



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)

JOSEMBERG DE ASSIS SEVERIANO

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DANOS OCORRIDOS EM
VÁLVULAS DE INJEÇÃO DE ÁGUA DE POÇOS DE
PETROLEO FABRICADAS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316
E AISI 410

São Cristóvão - SE - Brasil
2016

JOSEMBERG DE ASSIS SEVERIANO

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DANOS DE VÁLVULAS
DE INJEÇÃO DE ÁGUA DE POÇOS DE PETRÓLEO
FABRICADAS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 E AISI 410

Dissertação apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito necessário à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Griza

São Cristóvão - SE - Brasil

2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S498e Severiano, Josemberg de Assis
Estudo dos mecanismos de danos nas válvulas de injeção de água de poços de petróleo fabricadas em inoxidável AISI 316 e AISI 410 / Josemberg de Assis Severiano ; orientador Sandro Griza. - São Cristóvão, 2016.
100 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Aço inoxidável. 2. Válvulas. 3. Aço - Corrosão. 4. Corrosão e anticorrosivos. 5. Erosão. 6. Petróleo - Prospecção. I. Griza, Sandro, orient. II. Título.

CDU 620.194-034.14

"ESTUDO DOS MECANISMOS DE DANOS OCORRIDOS EM VÁLVULAS DE
INJEÇÃO DE ÁGUA DE POÇOS DE PETROLEO FABRICADAS EM AÇO
INOXIDÁVEL AISI 316 E AISI 410"

Josemberg de Assis Severino

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

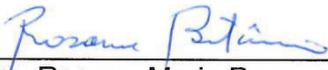
Aprovada por:



Prof. Dr. Sandro Griza



Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi



Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL
AGOSTO/2016

Ao professor Sandro Griza pela dedicada orientação e confiança para realização desse estudo.

Ao meu colega Abraão Santos Silva, que foi uma pessoa que me ajudou muito para desenvolver os meus ensaios em laboratório e incentivou no desenvolvimento desta dissertação.

Aos amigos Herbet Oliveira e sua esposa Matilde Oliveira por todos os momentos de incentivo e de amizade que foram fundamentais durante as etapas do mestrado.

Ao amigo de longas jornadas Cochiran da Silva pelo apoio que foi importante para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao apoio incondicional dos bolsistas de iniciação científica Rebeca Conceição, Mércia Vