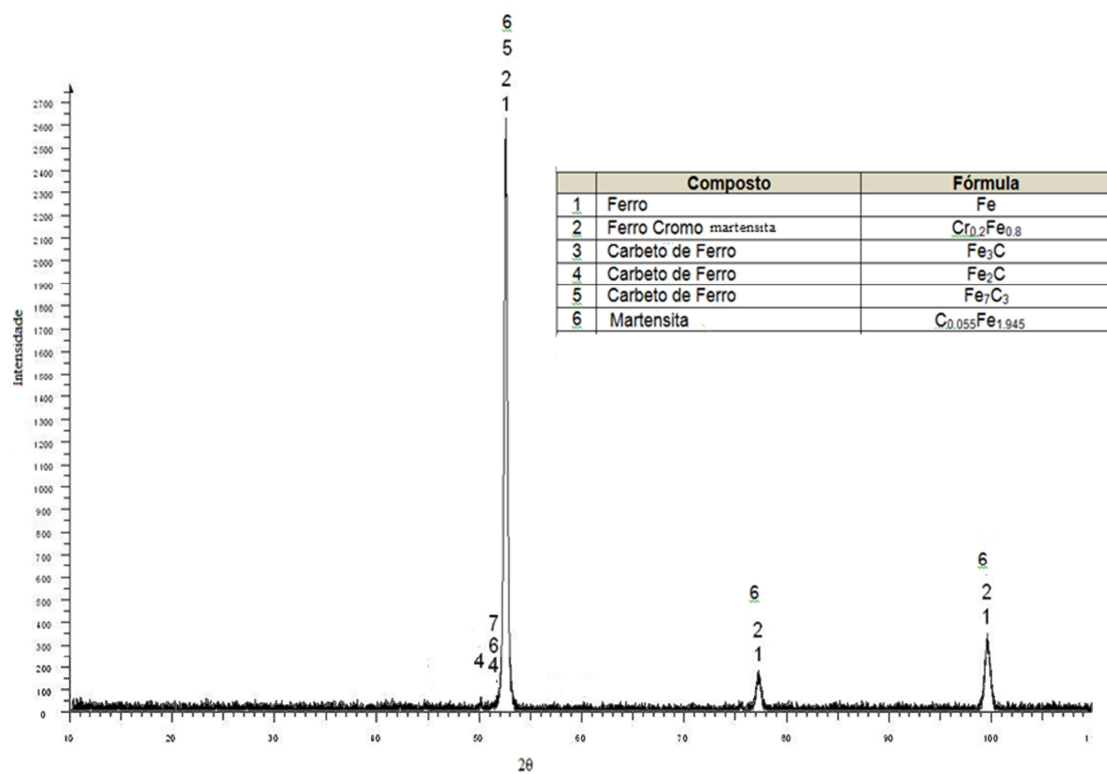


Figura IV.3: Fases Identificadas no aço inoxidável 13%Cr.

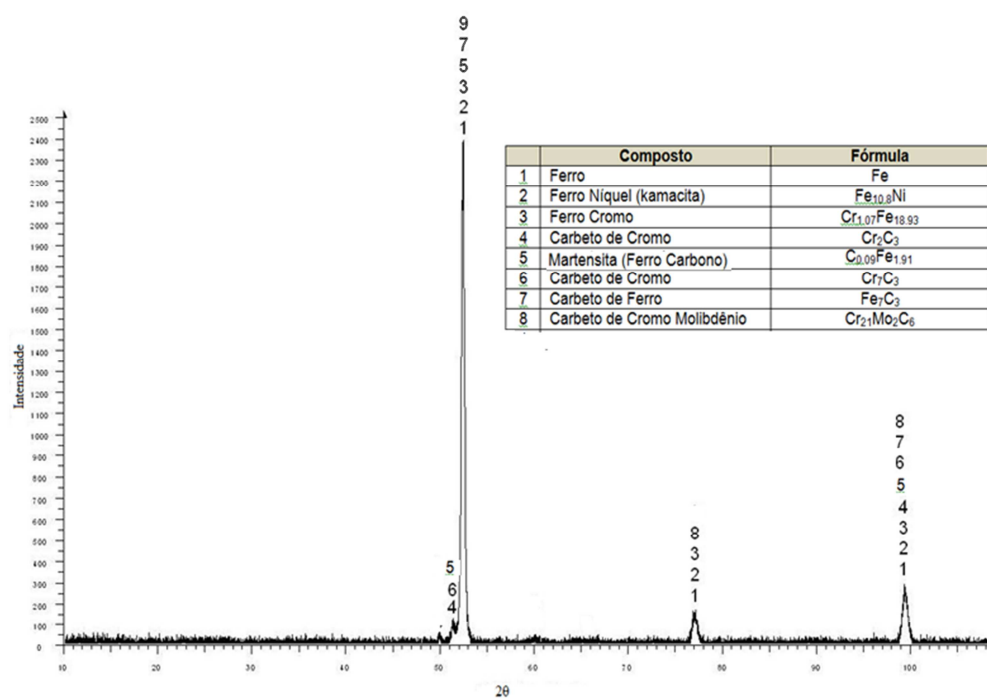


Figura IV.4: Fases Identificadas no aço inoxidável S13%Cr.

Todos os aços foram fabricados com o tratamento térmico de têmpera e revenido, sendo a temperatura de têmpera de 900°C.

O aço carbono baixa liga 1%Cr 80Ksi passou pelo revenimento em temperatura de 700°C-710°C, o aço 13%Cr 80Ksi em temperatura de 720°C, e o aço inoxidável S13%Cr 90Ksi em 660°C.

IV.2 - PONTO DE EBULIÇÃO E CONDUTIVIDADE IÔNICA

O ponto de ebulição do fluido de completação com uma salinidade total de 194.400 mg/L e um teor de cloretos total de 117.818 mg/L foi de 108°C.

As medidas de condutividade iônica do fluido de completação foram obtidas com o aparelho Cole-Parmer Instrument 191000-0.

A escala de leitura utilizada foi de 100mv/10Ω. A condutividade iônica no aparelho correspondia ao valor lido na escala x 10, em (mv).

A Tabela IV.2 mostra os valores lidos no aparelho. O valor médio da condutividade iônica foi de 258 mv, para salinidade total de 194.400 mg/L e um teor de cloretos total de 117.818 mg/L. Os valores foram compatíveis com alta salinidade do fluido de completação.

Tabela IV.2 – Leituras de condutividade iônica obtidas no aparelho Cole-Parmer Instrument 191000-0.

Nº Leituras	Medida (mv)
1	290
2	260
3	260
4	260
5	260
6	250
7	250
8	250
9	250
10	250

IV.3 - VALOR DE pH DO FLUIDO

O fluido de completação apresentou uma variação de pH de valores entre 8 e 9, que é sua condição original, após preparado, para valores que podem variar entre 3,5 e 5,5, quando acidificados com CO₂, gerando um Δ pH entre 2,5 a 4,5, quando a solução salina foi saturada com CO₂, seja ele comercial ou purificado, mostrando claramente que o CO₂ acidifica o fluido de completação.

IV.4 -ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

IV.4.1 - *Curvas Redox*

Os potenciais redox da platina, e suas respectivas densidades de corrente estão reportados na Tabela IV.4, para as diversas condições testadas, para as temperaturas ambiente e de 60°C.

Tabela IV.4 – Dados das Curvas Redox do Fluido de Completação

Curva Redox			
Temperatura Ambiente		Temperatura 60°C	
Sem CO ₂ ; O ₂ < 0,120 mg/L; pH : 8 a 9		Sem CO ₂ ; O ₂ < 0,120mg/L; pH : 8 a 9	
E (V)_{redox} (Circuito aberto)	J_{redox} (A/cm²)	E (V)_{redox} (Circuito aberto)	J_{redox} (A/cm²)
-0,56V	3,34x10 ⁻⁵	-1,099	1,11x10 ⁻³
Com CO ₂ ; O ₂ < 0,360 mg/L; pH: 3,5 a 5,5		Com CO ₂ ; O ₂ < 0,360mg/L; pH: 3,5 a 5,5	
E (V)_{redox} (Circuito aberto)	J_{redox} (A/cm²)	E (V)_{redox} (Circuito aberto)	J_{redox} (A/cm²)
-0,540V	4,7x10 ⁻⁵	-0,486V	1,45x10 ⁻³

Em todos os ensaios observou-se uma coloração muito escura da platina, que foi usada como eletrodo de trabalho. A coloração do fluido se alterou de amarelo escuro para amarelo claro, com uma deposição esverdeada no fundo, conforme Figura IV.5.

Na platina são formados os produtos de oxidação e redução originados do fluido de completção, por isso a região escura formada na superfície da platina.

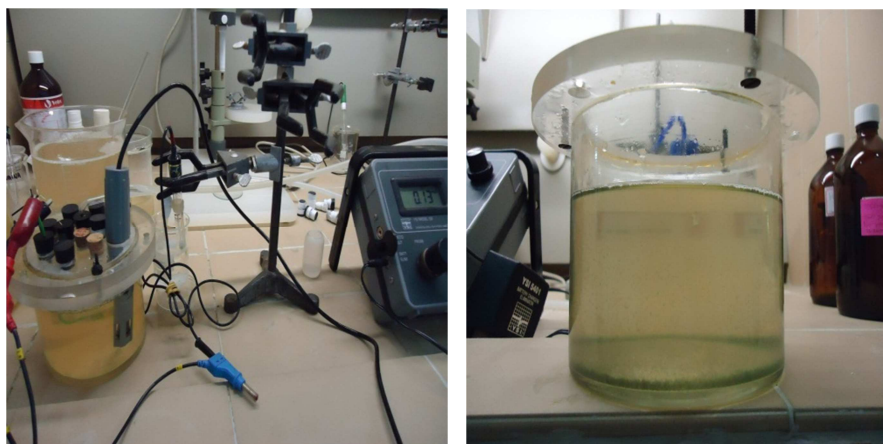


Figura IV.5: Ensaios das Curvas redox. Esquerda: Durante o ensaio; Direita: Fluido após o ensaio.

A Figura IV.6 mostra as curvas redox do fluido de completção.

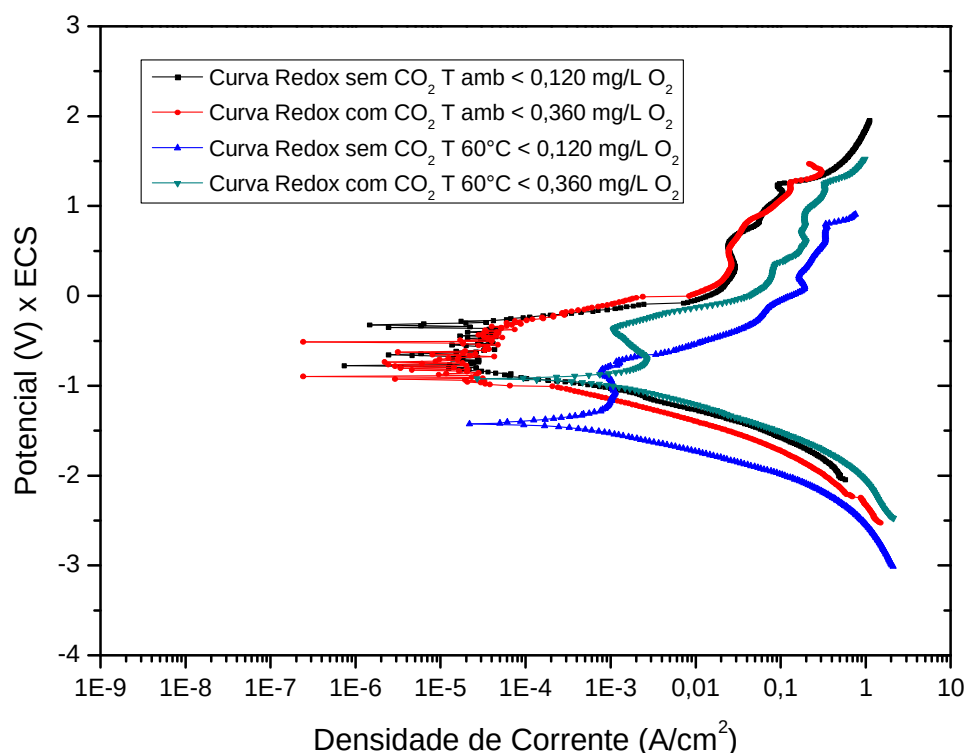


Figura IV.6: Curvas Redox do Fluido de Completação 9,4 ppg, sem e com CO₂ com diferentes teores de O₂, nas temperaturas ambiente e de 60°C.

Observou-se pela curva da Figura IV.6 que na temperatura ambiente, tanto em meios com e sem CO₂, as curvas redox mostraram o mesmo comportamento, ou seja, o CO₂ não causou um efeito significativo nos valores de potenciais e densidades de corrente.

Na temperatura de 60°C, houve alteração nos potenciais redox, e as curvas se deslocaram mais para a direita, para maiores valores de densidade de corrente, indicando que o efeito da temperatura foi mais crítico para o fluido de completção.

Os resultados das curvas redox apresentados na Figura IV.6 mostram a instabilidade química do fluido de completção.

IV.4.2 - *Curvas de Polarização Anódica*

A seguir serão apresentadas as curvas de polarização anódica dos aços martensíticos usados em poços de petróleo (aço 1%Cr, aço 13%Cr e aço S13%Cr).

IV.4.2.1 – *Aço Carbono baixa Liga 1%Cr*

As curvas de polarização anódica do aço 1%Cr apresentaram a dissolução ativa, indicando que este aço imerso em fluido de completação 9,4ppg ($1,13\text{g/cm}^3$), sem inibidor de corrosão, apresenta corrosão uniforme para os meios saturados e não-saturados com CO_2 , tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura de 60°C .

Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura para este material, pois em temperaturas até 60°C e em meios com CO_2 , o produto de corrosão formado na superfície são carbonatos de ferro não aderentes, e a corrosão é uniforme [20].

Observou-se que o CO_2 provocou uma acidificação, alterando a corrosividade do meio, tornando o fluido de completação mais corrosivo, visto o aspecto da superfície metálica mais deteriorada após o ensaio, e o aumento na densidade de corrente observado ao longo dos ensaios.

Além disso, em temperaturas de 60°C saturado com CO_2 , mesmo com concentração de oxigênio muito baixa, ou seja, inferior a $0,120\text{ mg/L}$, também ocorreu corrosão por pites. De acordo com Jonh [30], a morfologia de pites é esperada para temperaturas de até 60°C . A condição mais crítica para o aço 1%Cr foi o meio saturado com CO_2 e a temperatura de 60°C .

A seguir serão apresentadas as condições de teste para os aços 1%Cr.

- Condição I - Sem CO_2 , Temperatura ambiente, $\text{O}_2 > 0,120\text{ mg/L}$, sem borbulhar N_2 , pH entre 8 e 9.

O comportamento da Curva de Polarização anódica está mostrado na Figura IV.7, onde pode ser observado que ocorreu dissolução ativa, e as densidades de corrente de corrosão foram altas. O potencial de corrosão deste ensaio foi de $-0,6503\text{V}$, e a densidade de corrente de corrosão foi de $9,025 \times 10^{-07}\text{ A/cm}^2$, e corrente de corrosão de

$1,07 \times 10^{-6}$ A. No potencial de -0,5745V a densidade de corrente subiu para $1,02 \times 10^{-4}$ A/cm², correspondendo a uma corrente de $1,21 \times 10^{-4}$ A. Estes valores foram extraídos dos dados da curva de polarização.

De acordo com a equação XXXVIII, para um valor de corrente de $1,07 \times 10^{-6}$ A, a massa dissolvida do material no tempo de 1h será:

$$m = \frac{ixtM}{nF} \text{ (XXXVIII), onde:}$$

M = massa (g); t= tempo (s); M= massa molecular; n= número de elétrons e F é a constante de Faraday.

$$m = \frac{1,07 \times 10^{-6} \times (3600) \times 65,5}{2 \times 96500}$$

$$m = 1,31 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Para um valor de corrente de $1,21 \times 10^{-4}$ A, a massa de material dissolvida em 1h será:

$$m = \frac{1,21 \times 10^{-4} \times (3600) \times 65,5}{2 \times 96500}$$

$$m = 1,48 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Ou seja, o aumento na densidade de corrente do aço 1%Cr aumentou o valor da massa dissolvida para $1,48 \times 10^{-4} \text{ g}$ em 1h de teste.

Ao final do ensaio, o valor da massa dissolvida em 1h aumentou para $2,7 \times 10^{-3} \text{ g}$, para uma corrente de $2,25 \times 10^{-3}$ A.

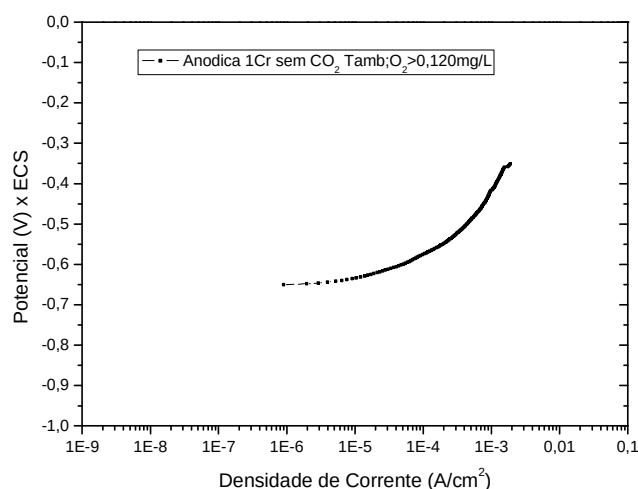


Figura IV.7: Polarização Anódica 1%Cr sem CO₂, temperatura ambiente, O₂ > 0,120 mg/L.

Após o ensaio de polarização anódica, a superfície do corpo de prova ficou parcialmente escura, mostrando uma camada preta na superfície metálica, conforme Figura IV.8. O aspecto do fluido de completção não apresentou alterações após o tempo de duração do ensaio.

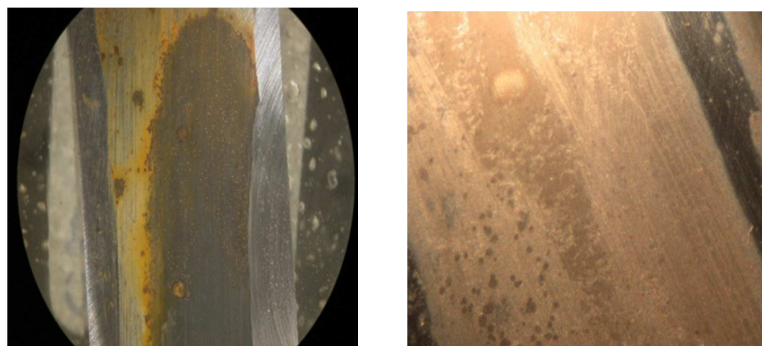


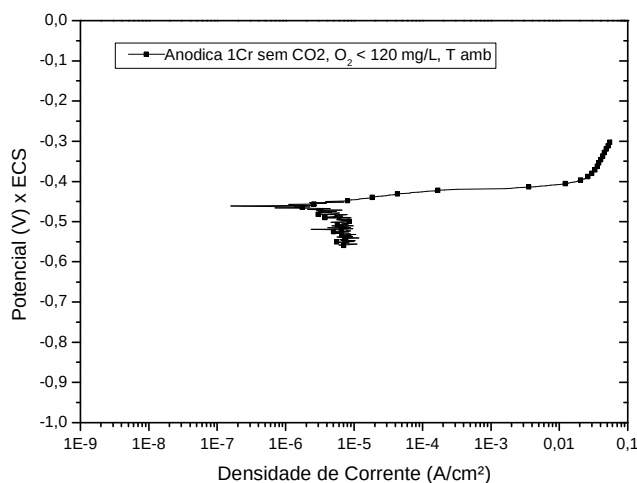
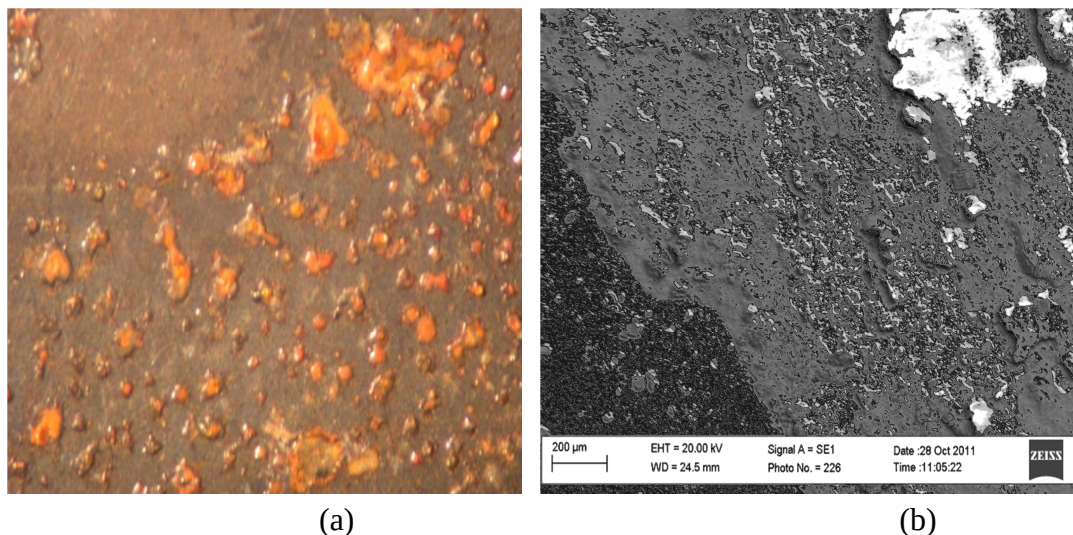
Figura IV.8: Esquerda: Aspecto visual da superfície após o ensaio; Direita: Observação no MO, após o ensaio, com 30X de aumento.

- Condição II - Sem CO₂, Temperatura ambiente, O₂ < 0,120mg/L, borbulhando N₂, pH entre 8 e 9.

O que difere da condição 1 para a condição 2, é que esta última foi realizada com borbulhamento de N₂, para remoção de oxigênio do meio. Na condição 2 também ocorreu dissolução ativa. Neste ensaio, apareceram muitos cristais de sal na superfície metálica, visíveis ao microscópio.

Mesmo em mais baixa concentração de oxigênio no meio, na temperatura ambiente, ocorreu dissolução ativa do aço carbono baixa liga 1%Cr. A Figura IV.9 mostra as imagens de microscopia ótica e MEV realizadas após o ensaio, bem como sua curva de polarização.

O potencial de corrosão foi de -0,5591V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $7,088 \times 10^{-06} \text{ A/cm}^2$. No potencial de -0,4245 V a densidade de corrente subiu para $1,19 \times 10^{-04} \text{ A/cm}^2$.



(c)

Figura IV.9: (a) Superfície metálica observada no MO do aço 1%Cr após ensaio, com 30X de aumento; (b) Superfície metálica observada no MEV do aço 1%Cr após ensaio; (c) Polarização Anódica 1%Cr sem CO₂, temperatura ambiente, O₂ < 0,120 mg/L.

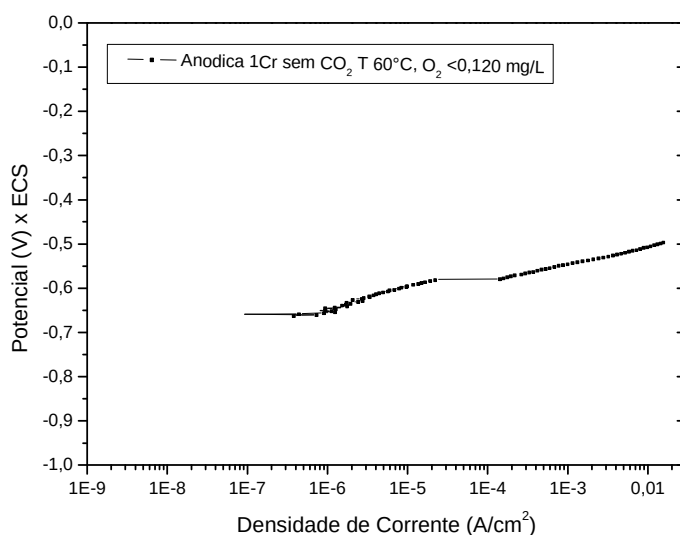
Pelos resultados das condições I e II, em temperatura ambiente, o teor de oxigênio não influenciou no comportamento da curva do aço 1%Cr nas condições testadas.

O teor de oxigênio não influenciou nos resultados obtidos.

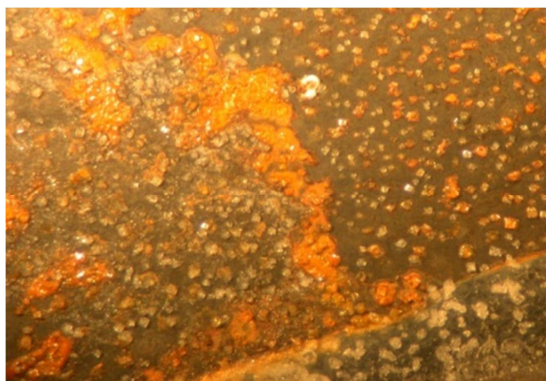
- Condição III - Sem CO₂, Temperatura 60°C, O₂ < 0,120 mg/L, borbulhando N₂, pH entre 8 e 9.

Quanto maior a temperatura, menor o teor de oxigênio dissolvido no meio. Quanto maior a salinidade do fluido de completação, menor o teor de oxigênio dissolvido no meio. Neste ensaio, o teor de oxigênio ficou em torno de 0,05 mg/L.

Na condição III, também ocorreu a dissolução ativa. Uma grande quantidade de sal precipitou na superfície metálica. A Figura IV.10 mostra a curva de polarização, bem como a superfície metálica do material após o ensaio. Formou-se um produto muito escuro na superfície metálica, e o aspecto do fluido não se alterou. Notou-se pelo ensaio que no aumento da temperatura para 60°C, o comportamento do aço 1%Cr continuou com dissolução ativa. A superfície apresentou-se mais deteriorada que na temperatura ambiente. O potencial de corrosão foi de -0,6624V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $3,77 \times 10^{-07} \text{ A/cm}^2$.



(a)

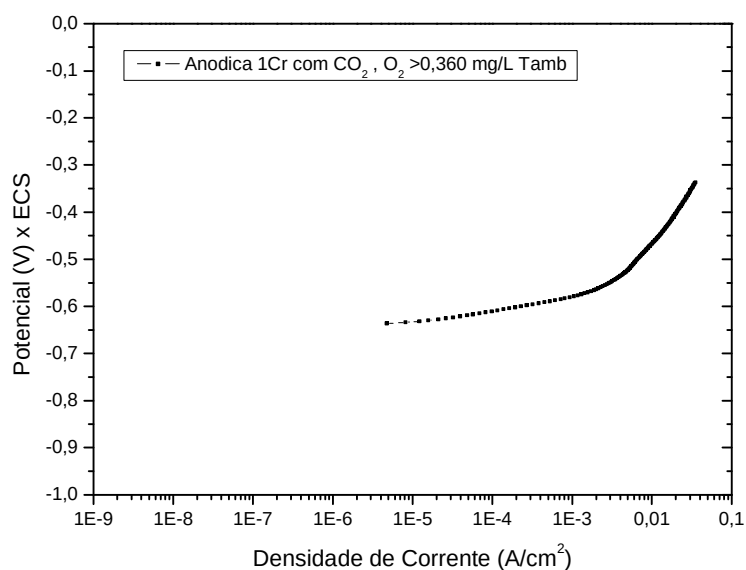


(b)

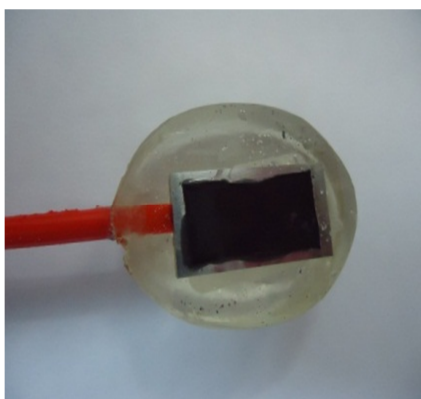
Figura IV.10: (a) Polarização Anódica do aço 1%Cr sem CO₂, T= 60°C, O₂ < 0,120 mg/L. ; (b) Superfície metálica observada no MO do aço 1%Cr após ensaio, com 30X de aumento.

- Condição IV – Com CO₂, Temperatura ambiente, O₂ > 0,360 mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

O CO₂ acidificou o fluido de completção para valores de pH entre 3,5 e 5,5. Observou-se que esta acidificação provocada pela saturação de CO₂ alterou a corrosividade do meio, tornando o fluido de completção mais corrosivo, visto o aspecto da superfície mais deteriorada, e o aumento na densidade de corrente. Também ocorreu dissolução ativa, Figura IV.11. A superfície metálica da amostra ficou totalmente escura após o ensaio. O aspecto do fluido de completção foi inalterado. O potencial de corrosão foi de -0,6363 V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $4,7697 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. No potencial de -0,6096V a densidade de corrente subiu para $1,07 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.



(a)



(b)



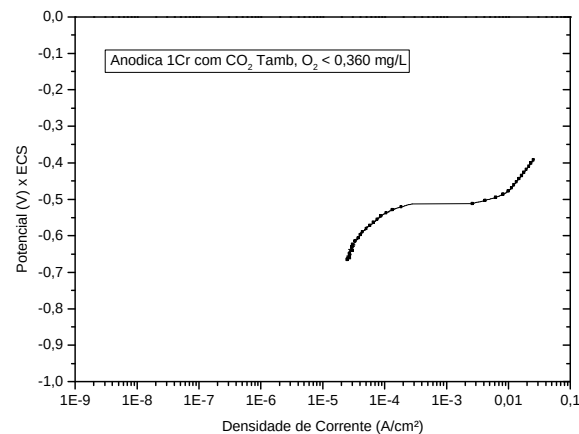
(c)

Figura IV.11: (a) Polarização Anódica do aço 1%Cr com CO₂, T= amb, O₂ >0,360 mg/L ; (b) Superfície metálica após ensaio; (c) Superfície metálica observada no MO após ensaio, com 30X de aumento.

- Condição V – Com CO₂, Temperatura ambiente, O₂ < 0,360mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

A diferença entre este ensaio e o ensaio da condição IV foi em relação a quantidade de O₂ no meio. A diminuição do teor de oxigênio não causou uma diferença na corrosividade do meio, para este caso. Isto está de acordo com a literatura estudada

[26], em que o efeito do oxigênio foi o de aumentar a taxa de corrosão somente em temperaturas de cerca de 80°C. Também ocorreu dissolução ativa. A superfície metálica ficou escura em toda a superfície, e o fluido não sofreu alteração em seu aspecto. O potencial de corrosão foi de -0,6656V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $2,474 \times 10^{-05} \text{ A/cm}^2$. No potencial de -0,5396 V a densidade de corrente subiu para $1,00 \times 10^{-04} \text{ A/cm}^2$.



(a)

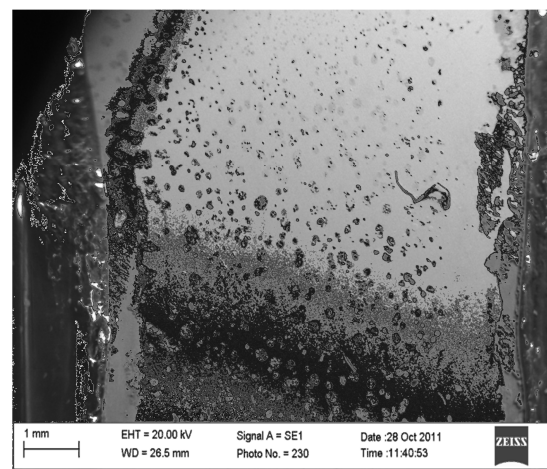
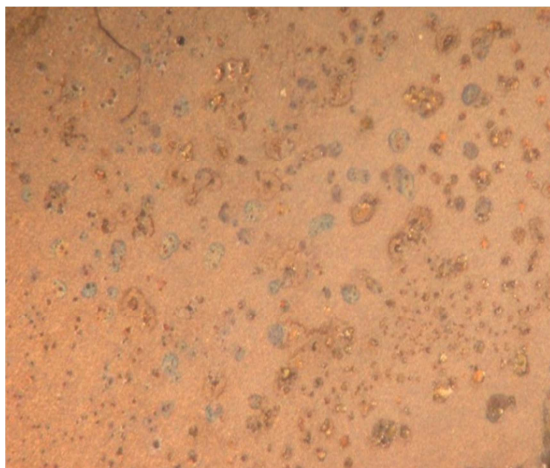


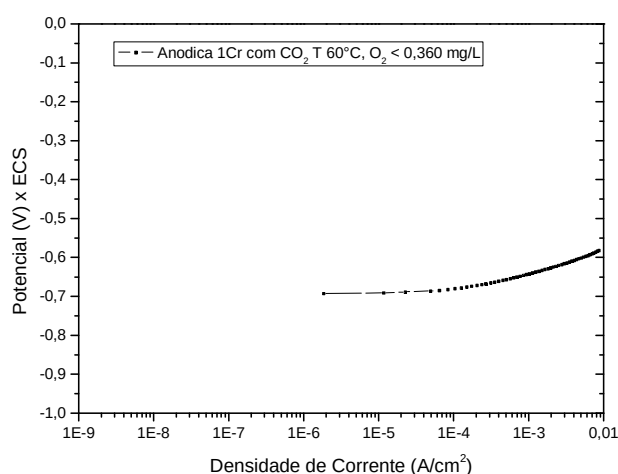
Figura IV.12: (a) Polarização Anódica do aço 1%Cr com CO₂, T= amb, O₂ <0,360 mg/L. ; (b) Superfície observada no MO após ensaio, com 30X de aumento; (c) Superfície metálica observada no MEV após ensaio.

Não houve diferença nesta condição de fluido de completação saturado com CO₂ para a condição anterior, pois em ambos o oxigênio tem valores altos, já que o CO₂ usado nos experimentos foi comercial, ou seja, apresenta O₂ na mistura. Houve dissolução ativa da mesma forma que no caso anterior.

Condição VI – Com CO₂, Temperatura 60°C, O₂ < 0,360mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

A diferença deste ensaio para o anterior é somente o aumento da temperatura para 60°C. Observou-se da curva de polarização que os valores de densidades de corrente aumentaram. Ocorreu dissolução ativa, assim como em todos os casos anteriores analisados. A aparência da amostra após o ensaio mostrou-se bastante deteriorada. A superfície metálica ficou preta em toda a superfície, e houve muita precipitação de sal na superfície metálica. O fluido permaneceu inalterado. O potencial de corrosão foi de -0,6927 V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $1,8412 \times 10^{-6}$ A/cm². No potencial de -0,6799 V a densidade de corrente subiu para $1,04 \times 10^{-4}$ A/cm².

A região com temperatura de 60°C, é classificada como corrosão tipo I, característico pela ausência de filme de corrosão ou pela presença de um filme não aderente na superfície metálica [16].



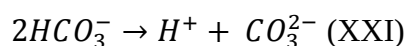
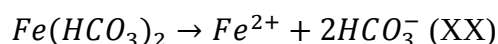
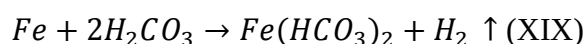
(a)



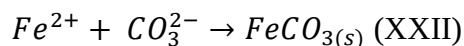
(b)

Figura IV.13: (a) Polarização Anódica do aço 1%Cr com CO₂, T= 60°C, O₂ <0,360 mg/L. ; (b) Superfície observada no MO após ensaio, com 30X de aumento.

Em meios com pH <5, tem-se [21] :



Os íons Fe^{2+} formados neste estágio interagem com o CO_3^{2-} pela reação:



Pelos dados da literatura, o $FeCO_{3(s)}$ é propenso a ser formado nestas condições, mas não é aderente e é poroso gerando assim uma corrosão uniforme do aço 1%Cr.

Pelos casos acima reportados, notou-se que o fluido de completação sem inibidor de corrosão é um fluido corrosivo para o aço carbono baixa liga 1%Cr, tanto na temperatura ambiente quanto para a temperatura de 60°C, com e sem a presença de CO₂, quando submetidos à polarização anódica, sendo o meio saturado com CO₂ e a temperatura de 60°C as condições mais severas, observadas pelas maiores densidades de corrente.

A Tabela IV. 6 apresenta um resumo dos potenciais e densidades de correntes de corrosão citados anteriormente, para todas as condições.

Tabela IV. 6 – Potenciais e Densidades de Corrosão do Aço 1%Cr, provenientes das Curvas de Polarização Anódica do Aço Carbono 1%Cr.

Aço Carbono 1%Cr 80Ksi					
Temperatura Ambiente				Temperatura 60°C	
Sem CO ₂ ; O ₂ > 0,120mg/L ; pH : 8 a 9		Sem CO ₂ ; O ₂ < 0,120 mg/L ; pH : 8 a 9		Sem CO ₂ ; O ₂ < 0,120mg/L; pH : 8 a 9	
E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)
-0,6503	9,03x10 ⁻⁰⁷	-0,5591	7,0910 ⁻⁰⁶	-0,6624	3,77x10 ⁻⁰⁷
Com CO ₂ ; O ₂ > 0,360 mg/L; pH: 3,5 a 5,5		Com CO ₂ ; O ₂ < 0,360 mg/L; pH: 3,5 a 5,5		Com CO ₂ ; O ₂ < 0,360mg/L; pH: 3,5 a 5,5	
E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j (A/cm2)
-0,6363	4,77x10 ⁻⁰⁶	-0,6656	2,47411x10 ⁻⁰⁵	-0,6927	1,84x10 ⁻⁰⁶

A Tabela IV.7 mostra os valores das densidades de corrente anódicas calculadas considerando o potencial de corrosão, acrescidos de 50 mV de sobretensão.

Tabela IV. 7 – Potenciais e Densidades de Corrosão do Aço 1%Cr, acrescidos de 50 mV de sobretensão.

Aço Carbono 1%Cr 80Ksi					
Temperatura Ambiente				Temperatura 60°C	
Sem CO ₂ ; O ₂ > 0,120mg/L ; pH : 8 a 9		Sem CO ₂ ; O ₂ < 0,120 mg/L ; pH : 8 a 9		Sem CO ₂ ; O ₂ < 0,120mg/L; pH : 8 a 9	
E (V)_{corr}	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)
-0,6003	4,96x10 ⁻⁰⁵	-0,5091	7,76x10 ⁻⁰⁶	-0,6124	4,09x10 ⁻⁰⁶
Com CO ₂ ; O ₂ > 0,360 mg/L; pH: 3,5 a 5,5		Com CO ₂ ; O ₂ < 0,360 mg/L; pH: 3,5 a 5,5		Com CO ₂ ; O ₂ < 0,360mg/L; pH: 3,5 a 5,5	
E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm2)
-0,5863	6,57x10 ⁻⁰⁴	-0,6156	3,38x10 ⁻⁰⁵	-0,6427	9,78x10 ⁻⁰⁴

A Figura IV. 14 mostra as curvas de polarização anódica do aço 1%Cr plotadas juntas. As condições mais severas foram para os meios saturados com CO₂, mas o resultado mais crítico foi o da curva VI, pois tanto o CO₂ quanto a temperatura aumentaram a corrosividade do meio, criando assim um efeito combinado.

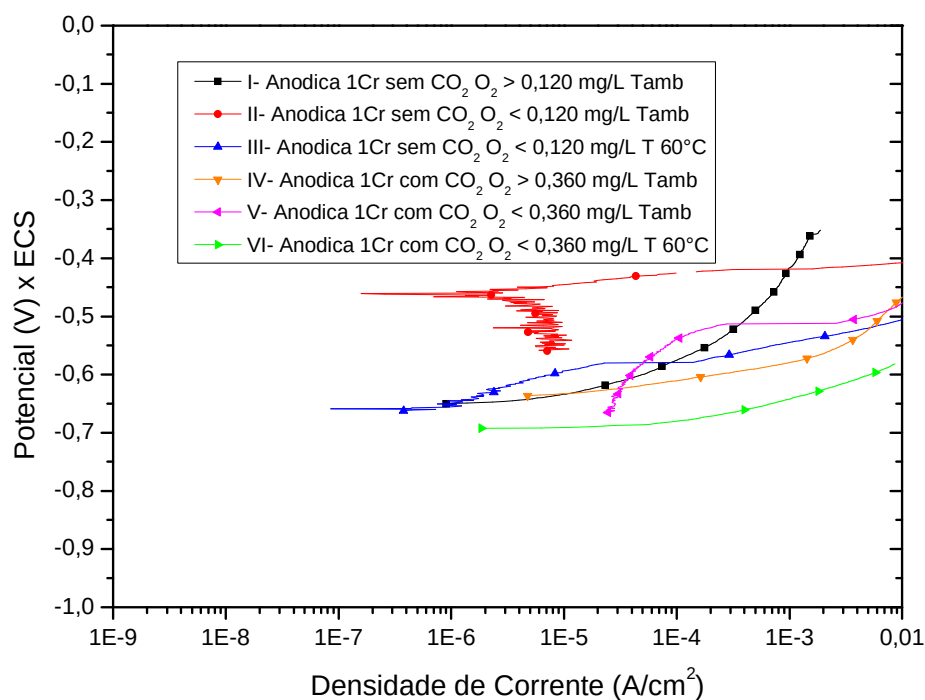


Figura IV.14: Polarização Anódica 1%Cr em todas as condições de teste.

IV.4.2.2 – Aço Inoxidável Martensítico 13%Cr

Do ponto de vista eletroquímico, o aço 13%Cr foi o material que apresentou um comportamento mais oscilante entre o aço 1%Cr (com dissolução ativa) e o aço S13%Cr (com faixa de passivação).

No fluido de completação sem CO₂ em temperatura ambiente com teor de O₂ > 0,120mg/L, ora apresentava dissolução ativa, ora pequeno intervalo de passivação.

No início da polarização, a presença do oxigênio ajudou na passivação do aço 13%Cr nas condições de teste em que seus valores foram os mais altos.

Em meio sem CO₂ e na temperatura de 60°C, também ocorreu dissolução ativa.

Uma observação importante foi a presença de pites em todas as condições testadas, observada durante o ensaio pelo crescimento da corrente, e após o ensaio, pela observação da superfície metálica, principalmente quando o ensaio atingia valores de corrente tão altos quanto da ordem de grandeza entre 10⁻⁴ A e 10⁻² A.

Quando o fluido de completação foi saturado com CO₂, houve um aumento na corrosividade do meio, os valores de pH ficaram entre 3,5 e 5,5, e as curvas de polarização foram deslocadas mais para a direita, para mais altos valores de densidade de corrente. Os valores calculados para o intervalo de passivação, quando presentes, foram muito baixos, podendo ser considerados desprezíveis, indicando que em meios com CO₂, ocorreu dissolução ativa para o aço 13%Cr, com corrosão uniforme e localizada. Com a temperatura aumentando para 60°C, o meio continuou corrosivo, similares aos resultados encontrados por Pfennig *et al.*[28] para o aço 13%Cr em meio salino saturado com CO₂.

Os resultados também estão de acordo com [39], que informou que a estabilidade do filme passivo no aço inoxidável 13%Cr em meios contendo CO₂ e alta concentração de NaCl torna-se menor em altas temperaturas, particularmente quando cloretos estão presentes no meio.

Em meios com alto teor de cloretos e em alta temperatura, o 13%Cr apresentou a dissolução ativa, para pH em torno de 3,5, conforme encontrado por Marchebois [37].

A seguir serão apresentadas as condições de teste para o aço 13%Cr.

- Condição I - Sem CO₂, Temperatura ambiente, O₂ > 0,120 mg/L, sem borbulhar N₂, pH entre 8 e 9.

O comportamento das Curvas de Polarização estão ilustrados nas Figuras IV.15 e IV.17, onde podem ser observados que ocorreu dissolução ativa no primeiro caso, e estreita faixa de passivação no segundo caso.

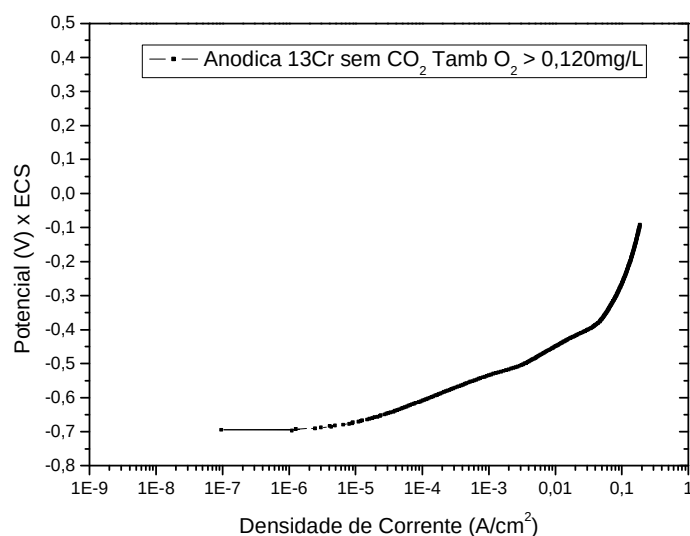


Figura IV.15 - Polarização Anódica do aço 13%Cr sem CO_2 , temperatura ambiente, $O_2 > 0,120$ mg/L, em fluido de completação.

Observou-se que ocorreu dissolução ativa neste caso. O potencial de corrosão deste ensaio foi de -0,6966V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $1,1 \times 10^{-6} A/cm^2$. No potencial de -0,609V a densidade de corrente subiu para $1,01 \times 10^{-4} A/cm^2$. O fluido de completação apresentou mudança de coloração após a polarização, pois as correntes atingiram valores muito altos, como pode ser visto na Figura IV.16. A superfície metálica ficou escura após o ensaio.



Figura IV.16 - Observação do Fluido após Polarização Anódica 13%Cr sem CO_2 , temperatura ambiente, $O_2 > 0,120$ mg/L.

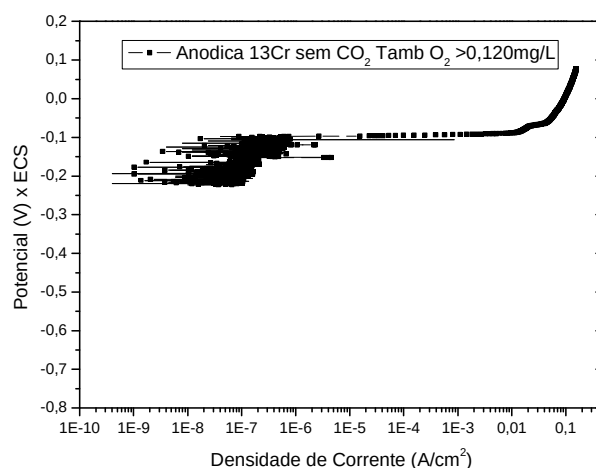


Figura IV.17 - Polarização Anódica 13%Cr sem CO₂, temperatura ambiente, O₂ > 0,120 mg/L.

A Figura IV.17 mostrou uma pequena passivação, para a mesma condição. O potencial de corrosão deste ensaio foi muito diferente do anterior, e o seu valor foi de -0,2228V, e a densidade de corrente de passivação foi de $3,703 \times 10^{-08} \text{ A/cm}^2$. No potencial de -0,0946V a densidade de corrente subiu para $1,22 \times 10^{-04} \text{ A/cm}^2$. A faixa de passivação ocorreu entre -0,2228V e -0,09735V, e o valor de $\Delta E_p = 0,1494 \text{ V}$.

O fluido de completação apresentou pequena mudança de coloração após a polarização, como pode ser visto na Figura IV.18. A superfície metálica ficou escura após o ensaio. Pites foram observados no microscópio ótico, que também puderam ser observados pela curva acima, próximo do potencial de -0,1V, onde houve aumento constante na densidade de corrente.



(a)

(b)

Figura IV.18 - (a) Observação do Fluido após Polarização Anódica do aço 13%Cr sem CO₂, temperatura ambiente, O₂ > 0,120 mg/L; (b) Observação da superfície metálica após o ensaio no MO, com a presença de pites, com 30X de aumento.

A diferença de comportamento entre as duas curvas para a mesma condição de teste mostrou que o aço inoxidável 13%Cr teve um comportamento misto (dissolução ativa e passivação) no fluido de completação usado para o teste, que também é instável do ponto de vista eletroquímico.

- Condição II - Sem CO_2 , Temperatura ambiente, $\text{O}_2 < 0,120\text{mg/L}$, borbulhando N_2 , pH entre 8 e 9.

Na condição 2 também ocorreu dissolução ativa em um caso e uma faixa de passivação em outros casos. Nestes ensaios, apareceram muitos cristais de sal na superfície metálica, visíveis no microscópio. O que chamou a atenção nos testes para esta condição foram os valores de potenciais de corrosão, que para cada repetição deu um valor diferente. Em três ensaios, o primeiro foi de $-0,4826\text{V}$, o segundo foi de $-0,2463\text{V}$ e o terceiro foi de $-0,5550\text{V}$. Somente no segundo caso ocorreu dissolução ativa. Outra diferença foi que a superfície metálica não ficou completamente escura a olho nu após o ensaio. Pites foram observados somente pelo microscópio ótico.

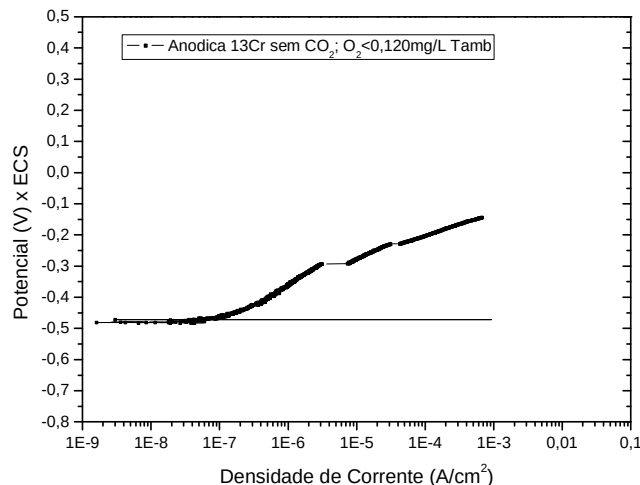
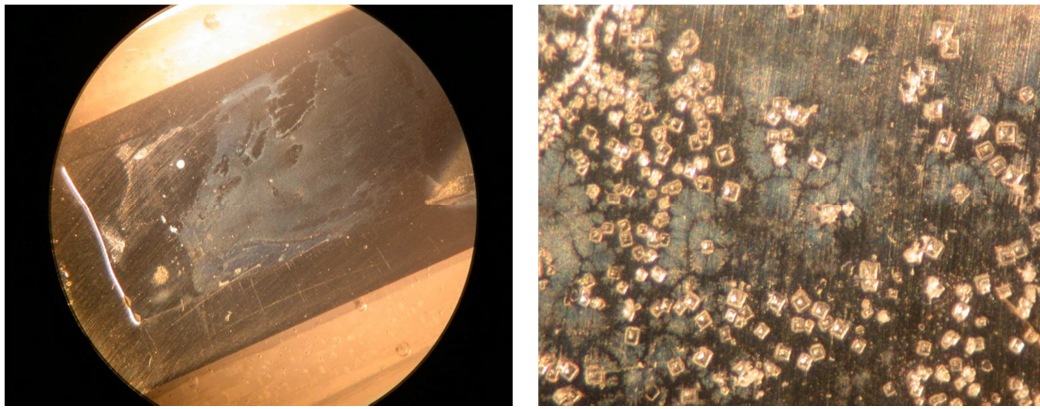


Figura IV.19 - Polarização Anódica 13%Cr sem CO_2 , temperatura ambiente, $\text{O}_2 < 0,120\text{ mg/L}$.



(a)

(b)

Figura IV.20 - (a) Observação da superfície metálica após Polarização Anódica do aço 13%Cr sem CO₂, temperatura ambiente, O₂ < 0,120 mg/L. Pites foram observados; (b) Observação da superfície metálica após o ensaio no MO, com a presença sais precipitados, com 30X de aumento.

O potencial de corrosão foi de -0,4826V, e a densidade de corrente neste potencial foi de $4,282 \times 10^{-08}$ A/cm². No potencial de - 0,2023V a corrente subiu para $1,01 \times 10^{-04}$ A/cm². A faixa de passivação ocorreu entre -0,4826 V e - 0,3607V, e o valor de $\Delta E_p = 0,2233$ V, maior que no caso anterior.

Pode ser observado pelo comportamento da curva de polarização da Figura IV.21 que o fluido de completção testado em temperatura ambiente sem CO₂, não permitiu que o 13%Cr permanecesse passivado em grandes intervalos, ou seja, o aço 13%Cr tem o seu filme de passivação removido em contato com o fluido.

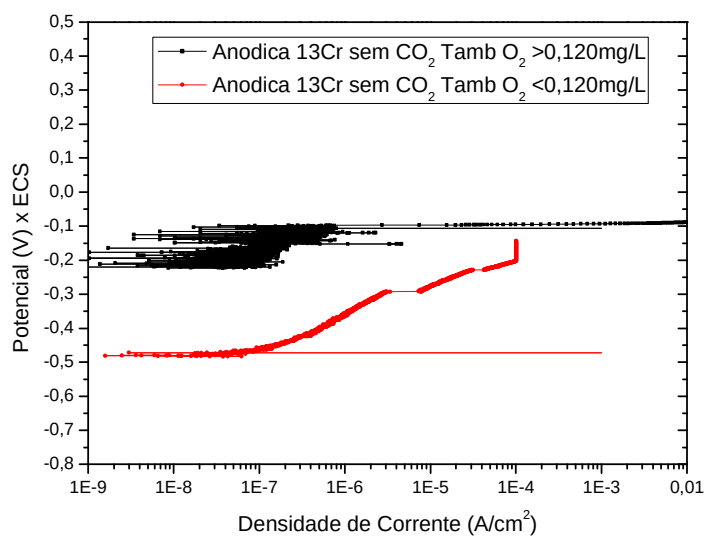


Figura IV.21 - Polarização Anódica 13%Cr nas condições I e II.

Conforme os resultados apresentados na literatura [37], em meios com alta salinidade, mesmo em temperatura ambiente, o aço 13%Cr não consegue se passivar.

- Condição III - Sem CO_2 , Temperatura 60°C , $\text{O}_2 < 0,120 \text{ mg/L}$, borbulhando N_2 , pH entre 8 e 9.

Na temperatura de 60°C ocorreu dissolução ativa, aumentou a corrosividade do fluido de completação, impedindo a passivação do mesmo, deixando o aço 13%Cr mais suscetível a corrosão uniforme.

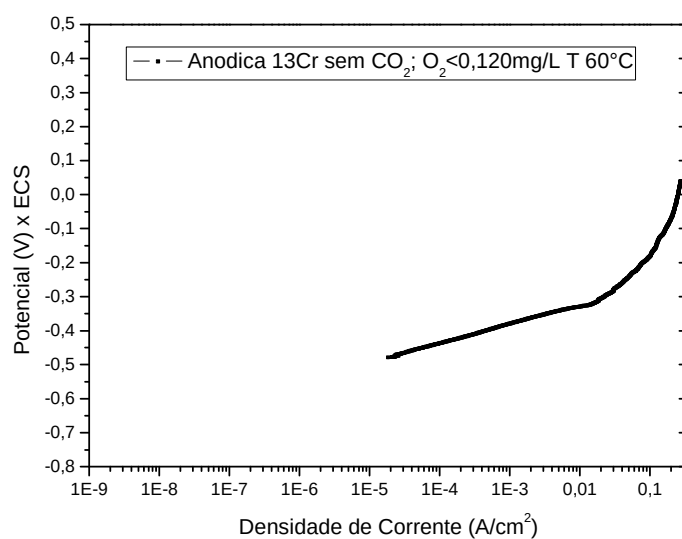


Figura IV.22 - Polarização Anódica 13%Cr sem CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 < 0,120 \text{ mg/L}$.

Após a polarização anódica, a superfície da amostra não ficou completamente escura, somente levemente. Muitos cristais de sal se precipitaram na superfície metálica, conforme ilustrado na Figura IV.23.

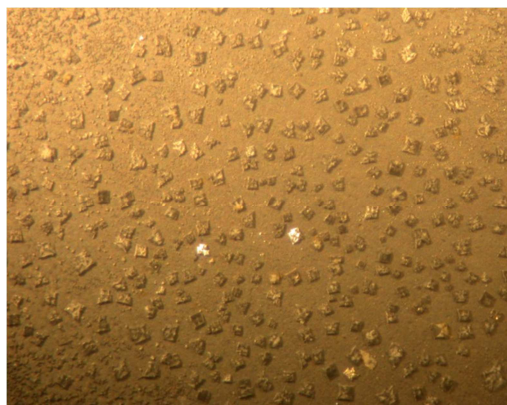


Figura IV.23 - Superfície metálica observada no MO após a Polarização Anódica do aço 13%Cr sem CO₂, T=60°C, O₂ < 0,120 mg/L, com 30X de aumento.

O fluido de completação ficou levemente esverdeado após o ensaio. O potencial de corrosão foi de -0,4776V e a corrente de corrosão assumiu o valor de $1,823 \times 10^{-05}$ A/cm². Usando uma sobretensão de 50mV, o potencial anódico assume o valor de -0,4276V, e uma densidade de corrente anódica de $1,44 \times 10^{-04}$ A/cm².

- Condição IV – Com CO₂, Temperatura ambiente, O₂ > 0,360 mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

O CO₂ acidificou o fluido de completação para valores de pH entre 3,5 e 5,5. Observou-se que esta acidificação provocada pela saturação de CO₂ alterou a corrosividade do meio, tornando o fluido de completação mais corrosivo, visto o aspecto da superfície mais deteriorada, e o aumento na densidade de corrente. Ocorreu um pequeno intervalo de passivação, de -0,5392V até -0,5257V, com um ΔE_p de 0,0135V, Figura IV.24, valores extraídos dos dados da curva de polarização. Pode-se considerar que houve uma dissolução ativa, com um valor tão baixo de ΔE_p . A superfície metálica da amostra ficou totalmente escura após o ensaio. O aspecto do fluido de completação permaneceu inalterado.

O potencial de corrosão foi de -0,5392 V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $3,575 \times 10^{-07}$ A/cm². No potencial de -0,2299V a densidade de corrente subiu para $1,00 \times 10^{-04}$ A/cm². Observou-se, comparando com a condição I, que a curva de polarização foi deslocada para a direita, ou seja, o CO₂ aumentou a densidade de corrente do aço 13%Cr logo no início do teste.

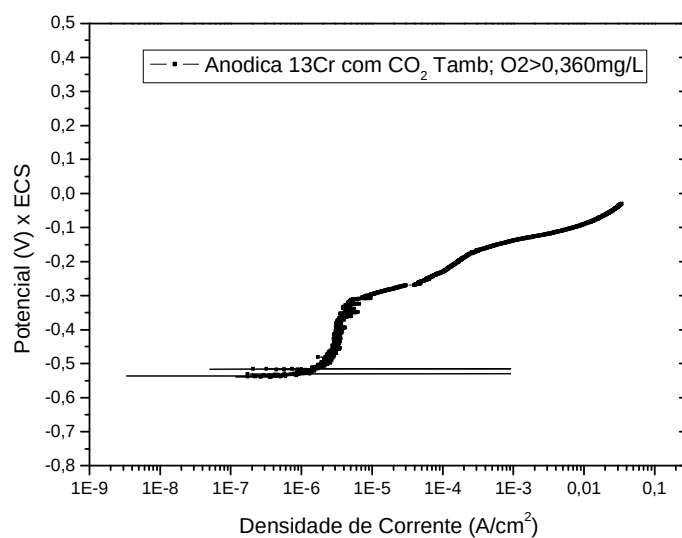


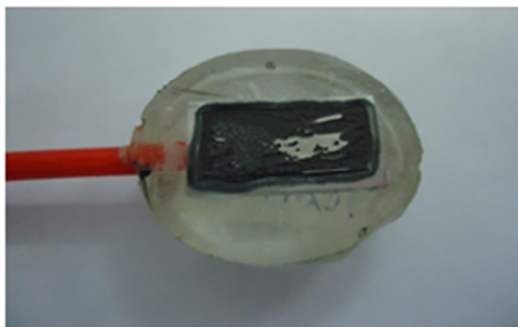
Figura IV.24 - Curva de Polarização Anódica 13%Cr com CO₂, T=amb, O₂ > 0,360 mg/L.

No microscópio ótico foram observados pites na superfície, conforme observado na Figura IV.25.



Figura IV.25 - Observação da superfície metálica após Polarização Anódica do aço 13%Cr com CO₂, T=amb, O₂ > 0,360 mg/L, 30X de aumento.

Quando o corpo de prova ficou submetido a valores de densidade de corrente cada vez maiores, a superfície foi ficando ainda mais atacada, e pites cada vez maiores e em toda a superfície foram surgindo, conforme a Figura IV.26.



(a)



(b)

Figura IV.26 - (a) Observação da superfície metálica a olho nu e (b) no MO com 30X de aumento após Polarização Anódica do aço 13%Cr com CO_2 , $T=\text{amb}$, $\text{O}_2 > 0,360 \text{ mg/L}$, submetido a altos valores de densidade de corrente, da ordem de $1,15 \times 10^{-4}$ em diante.

Ao comparar o aço 13%Cr na condição I, sem CO_2 , com a condição IV, com CO_2 , observou-se que o CO_2 presente no meio deslocou a curva de polarização anódica mais para a direita, confirmando a maior corrosividade do meio em presença de CO_2 com O_2 , conforme a Figura IV.27.

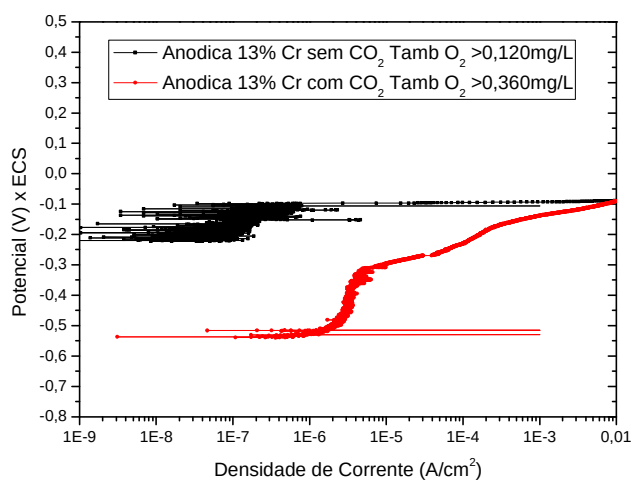


Figura IV.27 - Curvas de Polarização anódica plotadas nas condições I e IV.

- Condição V – Com CO₂, Temperatura ambiente, O₂ < 0,360mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

Também ocorreu dissolução ativa, conforme mostrado na Figura IV.28. A superfície metálica não ficou escura na superfície, e o fluido não sofreu alteração em seu aspecto. O potencial de corrosão foi de -0,6514V, e a densidade de corrente de corrosão apresentou o valor de $6,8116 \times 10^{-06} \text{ A/cm}^2$. No potencial de -0,3238 V a densidade de corrente subiu para $1,03 \times 10^{-04} \text{ A/cm}^2$. Considerando uma sobretensão de 50mV, o potencial anódico foi de -0,6014V e a densidade de corrente anódica foi de $3,00 \times 10^{-06} \text{ A/cm}^2$.

As observações feitas no MO e no MEV indicaram a presença de pites na superfície, conforme Figura IV.29.

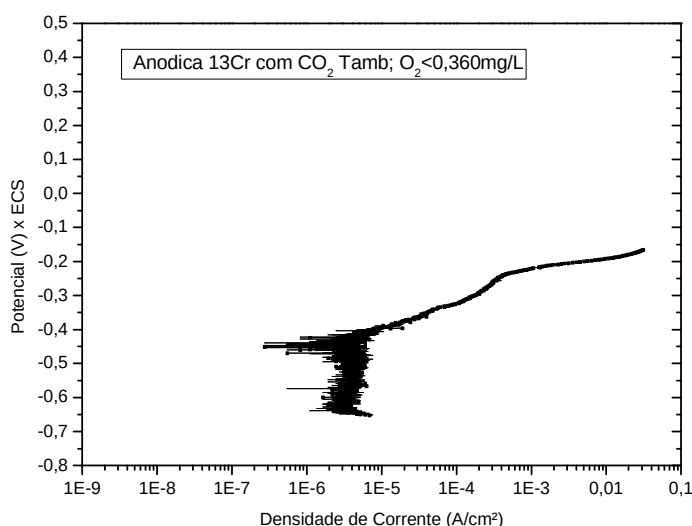


Figura IV.28 - Curva de Polarização Anódica 13%Cr com CO₂, T=amb, O₂ < 0,360 mg/L.

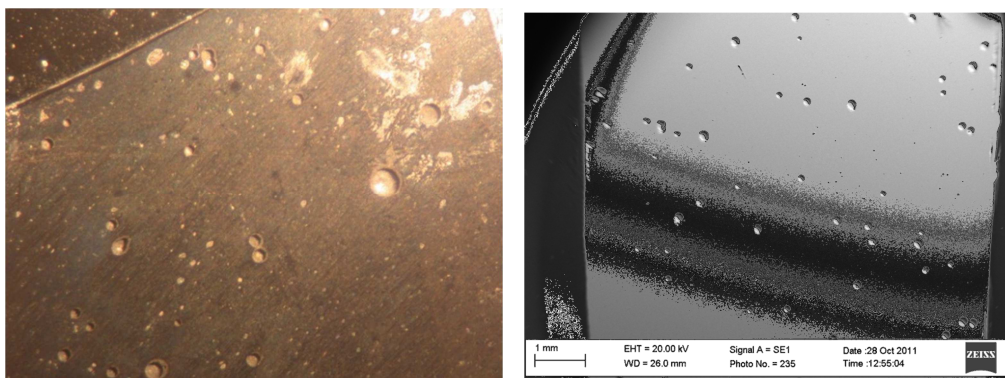


Figura IV.29 - Observação da superfície metálica com 30X de aumento no MO e observação no MEV após Polarização Anódica do aço 13%Cr com CO_2 , $T=\text{amb}$, $\text{O}_2 < 0,360 \text{ mg/L}$.

As curvas das condições II e V foram plotadas conforme a Figura IV.30. O CO_2 deslocou a curva um pouco mais para a direita, aumentando a corrosividade do meio, comparado ao meio com borbulhamento de N_2 , que inclusive mostrou uma pequena passivação que não ocorreu com a curva com CO_2 , que apesar de seu formato parecer uma passivação, a densidade de corrente já apresentou maiores valores.

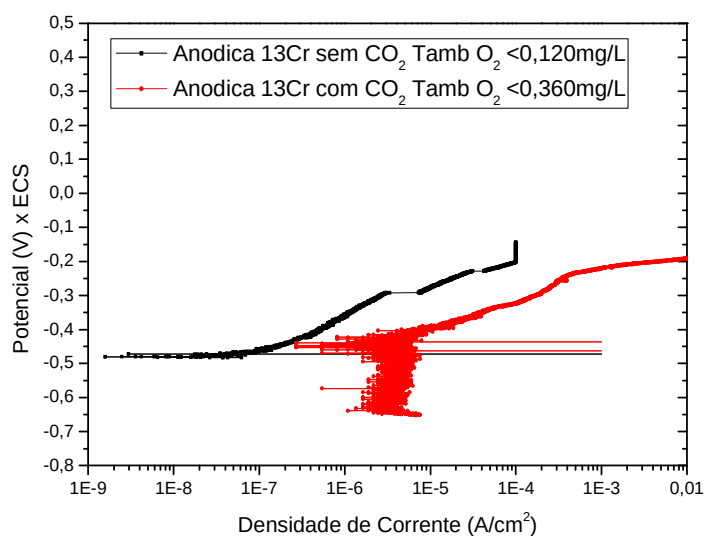


Figura IV.30 - Curvas de Polarização anódica plotadas nas condições II e V.

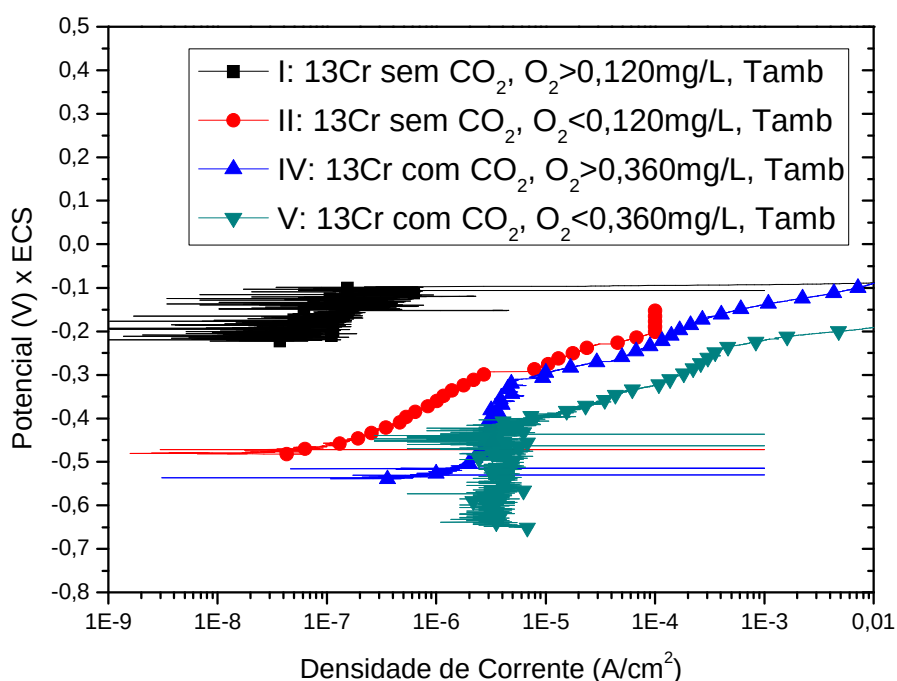


Figura IV.31 - Curvas de Polarização anódica plotadas nas condições I, II, IV e V.

As curvas das condições I, II, IV e V plotadas revelaram o comportamento do fluido de completção na temperatura ambiente, sem e com CO₂ no meio. Pode ser observado que a curva da condição I ficou a mais afastada de todas as curvas. Mesmo assim, foi possível analisar que a presença do CO₂, em temperatura ambiente, desloca a curva de polarização do aço 13%Cr mais para a direita, ou seja, ele deixa o meio mais corrosivo. Pode ser observado também que o comportamento das curvas das condições IV e V foram bem próximas, porque em ambas o CO₂ usado nos experimentos era comercial, então, mesmo a curva IV com valor de O₂ > 0,360 mg/L e a curva V com valores <0,360 mg/L de O₂, pode não ter ocorrido grande diferença em termos de O₂ no meio, o que não é o caso da curva I comparada com a curva II, pois na curva II, o teor de oxigênio foi em torno de 0,05mg/L, ou seja, muito baixo, o que pode ter provocado tanta diferença para a curva I.

- Condição VI – Com CO₂, Temperatura 60°C, O₂ < 0,360mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

Observou-se pelos dados da curva de polarização que houve uma pequena região de passivação do aço 13%Cr com CO₂ e temperatura de 60°C, quase imperceptível graficamente (somente de -0,4759V até -0,4207V). Analisando como um todo, O CO₂ no fluido de completação, em conjunto com a temperatura de 60°C, aumentaram a corrosividade do meio, conforme observado na Figura IV.32. Não foi observada a formação de um produto escuro na superfície. O fluido permaneceu inalterado.

Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura [37], ou seja, em meios com alto teor de cloretos e em alta temperatura, o aço 13%Cr apresenta a dissolução ativa, para pH em torno de 3,5.

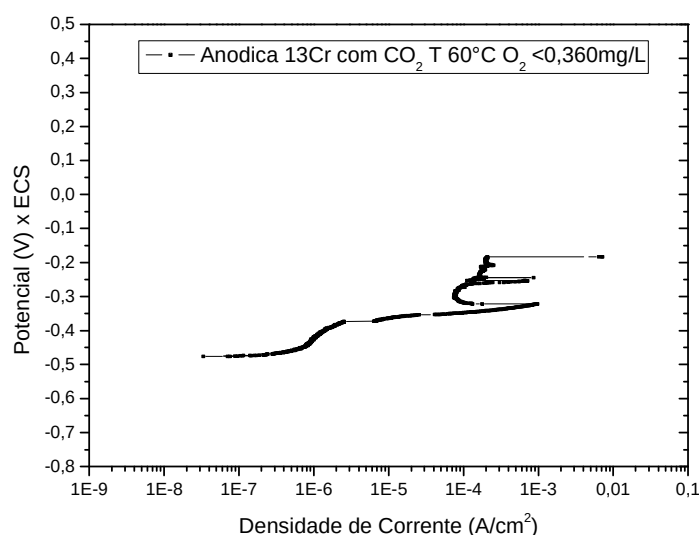


Figura IV.32 - Curvas de Polarização anódica do 13%Cr com CO₂, O₂<0,360mg/L, T=60°C.

O potencial de corrosão foi de -0,4759V, a densidade de corrente inicial foi de $3,308 \times 10^{-08}$ A/cm². No potencial de -0,4205V a densidade de corrente atingiu o valor de $1,038 \times 10^{-06}$ A/cm², e no potencial de -0,347V, a densidade de corrente subiu para $1,05 \times 10^{-04}$ A/cm². O potencial anódico com sobretensão de 50 mV foi de -0,4259V, e a densidade de corrente anódica foi de $9,680 \times 10^{-07}$ A/cm².

A Figura IV.33 mostra que na temperatura de 60°C, muitos sais se precipitam, e que os grãos do material ficam mais visíveis.

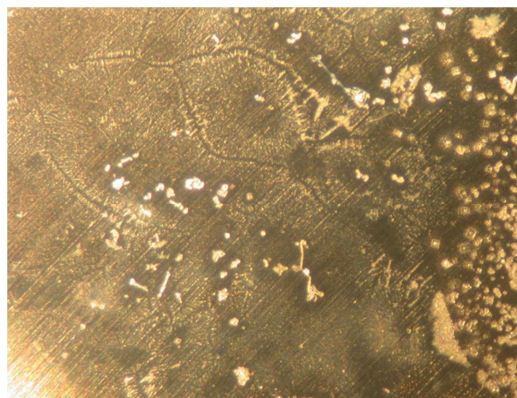


Figura IV.33 - Observação da superfície metálica do 13%Cr após Polarização anódica do 13%Cr com CO₂, O₂<0,360mg/L, T=60°C, 30X de aumento.

A Figura IV.34 mostra a comparação entre o ensaio com CO₂ na temperatura ambiente e na temperatura de 60°C.

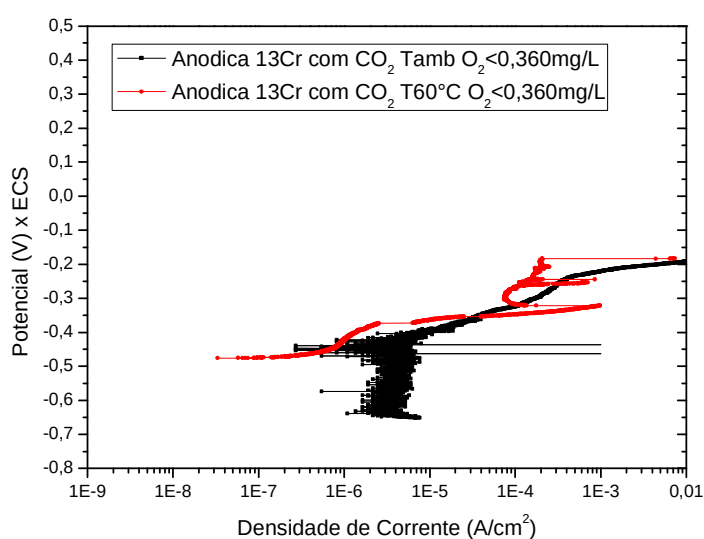


Figura IV.34- Polarização anódica do 13%Cr com CO₂, O₂<0,360mg/L, T amb e T=60°C.

A diferença entre elas se mostrou somente no início do ensaio, depois praticamente se sobrepõem. Tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura de 60°C o CO₂ aumenta a corrosividade do meio. Ficou evidente pelo gráfico que em

meios com CO₂, o efeito da temperatura não causou muita diferença no aspecto da curva.

Em meios sem CO₂, a temperatura de 60°C deslocou muito a curva de polarização para a direita, indicando que em ambiente sem CO₂, o efeito da temperatura é mais pronunciado quanto ao aumento da corrosividade do meio, conforme mostrado na Figura IV.35.

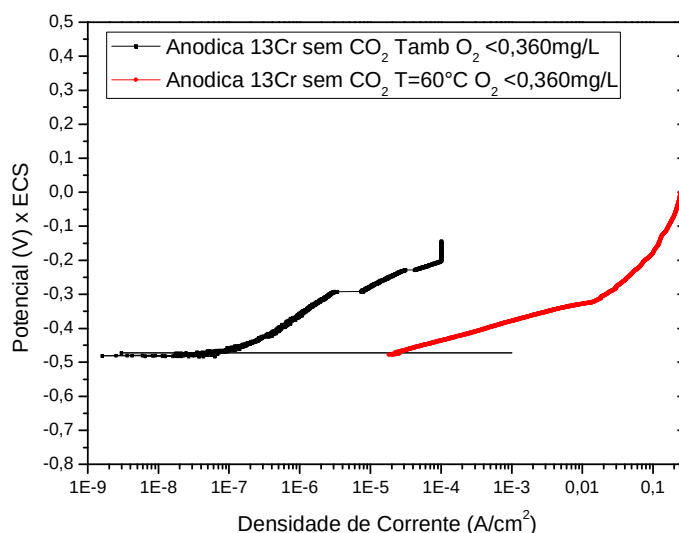


Figura IV.35 - Polarização anódica do 13%Cr sem CO₂, O₂<0,360mg/L, T amb e T=60°C.

A Figura IV.36 apresenta as curvas de polarização com as condições II, III, V e VI plotadas, ou seja, com e sem CO₂, nas temperaturas ambiente e de 60°C.

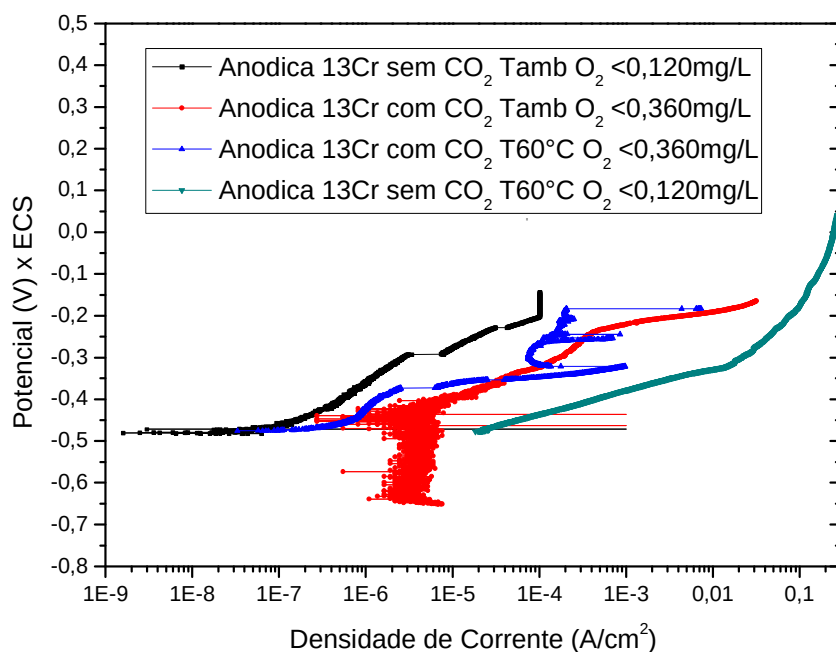


Figura IV.36 - Polarização anódica do 13%Cr sem CO₂ e O₂<0,120 mg/L e com CO₂, O₂<0,360mg/L nas T amb e T=60°C.

O gráfico acima mostrou que em meios sem CO₂, o aumento de temperatura provocou significativo aumento da corrosividade do fluido de completação nesta condição de ensaio, resultando em dissolução ativa. Em meios com CO₂, somente o início do processo o aumento da temperatura para 60°C foi pronunciado, e depois o efeito da temperatura é praticamente o mesmo da temperatura ambiente, visto que as curvas quase se sobrepõem.

IV.4.2.3 – Aço Inoxidável Super Martensítico S13%Cr

O aço S13%Cr, dentre todos os materiais estudados, foi o que apresentou regiões de mais ampla faixa de passivação em fluido de completação em todas as condições testadas, indicando ser o material mais resistente à corrosão comparado ao aço 1%Cr e 13%Cr.

Nos ensaios realizados em temperatura ambiente e sem CO₂, observou-se que quando a corrente atingiu altos valores, entre 10⁻⁴ e 10⁻² A, ocorria não somente pites

como uma espécie de “risco” profundo nas amostras, que se propagava em uma única direção, como se estivesse orientado ao longo da seção longitudinal do material.

O oxigênio contribuiu para a passivação do aço S13%Cr de forma mais significativa do que no aço 13%Cr, em fluido de completação com maiores teores de oxigênio no meio (condições I, IV, V e VI).

O aço S13%Cr, comparado ao aço 13%Cr, tem uma região passiva (formação de camada passiva) onde o aço 13%Cr tem um comportamento ativo, para um mesmo potencial, ou seja, o aço 13%Cr forma dissolução ativa, como no aço 1%Cr, e este resultado foi semelhante ao encontrado por [37]. Outro ponto importante foram os valores de densidade de corrente, que são menores para o aço S13%Cr comparado com os aços 13%Cr.

Em meios sem CO₂, porém com temperatura de 60°C, a região de passivação para o S13%Cr diminuiu, ou seja, a temperatura causou o efeito de aumentar a corrosividade do meio.

O CO₂ causou uma diminuição do pH do fluido para valores entre 3,5 e 5,5, aumentou a corrosividade do meio, deslocando a curva de polarização mais para a direita. Houve uma diminuição considerável da faixa de passivação, se assemelhando a um processo de dissolução ativa. Pites foram observados.

Com o aumento da temperatura e do teor de cloretos, tanto o aço 13%Cr como o aço S13%Cr ficam mais suscetíveis a corrosão por pites, mas nas condições analisadas, constatou-se que o aço S13%Cr foi menos suscetível ao ataque localizado.

A seguir serão apresentadas as condições de teste para o S13%Cr:

- Condição I - Sem CO₂, Temperatura ambiente, O₂ > 0,120 mg/L, sem borbulhar N₂, pH entre 8 e 9.

A Curva de Polarização está mostrada na Figura IV.37, onde pode ser observado que ocorreu passivação na faixa de potenciais entre -0,249V e 0,055V. O potencial inicial foi de -0,249V, e a densidade de corrente de passivação foi de $5,038 \times 10^{-08}$ A/cm². No potencial de 0,055V a densidade de corrente começou a subir para valores de $1,060 \times 10^{-06}$ A/cm², e em potenciais de 0,063V, o valor de densidade de corrente subiu para $1,03 \times 10^{-04}$ A/cm².

Observou-se que neste ensaio o fluido não apresentou alterações. A superfície metálica ficou com o aspecto de riscos profundos, e logo surgiram pites na superfície, pois como pode ser observado na curva abaixo, os valores de densidade de corrente chegaram a valores bem altos, da ordem de 1×10^{-02} A, como pode ser visto na Figura IV.38. Mesmo deixando o ensaio somente até a região de passivação, os valores de densidade de corrente apresentavam um pico, indicando a ocorrência de pites, que logo em seguida eram observados na superfície metálica a olho nu, e com melhor visualização pelo MO.

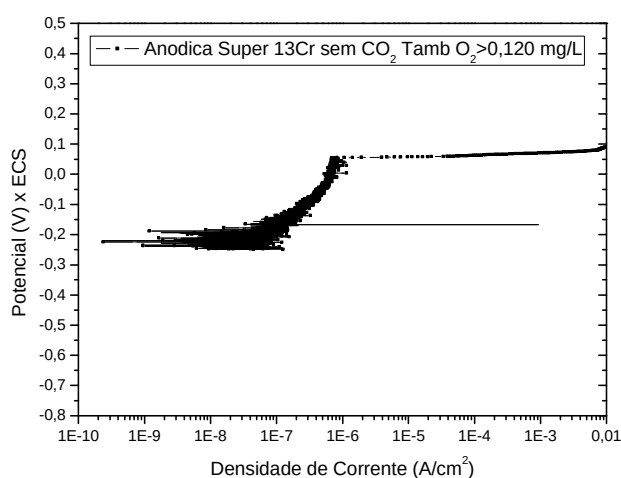


Figura IV.37 - Polarização anódica do Super 13%Cr sem CO₂ e O₂>0,120 mg/L , Tamb.

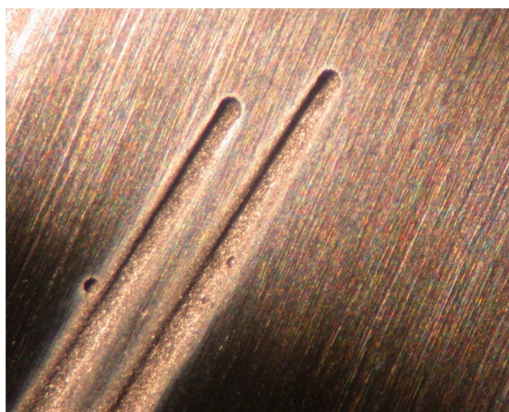


Figura IV.38 - Observação no MO da superfície metálica após polarização anódica do Super 13%Cr sem CO₂ e O₂>0,120 mg/L , Tamb, 30X de aumento.

Comparando-se o aço inoxidável S13% Cr com o aço inoxidável 13%Cr, nestas mesmas condições de ensaio, ficou clara a superioridade deste último, pois teve uma maior faixa de passivação. O ΔE_p foi de 0,304V para o Super 13%Cr.

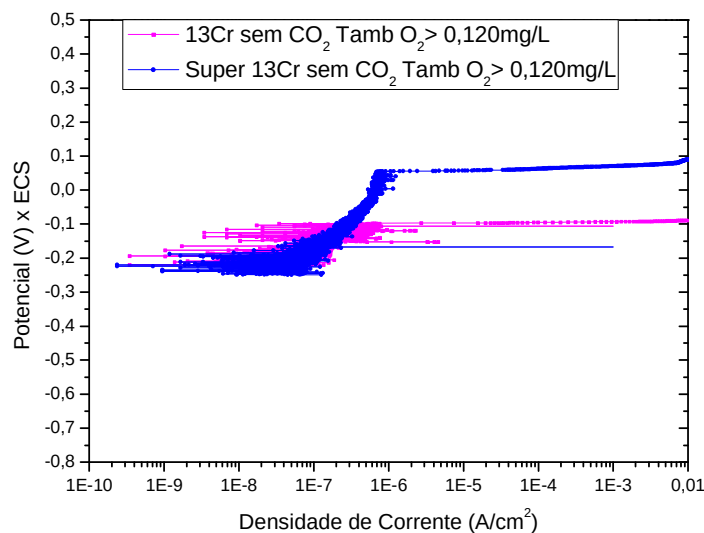


Figura IV.39 - Comparação entre o 13%Cr e S13%Cr - polarização anódica sem CO_2 e $\text{O}_2 > 0,120 \text{ mg/L}$, Tamb.

- Condição II - Sem CO_2 , Temperatura ambiente, $\text{O}_2 < 0,120 \text{ mg/L}$, borbulhando N_2 , pH entre 8 e 9.

De acordo com a Figura IV.40, o aço S13%Cr apresentou passivação nesta condição. O potencial de corrosão neste caso ficou um pouco mais baixo, no valor de -0,3572V, já que o meio ficou com concentrações mais baixas de oxigênio. A densidade de corrente foi de $5,75 \times 10^{-08} \text{ A/cm}^2$.

Com borbulhamento de N_2 no meio, o teor de oxigênio ficou em torno de 0,05mg/L.

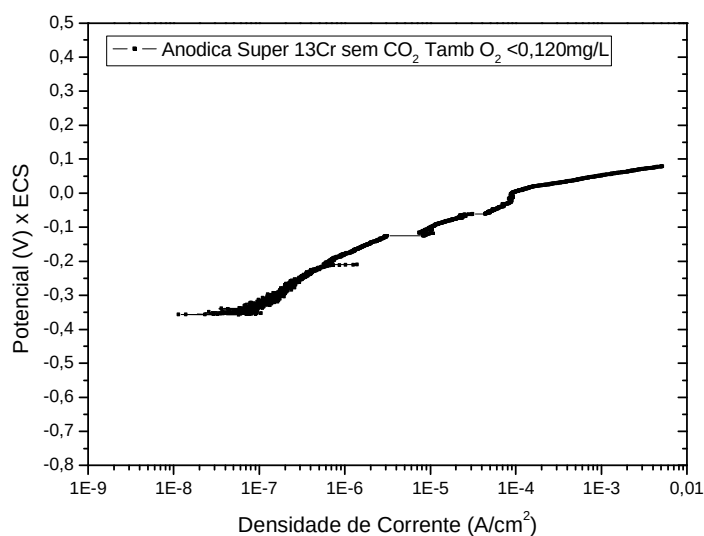


Figura IV.40 - Polarização anódica do aço S13%Cr sem CO₂ e O₂ < 0,120 mg/L , Tamb.

Ocorreu a passivação na faixa de potenciais entre -0,3572V e -0,1782V. No potencial de -0,1782V a densidade de corrente subiu para valores de $1,0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, e em potenciais de 0,005V, os valores de densidade de corrente subiram para $1,01 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. O valor de ΔE_p foi de 0,179V.

O fluido permaneceu inalterado após o ensaio, e surgiram pites visíveis a olho nu e ao MO. Também no MO foram vistos alguns grãos do material, e algumas regiões escuras, indicando que alguma camada começou a se formar durante o ensaio, como na Figura IV.41.

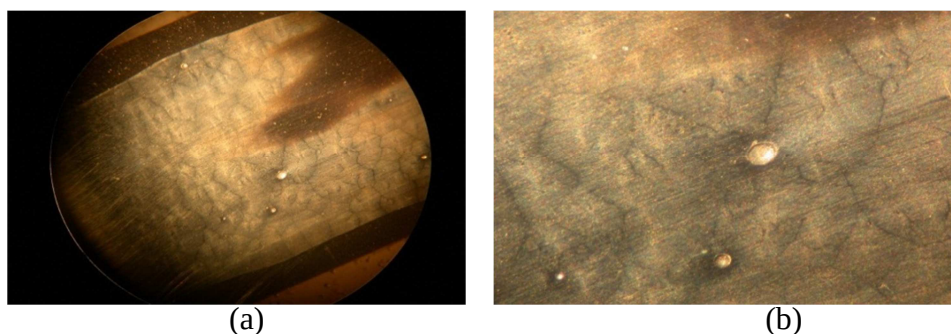


Figura IV.41 - (a) e (b) Observação da superfície metálica após o ensaio de polarização anódica do S13%Cr sem CO₂ e O₂ < 0,120 mg/L , Tamb, 30X de aumento.

Pela observação acima, os pites ficaram grandes devido aos altos valores de densidade de corrente obtidos na curva de polarização. A Figura IV.42 compara os ensaios das condições I e II.

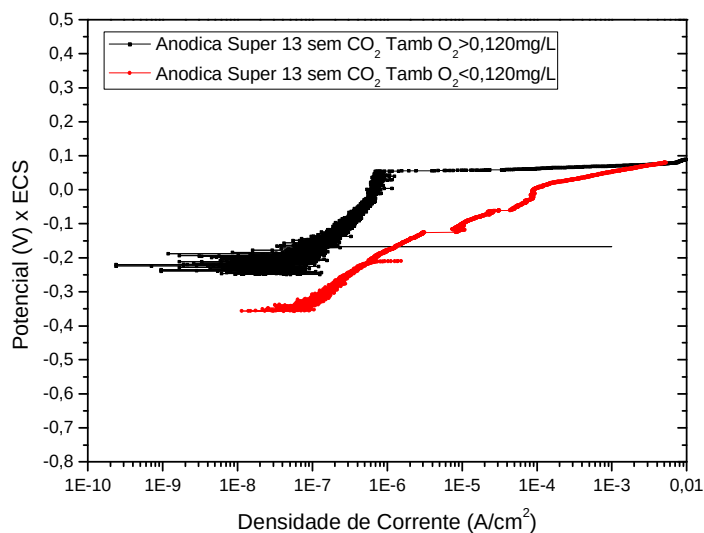


Figura IV.42 - Polarização anódica do S13%Cr sem CO₂: O₂ > 0,120 mg/L e O₂ < 0,120 mg/L , Tamb.

Observou-se que oxigênio auxiliou no processo de passivação do aço S13%Cr, além de aumentar o potencial do meio.

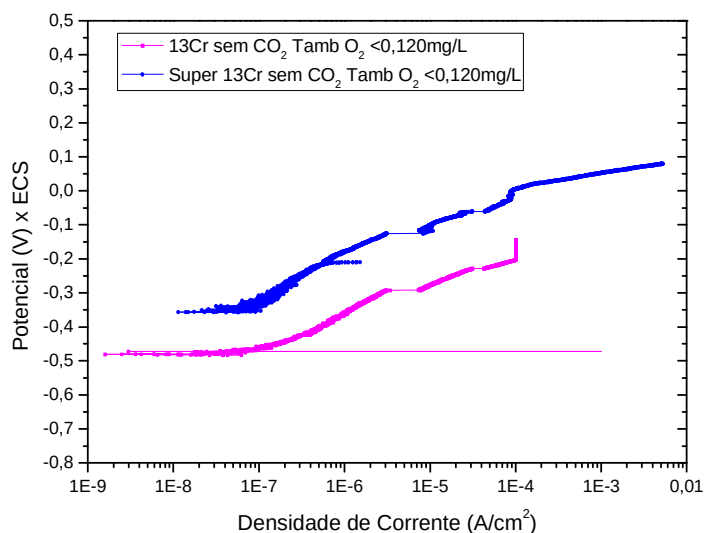


Figura IV.43 - Comparação entre o aço 13%Cr e o aço S13%Cr - polarização anódica sem CO₂ e O₂ < 0,120 mg/L , Tamb.

De acordo com a Figura IV.43, o aço S13%Cr mostrou-se superior ao 13%Cr nas mesmas condições.

- Condição III - Sem CO₂, Temperatura 60°C, O₂ < 0,120 mg/L, borbulhando N₂, pH entre 8 e 9.

A temperatura de 60°C e em fluido de completação com borbulhamento de nitrogênio e com baixo oxigênio, diminuiu a faixa de passivação do aço S13%Cr. O potencial inicial de corrosão foi de -0,202V, e a corrente de passivação apresentou o valor de $7,76 \times 10^{-08}$ A/cm². A faixa de passivação ocorreu entre -0,202V a -0,057V. No potencial de -0,057V a densidade de corrente aumentou para $1,01 \times 10^{-06}$ A/cm², e no potencial de -0,056V, a densidade de corrente foi para $1,01 \times 10^{-06}$ A/cm². O valor de ΔE_p foi de 0,145V.

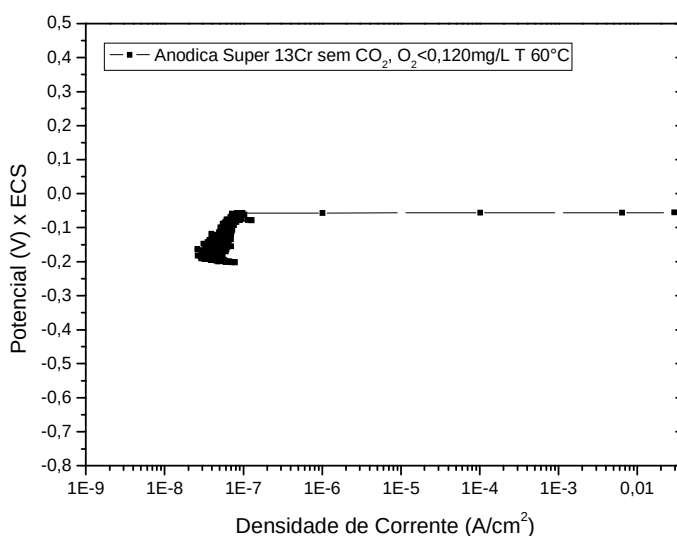
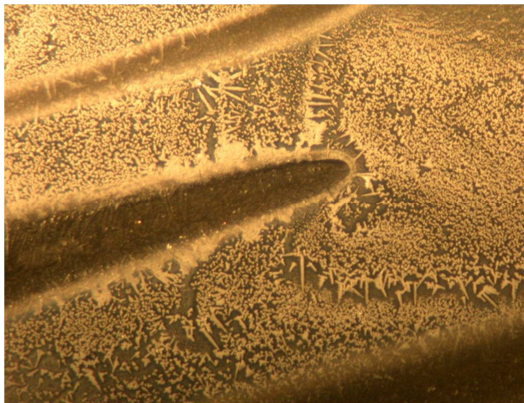
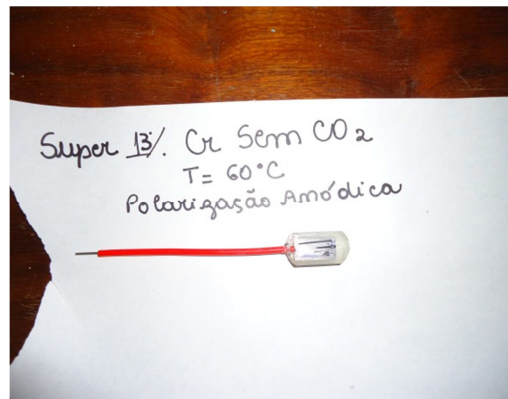


Figura IV.44 - Polarização Anódica do aço S13%Cr sem CO₂, T=60°C, O₂ < 0,120 mg/L.

O fluido de completação não apresentou alterações. A superfície metálica ficou aparentemente sem camada escura em toda a superfície, mas visualmente teve riscos profundos e pites, mesma aparência que na condição I e presença também de sais na superfície, conforme Figura IV.45.



(a)



(b)

Figura IV.45 - (a) Observação da superfície metálica no MO e (b) fotografia ambos obtidas após a Polarização Anódica do aço S13%Cr sem CO₂, T=60°C, O₂ < 0,120 mg/L.

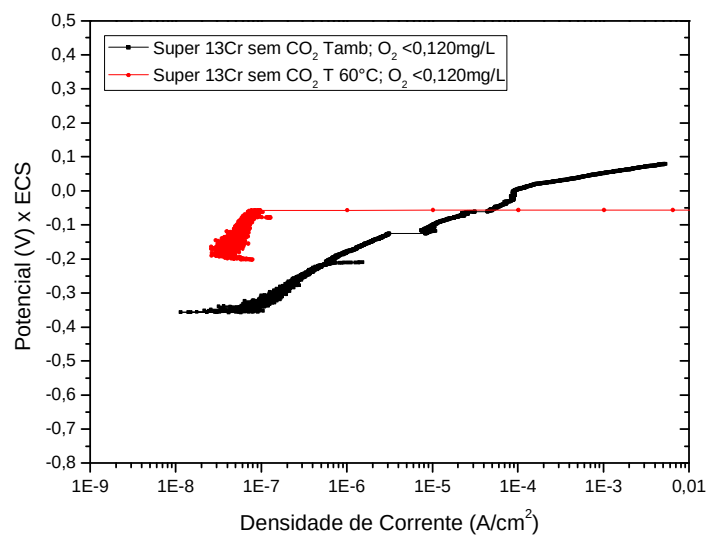


Figura IV.46- Polarização anódica do aço S13%Cr sem CO₂. O₂ < 0,120 mg/L nas temperaturas ambiente e de 60°C.

A temperatura de 60°C fez o potencial de corrosão do aço S13% aumentar em relação ao mesmo experimento na temperatura ambiente, e imediatamente após a passivação, ocorreu um brusco aumento na densidade de corrente, enquanto que este aumento se deu de forma gradual em temperatura ambiente. Como a diferença de faixa de passivação em temperatura ambiente foi de 0,179V e em 60°C foi de 0,145V, pode-

se dizer que a temperatura de 60°C não foi muito severa para o fluido de completação nesta condição de teste.

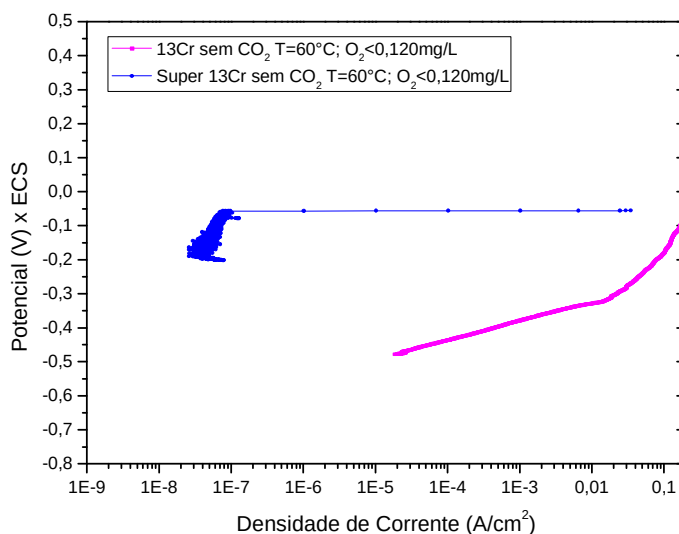


Figura IV.47 - Polarização anódica do aço 13% Cr e Super 13%Cr sem CO₂; O₂<0,120 mg/L, T= 60°C.

Comparando-se o aço 13%Cr com o aço S13%Cr (Figura IV.47) observou-se grande diferença no comportamento de ambos os aços. Pode ser observado que nas mesmas condições, a temperatura de 60°C é mais crítica para o aço inoxidável martensítico 13%Cr, em fluido de completação sem CO₂.

- Condição IV – Com CO₂, Temperatura ambiente, O₂ > 0,360 mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

O CO₂ acidificou o fluido de completação para valores de pH entre 3,5 e 5,5. Ocorreu pelo gráfico da Figura IV.48 um pequeno intervalo de passivação, compreendido entre -0,4138V e -0,368V, com um ΔE_p de 0,0458V, muito pequeno se comparado aos casos anteriores.

Houve um deslocamento da curva de polarização mais para a direita. A superfície metálica da amostra não ficou escura após o ensaio. O aspecto do fluido de completação permaneceu inalterado.

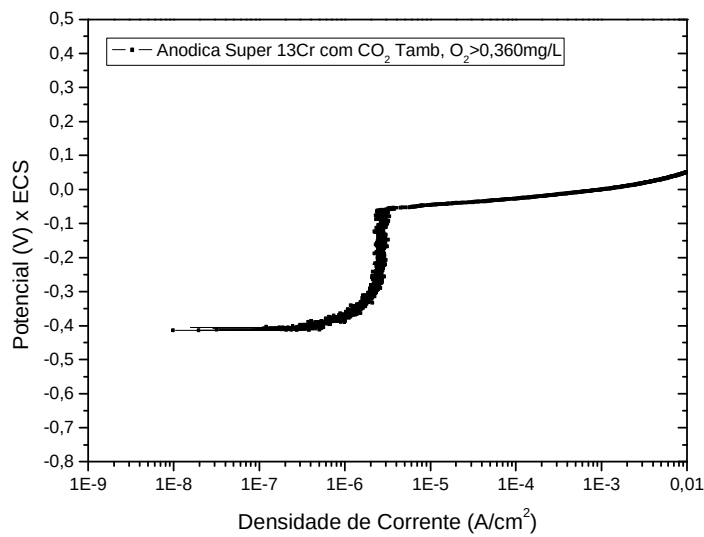


Figura IV.48 - Polarização anódica do aço S13%Cr com CO_2 : $\text{O}_2 > 0,360 \text{ mg/L}$, Tamb.

Ocorreu um aumento brusco de densidade de corrente logo após os valores de $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. O potencial de corrosão foi de -0,4138V, e a densidade de corrente de corrosão foi de $9,768 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. No potencial de -0,3714V, a corrente já foi para o valor de $1,05 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, e em -0,026V, o valor de densidade de corrente subiu para $1,00 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

Pites foram observados no MO e MEV, conforme a Figura IV.49. O fluido não apresentou alteração.

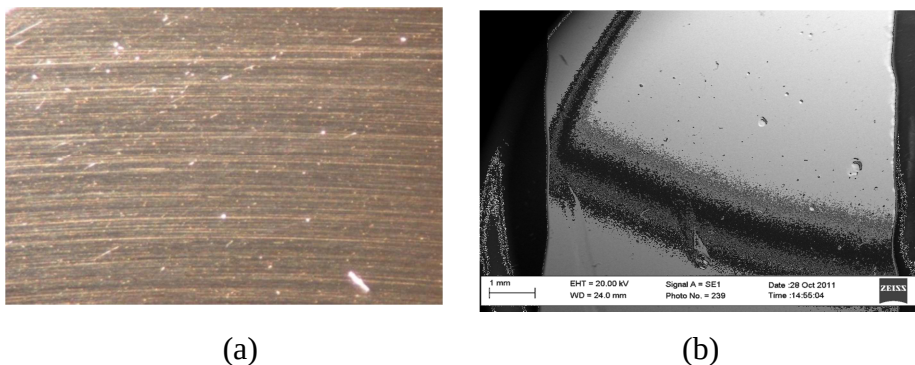


Figura IV.49 – (a) Observação no MO com aumento de 30X e (b) no MEV da superfície metálica após a Polarização anódica do aço S13%Cr com CO_2 : $\text{O}_2 > 0,360 \text{ mg/L}$, Tamb.

A Figura IV.50 mostra o efeito do CO_2 na corrosão do aço S13%Cr. O CO_2 aumentou a corrosividade do meio, deslocando a curva de polarização mais para a direita, bem como diminuindo os valores de potenciais.

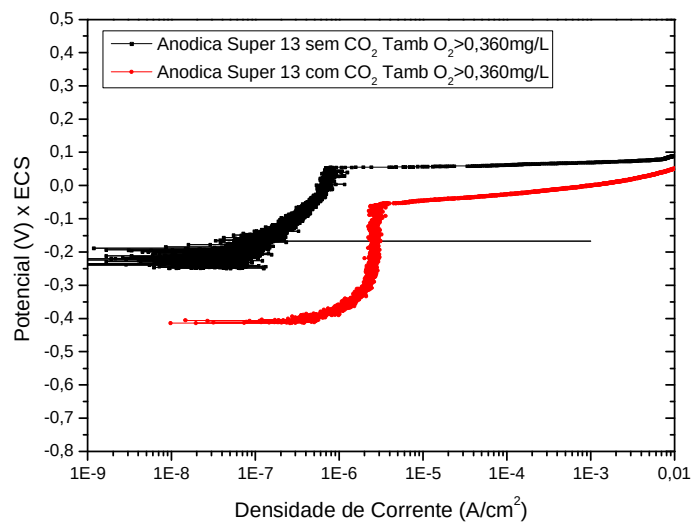


Figura IV.50 - Polarização anódica do aço S13%Cr sem e com CO₂:
O₂>0,360 mg/L, Tamb.

A Figura IV.51 compara os aços 13%Cr e S13%Cr em meios com CO₂ na temperatura ambiente. Também em ambientes com CO₂, o aço supermartensítico se mostrou melhor que o martensítico, com ΔE_p superior, de 0,0424V para o aço S13%Cr e 0,0135V para o aço 13%Cr. Ambos os materiais sofreram corrosão localizada.

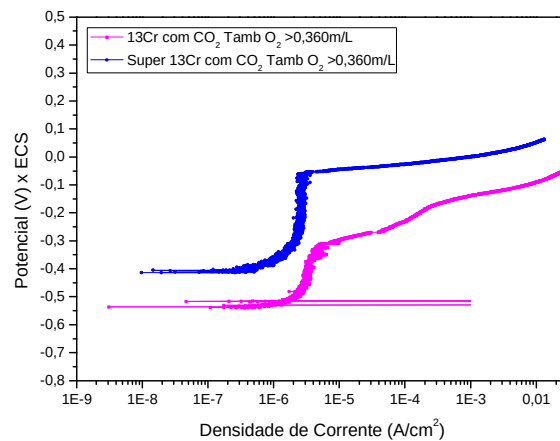


Figura IV.51 - Polarização anódica do 13%Cr e Super13%Cr com CO₂:
O₂>0,360 mg/L, Tamb.

- Condição V – Com CO₂, Temperatura ambiente, O₂ < 0,360 mg/L, pH entre 3,5 e 5,5.

A Figura IV.52. mostra a região de passivação para o aço S13%Cr. O potencial de corrosão do meio foi de -0,4964V, e a densidade de corrente no potencial de corrosão foi de $6,37 \times 10^{-9}$ A/cm². A faixa de passivação foi de -0,4964V até -0,1398V.

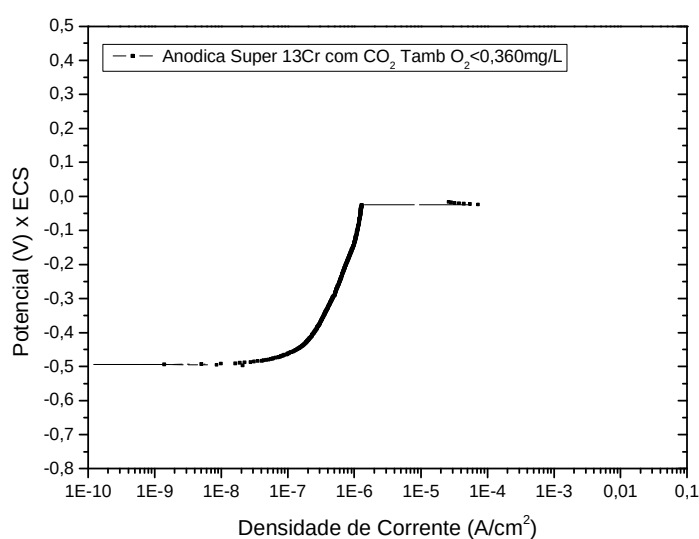


Figura IV.52 - Polarização anódica do S13%Cr com CO₂ :
O₂<0,360 mg/L, Tamb.

O fluido ficou sem alteração, e a superfície metálica está apresentada na Figura IV.53.

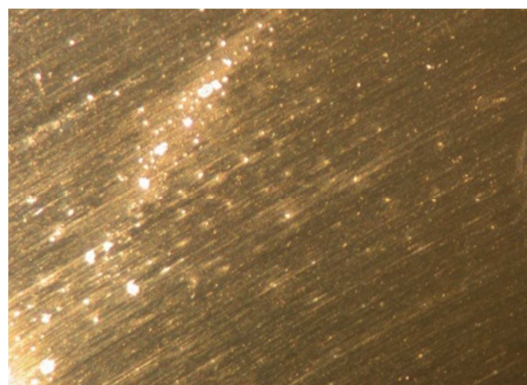


Figura IV.53 - Superfície metálica observada no MO com 30X de aumento após Polarização anódica do aço S13%Cr com CO₂: O₂<0,360 mg/L, Tamb.

O valor de ΔE_p foi de 0,3566V para o aço S13%Cr com $O_2 < 0,360 \text{ mg/L}$ enquanto que para os meios com maior teor de oxigênio ($> 0,360 \text{ mg/L}$), o valor de ΔE_p foi de 0,0458V.

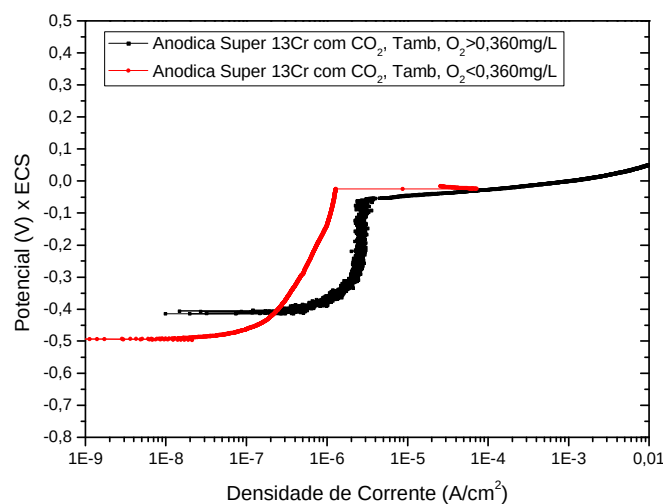


Figura IV.54 - Polarização anódica do aço S13%Cr com CO_2 :
 $O_2 > 0,360 \text{ mg/L}$ e $O_2 < 0,360 \text{ mg/L}$, Tamb.

Mesmo com a presença de CO_2 no fluido de completação, o aço inoxidável S13%Cr apresentou passivação, conforme pode ser observado na Figura IV.55.

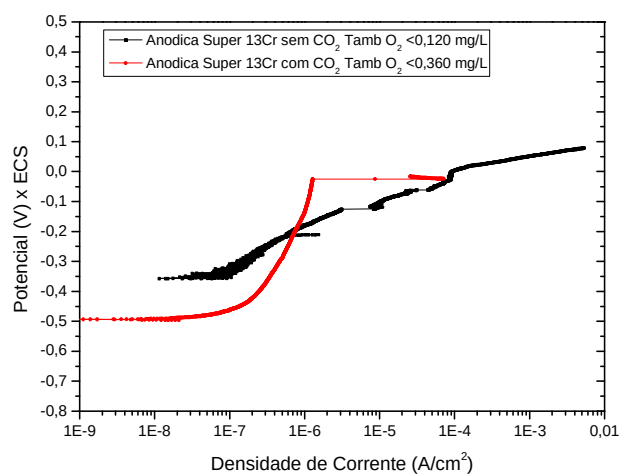


Figura IV.55 - Polarização anódica do aço S13%Cr sem e com CO_2 : $O_2 < 0,360 \text{ mg/L}$, Tamb.

Quanto ao efeito do CO_2 na corrosividade do aço S13%Cr comparado ao 13%Cr, observou-se a superioridade do primeiro em relação ao último. Mesmo em meios com CO_2 , o aço S13%Cr foi capaz de passivar-se.

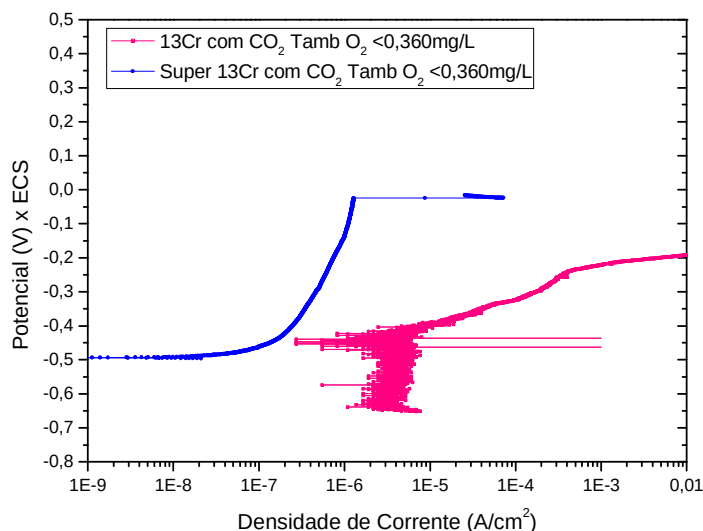


Figura IV.56 - Polarização anódica do aço 13% Cr e do aço S13%Cr com CO_2 : $\text{O}_2 < 0,360 \text{ mg/L}$, Tamb.

- Condição VI – Com CO_2 , Temperatura 60°C , $\text{O}_2 < 0,360 \text{ mg/L}$, pH entre 3,5 e 5,5.

Observou-se pelos dados da curva de polarização que houve uma considerável região de passivação do aço S13%Cr com CO_2 e temperatura de 60°C . A Figura IV.57 mostrou que o meio com CO_2 e temperatura de 60°C não afetaram muito a resistência a corrosão do aço S13%cr em fluido de completação.

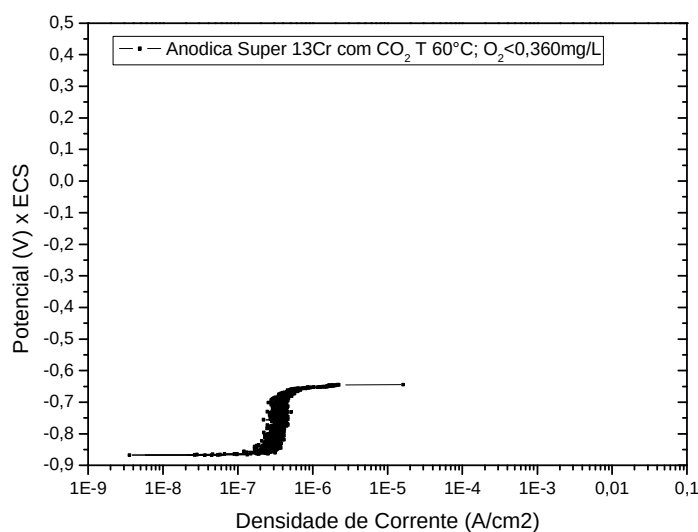


Figura IV.57 - Polarização anódica do Super13%Cr com CO₂: O₂<0,360 mg/L, T=60°C.

Observou-se pelo gráfico acima que a região de passivação ficou entre -0,8678V até -0,6535V, ou seja, o ΔE_p foi de 0,2143V. O potencial de corrosão foi de -0,8678V, e a densidade de corrente de passivação foi de $4,51E-08 \text{ A/cm}^2$.

Ao final do teste, o fluido ficou sem alteração visual, e nenhuma camada preta foi formada na superfície. No MO foram observados sais precipitados na superfície metálica, e umas manchas escuras, conforme a Figura IV.58.

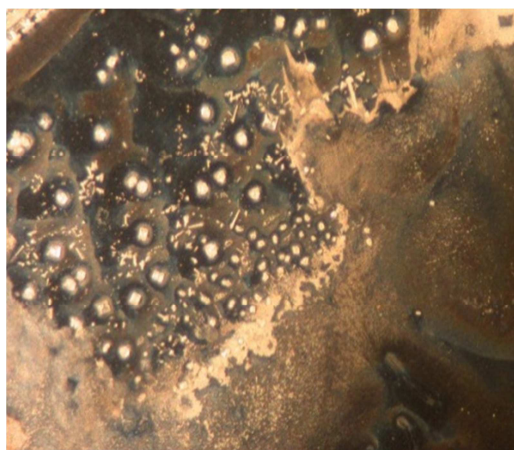


Figura IV.58 - Observação da Superfície metálica no MO após Polarização anódica do aço S13%Cr com CO₂: O₂<0,360 mg/L, T=60°C, aumento de 30X.

A Figura IV.59 mostra que para a mesma temperatura, ou seja 60°C no caso do ensaio, a presença do CO₂ aumenta a corrosividade do fluido de completção.

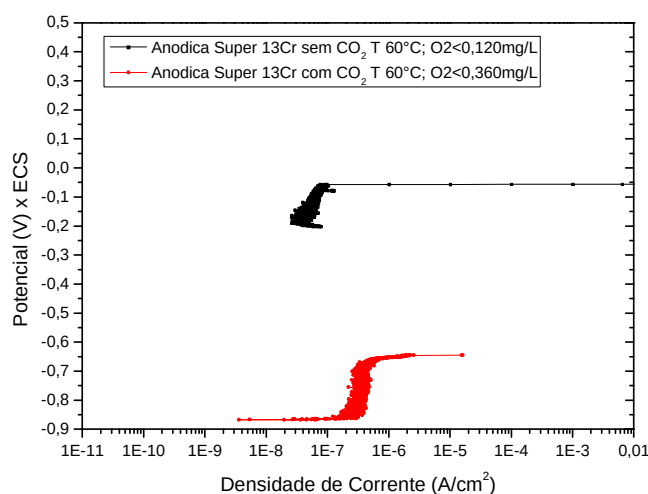


Figura IV.59 - Polarização anódica do aço S13%Cr sem CO₂, O₂<0,120 mg/L e com CO₂, O₂<0,360 mg/L, ambos em T=60°C.

Analizando o aço S13%Cr nas condições testadas, I, II, , IV, V, pode ser observado que para os maiores teores de oxigênio ocorreu a passivação. Na temperatura ambiente, a maior resistência a corrosão do aço S13%Cr ocorreu em fluido de completção sem CO₂, com nível de oxigênio > 0,120 mg/L.

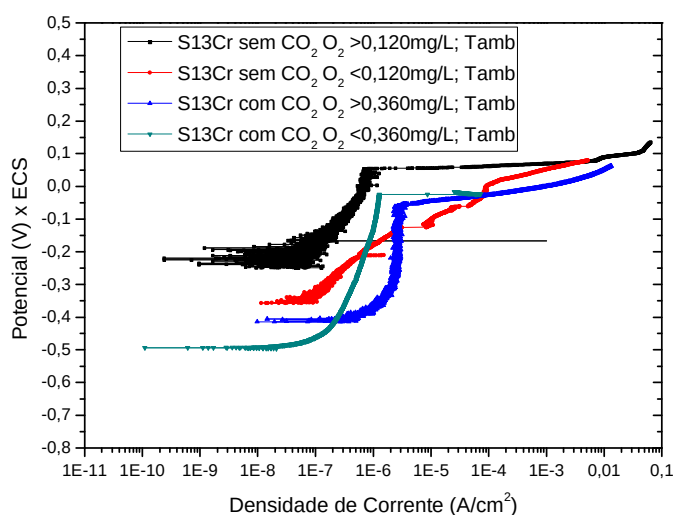


Figura IV.60 - Polarização anódica do aço S13%Cr sem CO₂, O₂<0,120 mg/L e com CO₂, O₂<0,360 mg/L, ambos em T ambiente.

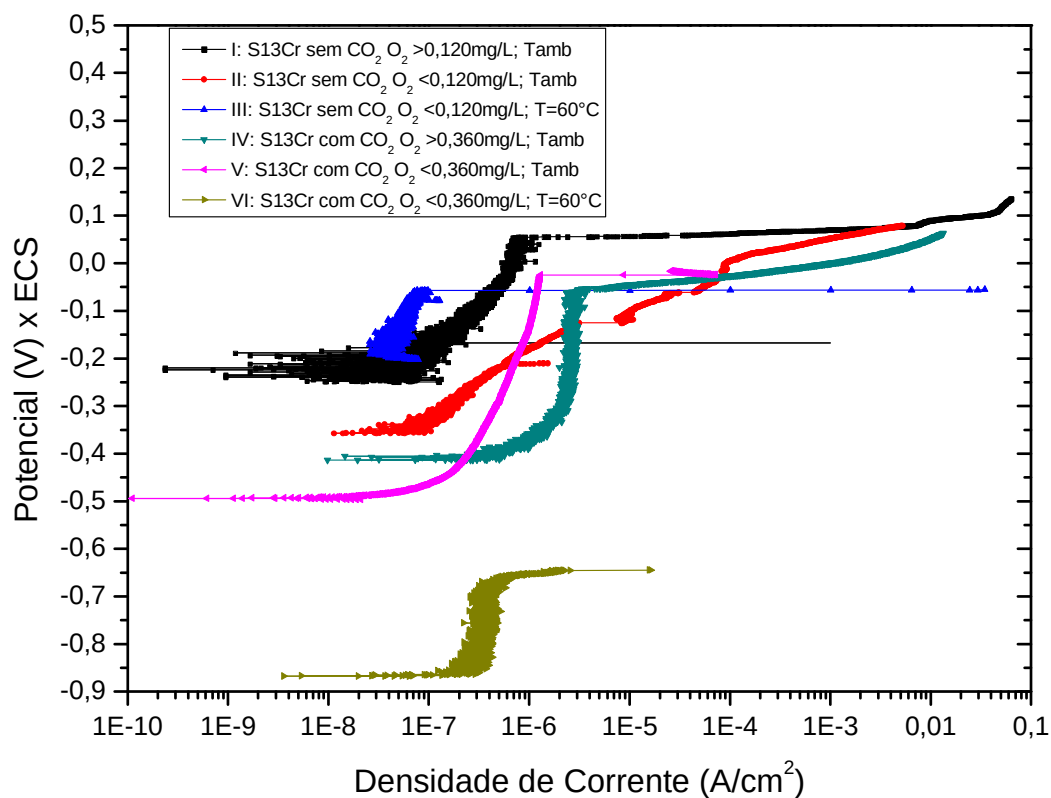


Figura IV.61 - Polarização anódica do aço S13%Cr sem CO₂, O₂<0,120 mg/L e com CO₂,O₂<0,360 mg/L, em Tamb e T=60°C.

A condição mais crítica testada para o aço S13%Cr, comparando com todas as condições testadas, I, II, III, IV, V e VI, foi em fluido de completção com CO₂ e na temperatura de 60°C.

IV.5 -ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

IV.5.1 – Aço Carbono Baixa Liga 1%Cr

Os corpos de prova (cupons) de aço carbono baixa liga de dimensões 20mm x10mm x5mm foram preparados conforme procedimento descrito no Capítulo III. Após preparados, os mesmos foram pesados em uma balança analítica digital. Dois dos corpos de prova também foram pesados após os 14 dias de duração do ensaio. As outras

duas amostras não foram pesadas, para que o produto formado na superfície não fosse removido com o intuito de ser avaliado pelas técnicas de Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS). Também foi realizado ensaio em três amostras de aço 1%Cr durante 34 dias de ensaio.

De acordo com os resultados obtidos, o aço 1% Cr apresentou corrosão uniforme e corrosão localizada, em fluido de completação saturado com CO₂ na temperatura de 60°C, e segundo [30], os aços carbono em temperaturas até 60°C tendem a ter corrosão por pites, além da corrosão uniforme.

Antes de iniciar o aquecimento para 60°C e o borbulhamento com CO₂ para saturação do meio, a temperatura lida foi de 29°C, o teor de oxigênio de 2748ppb, e o pH do fluido foi de 8,66.

No início do teste, o teor de oxigênio medido foi de 0,09ppb. A relação de área foi mantida >20ml/cm², o volume de fluido na célula foi calculado para 1750mL na autoclave de liga 276 e 850mL na autoclave de vidro. A temperatura durante todo o ensaio foi mantida 60°C, com o borbulhamento de 100 psi de CO₂ na solução para o ensaio na autoclave de liga 276 e 50 psi de CO₂ para o ensaio em autoclave de vidro.

Diferentemente dos ensaios de polarização anódica, para os ensaios com perda de massa utilizou-se um CO₂ puro, sem mistura com oxigênio, o que gerou valores muito pequenos na leitura do teor de oxigênio.

A Tabela IV.8 apresenta as massas obtidas antes e após o ensaio dos corpos de prova dos aços 1%Cr.

Tabela IV.8- Dados da pesagem dos corpos de prova 1%Cr, após 14 dias em imersão em fluido de completação 9,4ppg, em condições estáticas, com 100 psi de CO₂, T=60°C, O₂< 0,120mg/L, pH<5,5.

Aço Carbono Baixa Liga 1%Cr		
Nº das Amostras	Massa antes do Ensaio (g)	Massa após o Ensaio (g)
1	7,4047	7,2225
2	7,4087	7,2278
3	7,3518	-
4	7,4049	-

A Figura IV.62 apresenta o aspecto da superfície dos corpos de prova 1 e 2 após 14 dias de ensaio de perda de massa, seguidas da limpeza para decapagem com uma pasta cristal, imersão por 1 min em solução Clarke (mistura de ácido clorídrico + cloreto estanhoso e trióxido de antimônio), um minuto em água e mais um minuto em acetona.

Usando a equação (XXXVII), foram encontrados os seguintes valores para o cálculo de perda de massa para as amostras 1 e 2:

Para 100 psi de CO₂:

- Corpo de Prova 1:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(7,4047 - 7,2225) \times 8,76 \times 10^4}{7,33 \times 336 \times 7,86}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 0,82 \text{ mm/ano}$$

- Corpo de Prova 2:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(7,4087 - 7,2278) \times 8,76 \times 10^4}{7,33 \times 336 \times 7,86}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 0,82 \text{ mm/ano}$$

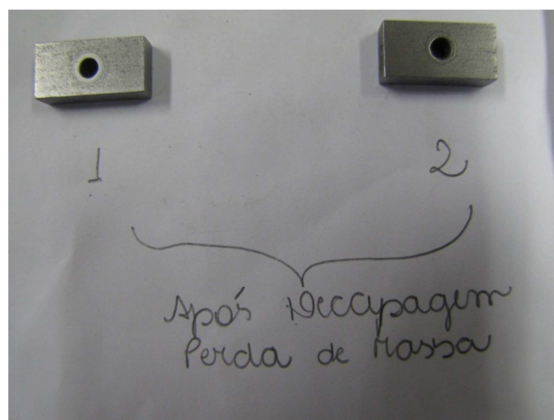


Figura IV.62 - Aspecto visual dos corpos de prova 1 e 2 dos aços 1%Cr após decapagem química referente ao ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb.

Para o ensaio com 50psi de CO₂, temperatura de 60°C, em fluido de completação, durante 34 dias de ensaio, o aço 1%Cr apresentou os valores de perda de massa de 0,84mm/ano e 1,10mm/ano, para os cps 1 e 2, respectivamente.

O valor obtido foi considerado alto para os aços carbono, pois segundo Kina, [46], a corrosividade acima de 0,25mm/ano para uma taxa de corrosão uniforme é considerada severa.

Após o cálculo de perda de massa, as amostras foram encaminhadas para um Microscópio Ótico de Reflexão, para avaliar a ocorrência de corrosão localizada, e preparadas conforme descrito no capítulo III. Antes de ser preparada, a amostra foi fotografada, conforme a Figura IV.63. Observou-se que a amostra 1%Cr apresentou um estado de deterioração da superfície.



Figura IV.63 - Aspecto visual dos corpos de prova 1 e 2 dos aços 1%Cr após decapagem química referente ao ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb. MO - Aumento 8X.

A análise por pite foi realizada em quatro áreas distintas da amostra, como exemplificado na Figura IV.64, sendo estas designadas por região A, B, C e D. Foram analisados os dois lados de cada amostra. Observou-se assim que ambas as superfícies apresentaram corrosão localizada semelhante, ou seja, não se observou maior corrosão localizada em um lado específico de uma mesma amostra.

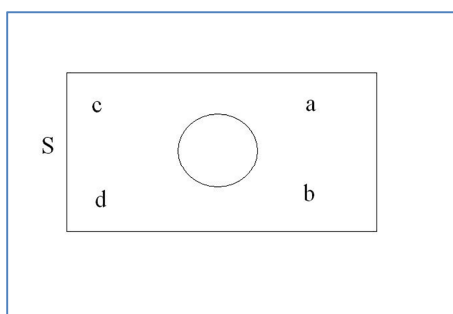


Figura IV.64 - Mapa esquemático das observações feitas nas amostras 1 e 2 dos aços 1%Cr, após ensaio de perda de massa seguido da decapagem química.

A Figura IV.65 mostra as quatro regiões dos corpos de prova (cps) 1 e 2 observadas no microscópio ótico (MO). Surgiram muitos pites na superfície, indicando que o aço carbono baixa liga 1%Cr nas condições ensaiadas apresentou além de corrosão uniforme, a corrosão localizada, ocasionada pela presença do CO₂ no meio, o que está de acordo com a literatura [28].

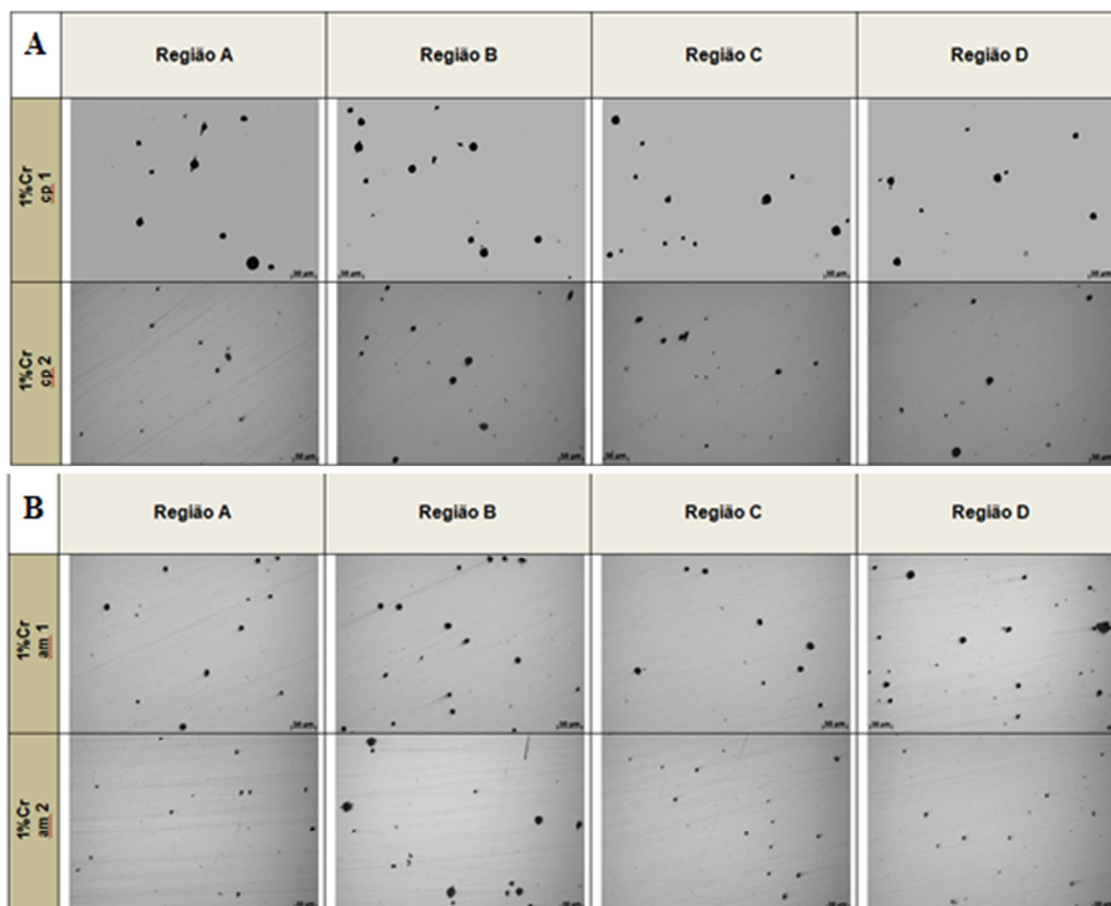


Figura IV.65 - Mapa de imagens das amostras do aço 1%Cr nas regiões de análise. MO - Aumento 200X. Corpos de Prova 1 e 2. **A** = 100 psi de CO₂, 14 dias de ensaio; **B** = 50 psi de CO₂, 34 dias de ensaio.

Pela observação acima, o aço 1%Cr mostrou uma grande densidade de pites por área analisada. De acordo com a Norma ASTM G46 [49], pode se classificar os corpos de prova da Figura IV.65, comparando a densidade de pites e o tamanho como do tipo A3-B3.

A Figura IV.66 mostra o aspecto da superfície metálica dos corpos de prova 3 e 4 logo após os 14 dias de ensaio, sem limpeza da superfície.

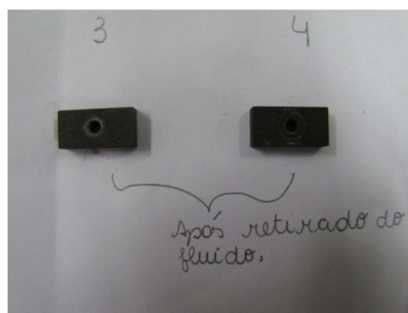


Figura IV.66 - Aspecto visual dos corpos de prova 3 e 4 dos aços 1%Cr após ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb, sem a decapagem química.

Observou-se uma camada escura cobrindo todos os corpos de prova (1,2,3 e 4), mas os corpos de prova 3 e 4 do ensaio com 100psi de CO₂ e o corpo de prova do ensaio com 50 psi de CO₂ foram selecionados para não passar pelo processo de decapagem química com o objetivo de realizar as análises de DRX e MEV, para identificar as fases presentes nos aços carbono baixa liga após ensaiados nas condições apresentadas, ou seja, 100psi de CO₂, pH<5,5 , T=60°C e t= 14 dias , e 50 psi de CO₂ pH<5,5 , T=60°C e t= 34 dias, cujos difratogramas estão mostrados nas Figuras IV.67 e IV.68.

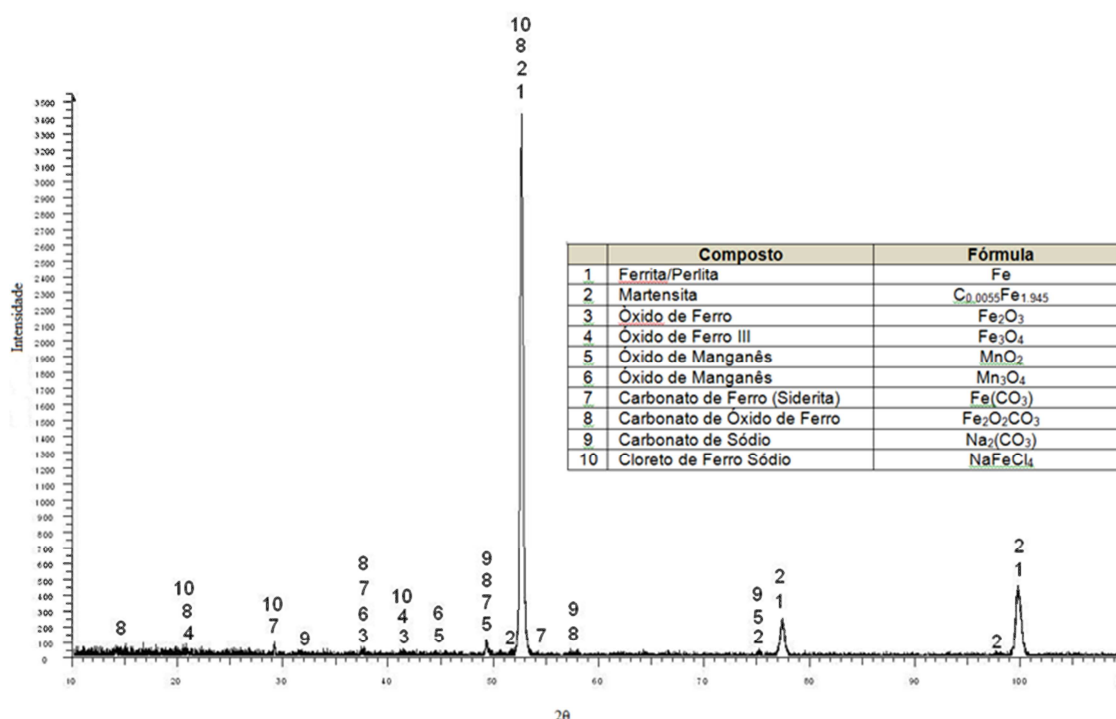
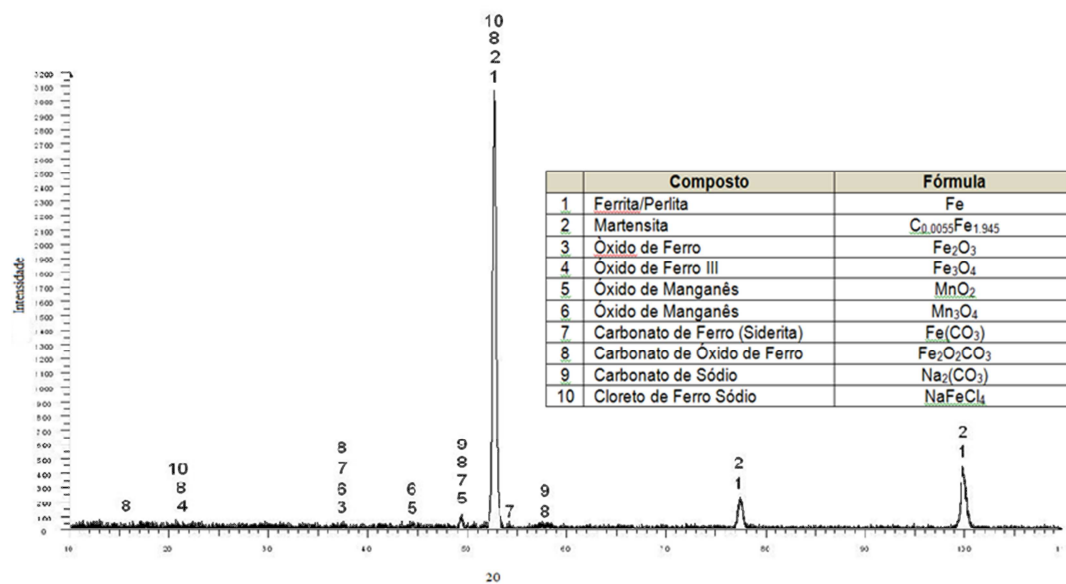
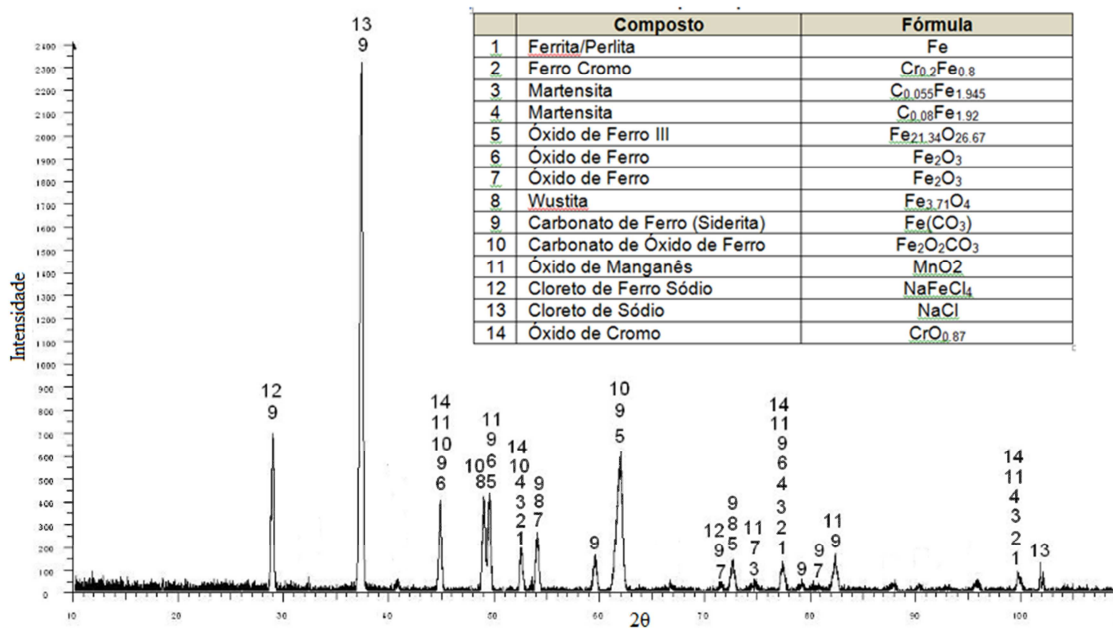


Figura IV.67 - Fases presentes no cp 3 proveniente do ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb, sem a decapagem química. Intervalo de Varredura (2θ) de 10° a 110°, incremento angular de 0,01° e velocidade de varredura de 0,1s/step.



(a)



(b)

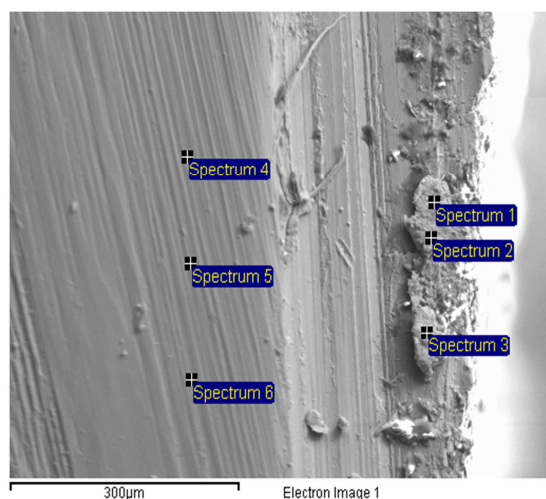
Figura IV.68 - (a) Fases presentes no cp 4 proveniente do ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO_2 , $T=60^\circ C$ e $O_2 = 0,09ppb$ e (b) no cp 3 proveniente do ensaio de perda de massa de 34 dias, com 50 psi de CO_2 , $T=60^\circ C$ e $O_2 = 0,09ppb$ sem a decapagem química. Intervalo de Varredura (2θ) de 10° a 110° , incremento angular de $0,01^\circ$ e velocidade de varredura de $0,1s/step$.

Pela análise dos difratogramas dos cps 3 e 4, mostrados nas Figuras IV.67 e IV.68, observou-se a presença de siderita, (FeCO_3), que é um produto de corrosão para o aço carbono baixa liga submetido ao contato com o CO_2 , na temperatura do teste, conforme reportado na literatura [16]. O carbonato de sódio, o cloreto de sódio e o cloreto de ferro e sódio identificados são provenientes da composição do fluido, que é rica em cloreto de sódio, adensante principal deste fluido de completção, mais o contato com o CO_2 do meio. Os óxidos de ferro e manganês podem ter surgido do contato do material com o oxigênio, após o teste. Já as fases martensita, ferrita e perlita fazem parte da microestrutura do aço 1%Cr, devido ao tratamento térmico a que este foi submetido. O ensaio com 50 psi de CO_2 , por ter durado mais tempo, mais produtos foram identificados na superfície, conforme Figura IV.68 (b).

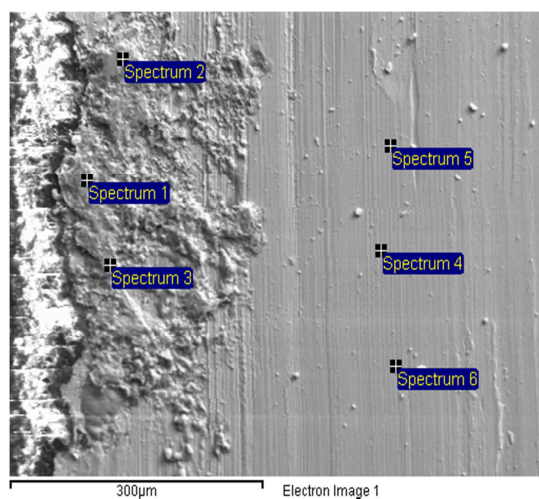
Pfennig [28] também encontrou o carbonato de ferro (siderita) em seus resultados para o aço 1%Cr.

De acordo com Mendez [20], este carbonato de ferro formado não é protetor, pois é poroso e não aderente, para temperaturas de 60°C .

A Figura IV.69 mostra o resultado da imagem feita por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, cujo procedimento foi descrito no Capítulo III.



(a)



(b)

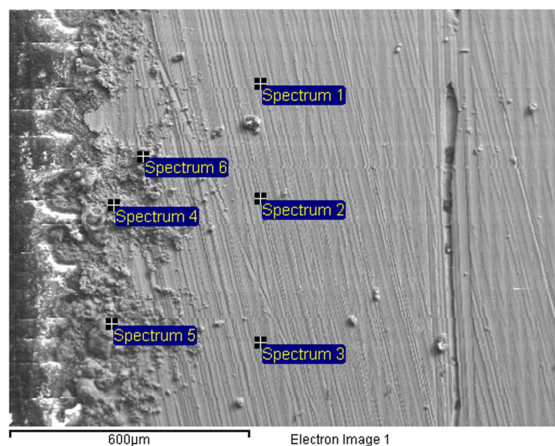


Figura IV.69 - Micrografia das seções transversais dos cps 3 (a) e 4 (b) provenientes do ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb, e (c) do cp 3 proveniente do ensaio de perda de massa de 34 dias, com 50 psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb sem a decapagem química, obtidas no MEV.

As Tabelas IV.9 e IV.10 mostram a análise por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva) dos corpos de prova 3 e 4, com o elementos presentes, provenientes do ensaio de perda de massa de 14 dias, com 100psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb, e a Tabela IV.11 mostra a análise por EDS do cp 3 proveniente do ensaio de perda de massa de 34 dias, com 50 psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb.

Tabela IV.9- Elementos presentes na análise de EDS do cp 3.

Espectro	O	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
Espectro 1	15.90	5.72		0.87	1.16	0.95	75.40	100.00
Espectro 2	20.96	5.46	0.29	0.48	1.33	0.96	70.51	100.00
Espectro 3	29.18	10.03	1.23	0.30	0.66	0.69	57.91	100.00
Espectro 4		0.51			0.87	0.97	97.65	100.00
Espectro 5		1.19			0.93	1.16	89.12	100.00
Espectro 6		0.61			0.94	1.09	93.39	100.00
Máximo	29.18	10.03	1.23	0.87	1.33	1.16	97.65	
Mínimo	15.90	0.51	0.29	0.30	0.66	0.69	57.91	

Tabela IV.10- Elementos presentes na análise de EDS do cp 4.

Espectros	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Total
Espectro 1	35.75		0.77	4.16	0.43		58.89	100.00
Espectro 2	32.58	0.73	1.33	1.63	0.38	0.63	62.72	100.00
Espectro 3	25.10	0.60	0.75	0.87	0.43	0.69	71.57	100.00
Espectro 4			0.44		0.82	0.99	97.75	100.00
Espectro 5			0.46		0.94	1.05	97.54	100.00
Espectro 6			0.54		1.00	1.12	97.35	100.00
Máximo	35.75	0.73	1.33	4.16	1.00	1.12	97.75	
Mínimo	25.10	0.60	0.44	0.87	0.38	0.63	58.89	

Tabela IV.11- Elementos presentes na análise de EDS do cp 3, do ensaio com 50 psi de CO₂.

Espectros	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe
Espectro 1			0,47		0,79	0,91	93,67
Espectro 2			0,54		0,89	0,99	97,58
Espectro 3			0,48		0,85	1,00	97,67
Espectro 4	31,81	4,63	1,02	1,09	0,84	0,99	59,63
Espectro 5	17,46	2,13	0,48	0,99	1,00	0,92	76,79
Espectro 6	16,76	2,38	0,67	0,45	0,76	0,89	78,10
Máximo	31,81	4,63	1,02	1,09	1,00	1,00	97,67
Mínimo	16,76	2,13	0,47	0,45	0,76	0,89	59,63

As amostras 3 e 4 revelaram produtos de corrosão similares, bem como a amostra 3 do ensaio com 50 psi de CO₂. Verificou-se a presença de oxigênio e elementos matriciais, como Fe, Cr e Mn, indicando a possível formação de óxidos destes metais nas regiões fotografadas. Este resultado está de acordo com a análise de DRX para estas amostras, na qual se verificou a formação de diferentes óxidos de ferro e manganês principalmente. Também foi possível verificar-se a presença de cloro nesta região, possivelmente relacionada à formação de Cloreto de Ferro Sódio (NaFeCl₄), verificado nos difratogramas, devida a composição do fluido de completação.

Quanto à morfologia, a análise por microscopia revelou a formação de camada de óxido não contínua ao longo da seção longitudinal da amostra. A espessura desta camada também não se revelou uniforme nesta direção. Não foram observadas formações que pudessem indicar oxidação interna (matriz) acentuada, pelas

micrografias da Figura IV.68, provavelmente por causa do tempo de duração do ensaio, que foi de 14 dias, pois os resultados encontrados por Pfenning [28] revelaram intensa corrosão interna da matriz, mas os seus testes duraram 30 dias até 167 dias.

Quanto ao fluido de completação 9,4ppg ($1,13\text{g/cm}^3$), após 7 dias de ensaio o teor de ferro total foi de 210mg/L, enquanto que após 14 dias de ensaio, a quantidade de ferro total subiu para 360mg/L, determinados por meio de análise de espectrometria atômica. Após 34 dias de ensaio com 50 psi de CO_2 , a quantidade de ferro foi de 520 mg/L.

O resultado de ferro total mostrou que à medida que o processo corrosivo avança por dissolução ativa, observado através das curvas de polarização, mais quantidade de ferro em forma de Fe^{2+} é liberado para solução. Por isso, o pH do fluido não cai para valores tão baixos, ficando em torno de 5 a 5,5, ao final dos ensaios.

IV.5.2 – Aços Inoxidáveis 13%Cr e S13%Cr

O aço 13%Cr apresentou corrosão uniforme e corrosão localizada por pites. De acordo com Masamura *et.al*, [39], a estabilidade do filme passivo no aço inoxidável 13%Cr em meios contendo CO_2 e alta concentração de NaCl torna-se menor em temperaturas mais altas. Estes resultados também estão de acordo com as curvas de polarização plotadas, que mostraram ataque uniforme na superfície e a presença de pites. O aço S13%Cr não apresentou corrosão uniforme, e poucos pites apareceram na superfície examinada.

Os resultados obtidos revelaram que o aço S13%Cr foi mais resistente à corrosão que o aço 13%Cr em meios saturados com CO_2 , na temperatura de 60°C.

Segundo Marchebois [37], o aço S13%Cr apresenta uma superfície passiva comparada com o aço 13%Cr, devido a formação de camada passiva no aço S13%Cr e não no aço 13%Cr, em meios salinos e acidulados.

Três corpos de prova (cupons) de cada aço inoxidável martensítico de dimensões 20mm x10mm x5mm foram preparados conforme procedimento descrito no Capítulo III. Após preparados, dois cps de cada aço foram pesados em uma balança analítica digital, após 15 dias de duração do ensaio para o aço 13%Cr e 34 dias de duração do ensaio para o aço S13%Cr. O terceiro cp de cada aço não foi pesado, para que o produto

formado na superfície não fosse removido com o intuito de ser avaliado por análise de difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O pH do fluido de completação antes do ensaio foi de 8,6 para o ensaio do aço 13%Cr e 8,57 para o ensaio do aço S13%Cr.

No início do teste, o teor de oxigênio foi de 0,09ppb. A relação de área foi mantida $>40\text{ml/cm}^2$, o volume de fluido na célula foi calculado para 850 mL. A temperatura durante todo o ensaio foi mantida 60°C , sempre com pressão de 50 psi de CO_2 na solução, pois a autoclave usada nestes ensaios teve uma capacidade menor.

A Tabela IV.12 apresenta o resultado das massas obtidas antes e após o ensaio dos corpos de prova dos aços 13%Cr, e a Tabela IV.13, para o aço S13%Cr.

Tabela IV.12 - Dados da pesagem dos corpos de prova do aço 13%Cr, após 15 dias em imersão em fluido de completação 9,4ppg, em condições estáticas, com 50 psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 < 0,120\text{mg/L}$, $\text{pH} < 5,5$.

Aço Inoxidável Martensítico 13%Cr		
Nº das Amostras	Massa antes do Ensaio (g)	Massa após o Ensaio (g)
1	6,35871	6,3563
2	6,0909	6,0861
3	6,35621	-

Tabela IV.13 - Dados da pesagem dos corpos de prova do aço S13%Cr, após 34 dias em imersão em fluido de completação 9,4ppg, em condições estáticas, com 50 psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 < 0,120\text{mg/L}$, $\text{pH} < 5,5$.

Aço Inoxidável Martensítico S13%Cr		
Nº das Amostras	Massa antes do Ensaio (g)	Massa após o Ensaio (g)
1	7,0580	7,0569
2	6,9420	6,9406
3	7,2050	-

A Figura IV.70 mostra o aspecto dos cps do aço 13%Cr e do aço S13%Cr logo após retiradas do ensaio.

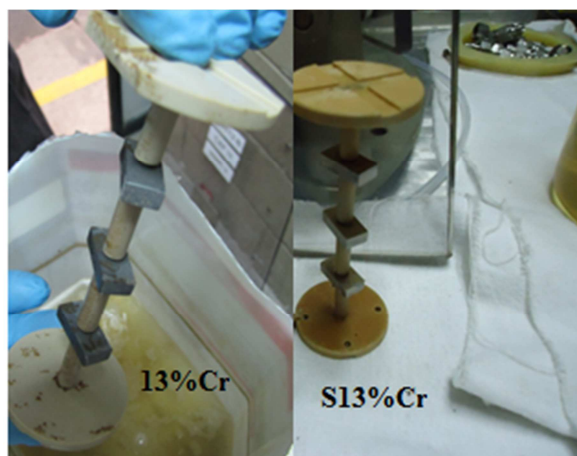


Figura IV.70 - Aspecto visual dos corpos de prova dos aços 13%Cr (à esquerda) e S13%Cr (à direita) após ensaio de perda de massa, com 50psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb em fluido de completação.

Observou-se que as superfícies dos cps de 13% Cr estavam um pouco mais escuras, e as superfícies dos aços Super 13%Cr estavam aparentemente normais.

Usando a equação (XXXVII), foram encontrados os seguintes valores para o cálculo de perda de massa para as amostras 1 e 2 de cada aço inoxidável.

Para o aço 13%Cr:

- Corpo de Prova 1:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(6,35871 - 6,3563) \times 8,76 \times 10^4}{7,33 \times 360 \times 7,70}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 0,0104 \text{ mm/ano}$$

- Corpo de Prova 2:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(6,0909 - 6,0861) \times 8,76 \times 10^4}{7,33 \times 360 \times 7,70}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 0,02 \text{ mm/ano}$$

Para o aço S13%Cr:

- Corpo de Prova 1:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(7,0580 - 7,0569) \times 8,76 \times 10^4}{7,33 \times 816 \times 7,72}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 2,09 \times 10^{-3} \text{ mm/ano}$$

- Corpo de Prova 2:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(6,9420 - 6,9406) \times 8,76 \times 10^4}{7,33 \times 816 \times 7,72}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 2,66 \times 10^{-3} \text{ mm/ano}$$

Os valores obtidos para os aços inoxidáveis 13%Cr estão de acordo com [34], que informou que a taxa de corrosão é maior que 0,01mm/ano.

Os valores encontrados para o aço S13%Cr foram baixos, mostrando que em ambiente de fluido de completação, na pressão de 50psi de CO₂ e temperatura de 60°C, o aço S13%Cr mostrou que é mais resistente a corrosão que o aço 13%Cr, mesmo tendo sido ensaiado com 19 dias a mais que o aço 13%Cr.

Após o cálculo de perda de massa, as amostras foram encaminhadas para um Microscópio Ótico de Reflexão, para avaliar a ocorrência de corrosão localizada, e preparadas conforme descrito no capítulo III. Antes de serem preparadas, as amostras foram fotografadas, conforme a Figura IV.71.

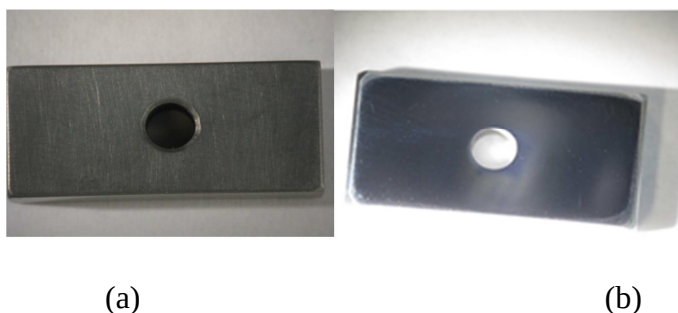
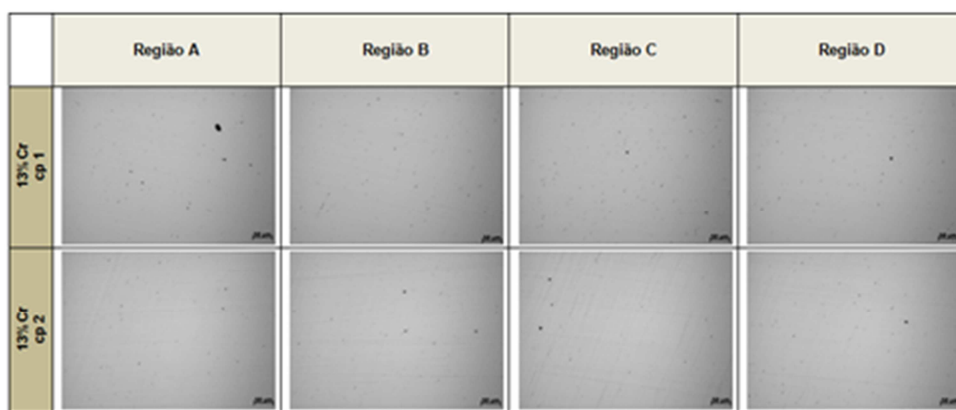


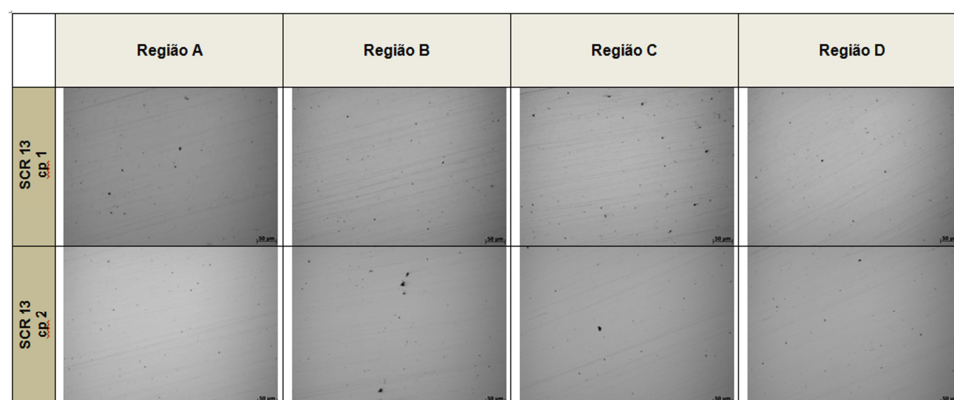
Figura IV.71 - Aspecto visual dos corpos de prova dos aços (a) 13%Cr e (b) Super 13%Cr após decapagem química, referente ao ensaio de perda de massa de 15 dias para o aço 13%Cr e 34 dias para o aço S13%Cr, com 50psi de CO₂, T=60°C e O₂ = 0,09ppb. MO - Aumento 8X.

As análises por pites foram realizadas em quatro áreas distintas da amostra, como mostrado na Figura IV.64, sendo estas designadas por região A, B, C e D. Foram analisados os dois lados de cada amostra. Observou-se assim que ambas as superfícies apresentaram corrosão localizada semelhante, ou seja, não se observou maior corrosão localizada em um lado específico de uma mesma amostra.

A Figura IV.72 (a) e (b) mostra as quatro regiões dos corpos de prova 1 e 2 observadas no MO, para os aços 13%Cr e S13%Cr, respectivamente.



(a) 13%Cr



(b) S13%Cr

Figura IV.72 - Mapa de imagens das amostras (a) 13%Cr e (b) S13%Cr nas regiões de análise. MO - Aumento 200X. Corpos de Prova 1 e 2.

Pela observação acima, ambos os aços mostraram baixa densidade de pites por área analisada. De acordo com a Norma ASTM G46 [49], pode se classificar os corpos de prova da Figura IV.72 (a), comparando a densidade de pites e tamanho, como do tipo A2-B2, e da parte (b) da Figura IV.72, como A2-B1 .

Os corpos de prova 3 de cada um dos aços inoxidáveis foram selecionados para não passar pelo processo de decapagem química, para realização das análises de difração de raios-X, MEV e EDS, visando identificar as fases presentes nos aços inoxidáveis após ensaio nas condições apresentadas, ou seja, 50psi de CO₂, pH<5,5 , T=60°C, sendo t= 15 dias para o aço 13%Cr e 34 dias para o aço S13%Cr , cujos difratogramas estão mostrados nas Figuras IV.73 e IV.74.

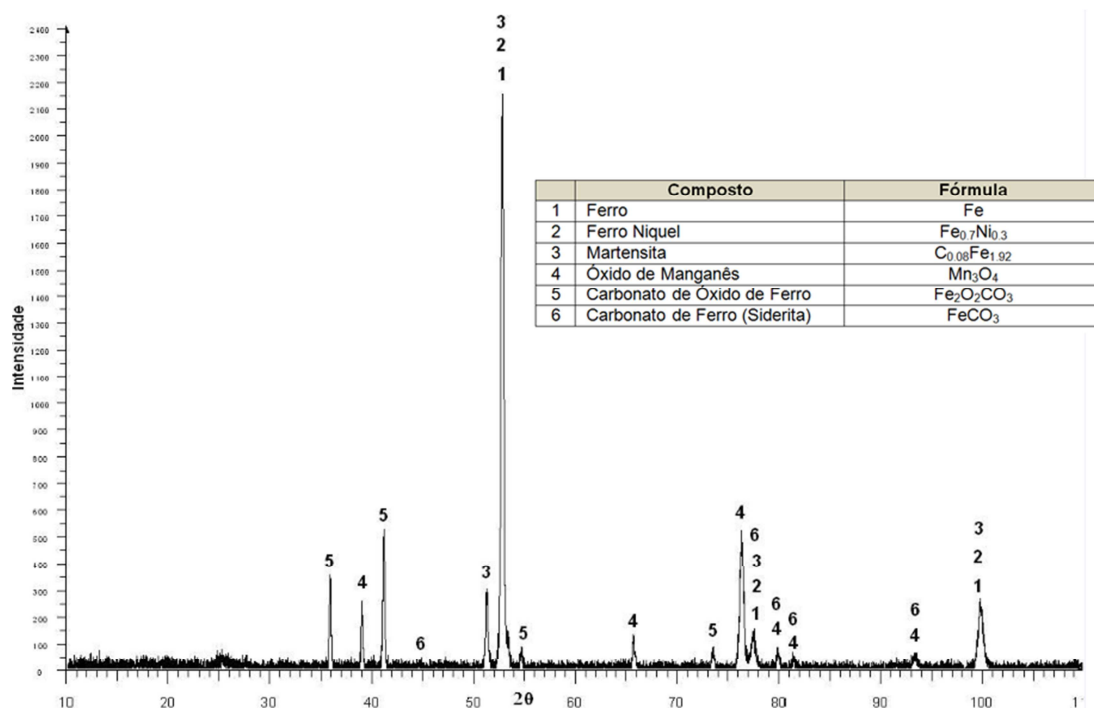


Figura IV.73 - Fases presentes no cp 3 (aço 13%Cr) proveniente do ensaio de perda de massa de 15 dias, com 50psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$ e $\text{O}_2 = 0,09\text{ppb}$, sem a decapagem química. Intervalo de Varredura (2θ) de 10° a 110° , incremento angular de $0,01^\circ$ e velocidade de varredura de $0,1\text{s/step}$.

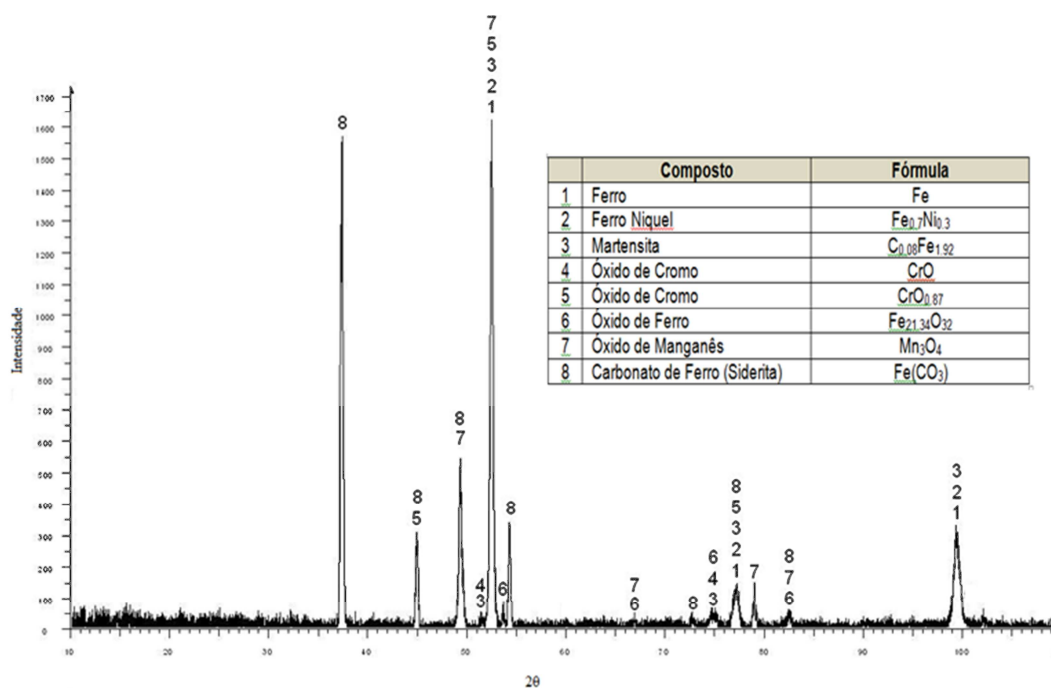


Figura IV.74 - Fases presentes no cp 3 (aço S13%Cr) proveniente do ensaio de perda de massa de 34 dias, com 50psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$ e $\text{O}_2 = 0,09\text{ppb}$, sem a decapagem química. Intervalo de Varredura (2θ) de 10° a 110° , incremento angular de $0,01^\circ$ e velocidade de varredura de $0,1\text{s/step}$.

Pela análise dos difratogramas dos cps 3 de cada aço inoxidável, observou-se a presença de siderita, (FeCO_3), que é um produto de corrosão para o aço inoxidável submetido ao contato com o CO_2 , na temperatura do teste. Os óxidos de ferro, cromo e manganês para o aço S13%Cr, bem como o óxido de manganês para o aço 13%Cr, podem ter surgido do contato do material com o oxigênio, após o teste, para ambos os materiais. Pfennig [28] também encontrou o carbonato de ferro (siderita) para o aço 13%Cr, 60°C, saturado com CO_2 .

A fase martensita faz parte da microestrutura dos aços, devido ao tratamento térmico de têmpera e revenimento.

A Figura IV.75 (a) e (b) mostra o resultado da imagem feita por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, para os aços inoxidáveis 13%Cr e Super 13%Cr, cujo procedimento foi descrito no Capítulo III.

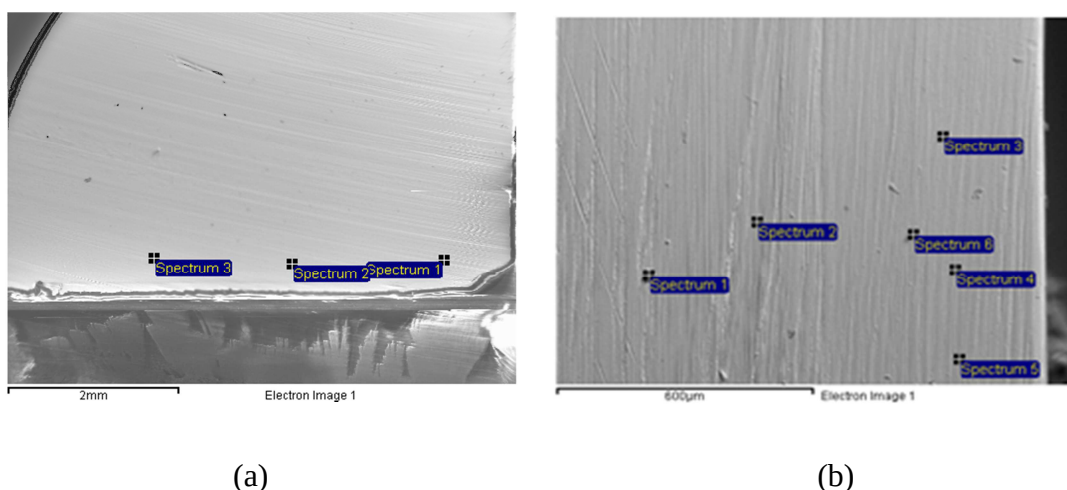


Figura IV.75 - Micrografia das seções transversais dos cps 3 dos aços 13% Cr (a) e S13%Cr (b) provenientes do ensaio de perda de massa, com 50psi de CO_2 , $T=60^\circ\text{C}$ e $\text{O}_2 = 0,09\text{ppb}$, sendo 15 dias para o aço 13%Cr e 34 dias para o aço S13%Cr, sem a decapagem química, obtidas por MEV.

As micrografias da superfície dos aços inoxidáveis 13%Cr e S13%Cr apresentara-se muito parecidas.

As Tabelas IV.14 e IV.15 mostram a análise por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva) dos corpos de prova 3 com o elementos presentes em cada tipo de aço após o ensaio de perda de massa.

Tabela IV.14 - Elementos presentes na análise de EDS do cp 3 do aço 13%Cr.

Espectros	Si	Cr	Mn	Fe
Espectro 1	0,41	13,04	1,02	85,53
Espectro 2	0,37	12,99	1,02	85,62
Espectro 3	0,40	13,05	1,00	85,55
Média	0,39	13,03	1,01	85,57
Máximo	0,41	13,05	1,02	85,62
Mínimo	0,37	12,99	1,00	85,53

Tabela IV.15 - Elementos presentes na análise de EDS do cp 3 do aço S13%Cr.

Espectros	O	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Espectro 1	3.95	0.74	0.61	0.19	8.85	0.51	54.22	3.44	
Espectro 2		0.38			12.15		73.63	4.81	2.02
Espectro 3		0.39			12.08		74.08	4.79	2.01
Espectro 4		0.37			11.86		72.43	4.65	
Espectro 5		0.38			12.07		73.91	4.71	1.98
Espectro 6		0.42			12.18		74.55	4.87	2.05
Máximo	3.95	0.74	0.61	0.19	12.18	0.51	74.55	4.87	2.05
Mínimo	3.95	0.37	0.61	0.19	8.85	0.51	54.22	3.44	1.98

As análises de EDS estão compatíveis com as composições químicas dos aços mostrados na tabela IV. 1.

O aço inoxidável martensítico S13%Cr apresentou uma superfície metálica menos ativa que o aço 13%Cr e a taxa de corrosão do S13%Cr foi menor que a do 13%Cr a 60°C. Nas condições propostas por Marchebois *et al.*[37] em soluções de NaCl livres de H₂S, os resultados foram similares aos reportados. Além disso, aumentando o teor de cloretos e a temperatura, a suscetibilidade ao processo de pites é maior, e o aço inoxidável S13%Cr é menos suscetível a pites, confirmado pelos resultados encontrados, bem como as curvas de polarização plotadas.

O aço S13%Cr mostrou em todos os resultados uma maior resistência à corrosão, em relação aos aços 1%Cr e 13%Cr.

V -CONCLUSÕES

Os ensaios realizados com os aços martensíticos 1%Cr, 13%Cr e S13%Cr usados em poços de petróleo, em fluido de completção 9,4ppg, sem inibidor de corrosão, saturado e não saturado com CO₂, nas temperaturas ambiente e em 60°C permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. Como a salinidade do fluido de completção foi de 194.400 mg/L e o teor de cloretos total de 117.818 mg/L, este meio apresentou-se muito condutor, e pelos dados da curva redox, mostrou-se um eletrólito muito instável.
2. A saturação do fluido de completção com CO₂, fez com que o pH passasse de entre 8 e 9 para valores de pH entre 3,5 e 5,5. Com esta acidulação do meio, este tornou-se mais agressivo aos aços martensíticos, confirmados pelos dados das curvas de polarização anódica, bem como os ensaios de perda de massa.
3. O aço 1%Cr apresentou dissolução ativa em todas as condições testadas. O cenário mais crítico foi em fluido de completção saturado com 100 psi de CO₂ e temperatura de 60°C, mostrado no ensaio de perda de massa. A taxa de corrosão foi classificada como severa, correspondendo a 0,82mm/ano. Pites também foram visíveis ao microscópio.
4. O aço 13%Cr, ora apresentou-se como o 1%Cr com dissolução ativa, ora com passivação como o aço S13%Cr, porém com faixas de passivação mais estreitas, observados pelos dados das curvas de polarização. Além de apresentar corrosão uniforme, com valor de 0,02 mm/ano, este material apresentou corrosão localizada, com a presença de pites, em temperatura de 60°C, com 50 psi de CO₂, durante 15 dias de ensaio. Pelos ensaios de polarização anódica, a condição mais severa para o aço 13%Cr foi em meios sem CO₂ e na temperatura de 60°C.
5. O aço S13%Cr foi o material mais resistente à corrosão em todas as condições testadas, e mesmo em meios com 50 psi de CO₂ e temperatura de 60°C, com duração de 34 dias de ensaio, apresentou baixa densidade de pites, e baixa taxa de corrosão uniforme. O aço S13%Cr apresentou uma superfície passiva em relação ao aço 13%Cr, para os mesmos valores de potenciais, observados pelos dados das curvas de polarização.

6. Em temperatura ambiente, a presença do oxigênio no meio em maiores concentrações ($>0,120\text{mg/L}$ em meios sem CO_2 e maiores que $0,360\text{mg/L}$ para meios com CO_2), auxiliou na passivação dos aços inoxidáveis 13%Cr e S13%Cr, observado pelo comportamento das curvas de polarização anódica.
7. Os produtos de corrosão formados pelos três aços martensíticos em fluido de completação com CO_2 e temperatura de 60°C apontaram para a formação de siderita, carbonato de ferro, resultado da reação entre o ferro liberado na solução em pH ácido com o CO_2 do meio.
8. Em poços de petróleo, o fluido de completação tem inibidor de corrosão, e os ensaios realizados neste trabalho foram sem inibidor na formulação e com meio saturado com CO_2 , reproduzindo uma situação mais severa do ponto de vista da corrosão. Este fluido permanece no poço ao longo de sua vida produtiva que pode levar anos, e não se tem garantia quanto à eficiência do inibidor. Não significa que os aços 1%Cr e 13%Cr, materiais menos resistentes às condições testadas, não possam ser aplicados na prática. Cada cenário de aplicação deve ser analisado, já que os estudos comprovaram que o CO_2 é um agente agressivo quando em contato com o fluido de completação.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GENTIL, V., **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2011.
2. UEDA, M., FIOCCHI, M., LOULERGUE, D., **OCTG Materials & Corrosion in Oil & Gas Production**. 1 ed. Japan, Sumitomo Metal Industries Ltd., 2008.
3. THOMAS, J. E., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2004.
4. SCOPPIO, L., NICE, P. I., "Material Selection for Turnaround Wells an Evaluation of the Evaluation of the Impact upon Downhole Materials when Mixing Produced Water and Seawater", NACE International, 08089, Houston, Texas, USA, 2008.
5. BARBOSA, V. P., Apostila de **Fluidos de Completação**. 2006.
6. HARA, T. et al. Effects of Alloying Elements on Carbon Dioxide Corrosion in 13%Cr to 20%Cr Chromium-Containing Steels. **Corrosion**, n. 56, Houston, Texas, USA 2000.
7. IBRAHIM, M.Z. et al., "Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel in Completion Fluids", NACE International, 03097, Houston, Texas, USA, 2003.
8. KIMURA, M. et.al., "SCC Performance of Martensitic Stainless Steel OCTG in Packer Fluid", NACE International, 06137, Houston, Texas, USA, 2006.
9. McKENNIS J.S. et al., "The Role of Packer Fluids in the Annular Environmentally Assisted Cracking of CRA Production Tubing", SPE International, 114131, Aberdeen, Scotland, UK, 2008.
10. McKENNIS J.S. et al., "Chemistry and Mechanisms of Completion/Packer Fluid: Annular Environmentally Assisted Cracking (AEAC) of Martensitic Stainless Steel Tubing- Misconceptions Regarding the Chemical Role of Completion/Packer Fluids", SPE International, 121433, Woolands, Texas, USA, 2009.

11. VIGNES, B. et al., "Injection Wells with Integrity Challenges on the NCS", SPE International, 118101, Abu Dhabi, UAE, 2008.
12. LEAIST, D.G., "Diffusion of Aqueous Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide, Sulfuric Acid, and Ammonia at Very Low Concentrations", **Journal of Physical Chemistry** v.91, n.17 pp.4635-4638, Feb.1987
13. HIKITA, H. et.al., "Diffusivities of Carbon Dioxide in Aqueous Mixed Electrolyte Solutions", **The Chemical Engineering Journal** n.17 pp.77-80, 1979
14. BOES, N. ZUCHNER, H., "Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and solubility of Hydrogen in Metals". **Journal of the Less-Common metals**, n.49 pp.223-240.15, 1976.
15. Norma **NORSOK M 506 : CO₂ Corrosion Rate Calculation Models**. Norsok Standard. p. 1-15. reapproved 2005.
16. UEDA, M., IKEDA, A. Effect of Microestructure and Cr Content in Steel on CO₂ Corrosion. **Corrosion**, n. 13, Houston, Texas, USA 1996.
17. ASME. **Metals Handbook** v.13C- *Corrosion: Environments and Industries*.
18. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 4°. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1977.
19. UEDA, M., TAKABE, H. Effect of Environmental Factor and Microstructure on Morphology of Corrosion Products in CO₂ Environments. **Corrosion**, n. 13, Houston, Texas, USA 1999.
20. MENDEZ, C., "Laboratory Evaluation and Modeling of API-L-80/13Cr Galvanic Corrosion in CO₂ Environment", NACE International, 08325, Houston, Texas, USA, 2008.
21. NEŠIĆ, S. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4308–4338, June 2007.

22. MOISEVAL.S.; RASHEVSKAYA N.S., "Effect of pH on Corrosion Behavior of Steel in CO₂-containing Aqueous Media ", **Russian Journal of Applied Chemistry** v.75, n.10 pp.1625-1633, February 2002.
23. ISO 15156-1,2 e 3 (2009). **Petroleum and Natural Gas Industries-Materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production.**
24. TANUPABRUNGSUN, D. et.al., "Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for CO₂ Corrosion of Mild Steel Valid up to 250°C", NACE International, C-2012-0001418, Houston, Texas, USA, 2012.
25. HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production.** ed. John Wiley & Sons , 2011.
26. Influence of Environmental Factors on Corrosion in CO₂ Source Well" In: **Advances in CO₂ Corrosion.** v.2. Editora: National Association of Corrosion Enginners. pp:1-11. 1985
27. LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials & Design**, v. 24, p. 561-575, December 2003.
28. PFENNING, A.; BÄBLER, R., Effect of CO₂ on the Stability of Steels with 1%Cr and 13%Cr in Saline Water. **Corrosion Science**, v. 51, p. 931–940, February 2009.
29. WAARD, C. et al., **Corrosion**, n. 31, pp. 177-181 Houston, Texas, USA 1975.
30. JONH, R.C. et.al., "Sweetcor: An Information System for the Analysis of Corrosion of Steel by Water and Carbon Dioxide", **Corrosion**, n. 20, Houston, Texas, USA 1998.
31. SILVA, A.L.V.C., MEI, P.R., **Aços e Ligas Especiais.** 2°. ed. Edgar Blücher, 2006.
32. CROLET J.L., BONIS, M.R., "Experience in the Use of 13% Cr Tubing in Corrosive CO₂ Fields", SPE International, September, 1996.

33. CHEN, W.C. 13Cr Tubular Service Limits and Guidelines for Sweet and Sour Environments. Oil Technology Conference (OTC), 6913, Houston, Texas, USA 1992.
34. Kimura, M. et.al., "Corrosion Resistance of Martensitic Stainless Steel OCTG in High Temperature and High CO₂ Environment", NACE International, 04118, Houston, Texas, USA, 2004.
35. JAVORA P.H. et al., "Effect of Chloride Concentration on the Stress Corrosion Cracking (SCC) of CRA Tubulars and Methods to Enhance SCC Resistance in High Temperature Environments", SPE International, 116759, Denver, Colorado, USA, 2008.
36. Corrosion Behavior of 9 to 25% Cr Steels in Wet CO₂ Environments. In: **Advances in CO₂ Corrosion**. v.2. Editora: National Association of Corrosion Engineers. pp:47-54. 1985
37. MARCHEBOIS, H. et.al., "Sour Service Limits of 13%Cr and Super 13%Cr Stainless Steel for OCTG: Effect of Environmental Factors", NACE International, 09084, Houston, Texas, USA, 2009.
38. YANG, L.X. et.al., "Potencial-pH Relevant to 13Cr Stainless Steel in Chloride and sulfide Containing Solutions", NACE International, 01084, Houston, Texas, USA, 2001.
39. Pitting Corrosion Resistance of High-Alloy OCTG in CO₂ Environment as Affected by Chlorides and Sulfides. In: **Advances in CO₂ Corrosion**. v.2. Editora: National Association of Corrosion Engineers. pp:80-95. 1985
40. ISO 13680 (2010). **Petroleum and Natural Gas Industries-Corrosion Resistant Alloy Seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock- Technical delivery Conditions**. pp: 1-89.

41. MINGJIE KE. et al., "Aplication of pH Buffer as Corrosion Inhibitor in NaBr Brine Packer Fluids at High Temperatures ", SPE International, 87563, Aberdeen, Scotland, UK, 2006.
42. DOWNS, J.D., OLSEN, H.L. "Effect of Environment Contamination on the Susceptibility of Corrosion-Resistant Alloys to Stress Corrosion Cracking in High-Density Completion Fluid ", SPE International, 100438, Aberdeen, Scotland, UK, 2006.
43. DAVIES, M., SCOTT, P.J.B., **Oilfield Water Technology**. ed. NACE International, 2006.
44. JAMBO, H.C.M. **Fundamentos, Monitoração e Controle da Corrosão**. editora: Ciência Moderna, 2008.
45. **ASTM G 31 - 72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. ASTM, p. 107-113. reapproved 1990.
46. Kina, A. **Inibidores de Corrosão para Sistemas de Aço Carbono Submetidos a Meios de Alta Salinidade e Presença de CO₂**. Rio de Janeiro: Tese, COPPE/UFRJ, 2011.
47. NUNES, L.P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. editora: Inteciência: IBP: ABRACO, 2007.
48. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
49. **ASTM G 46-94. Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**. reapproved 2005.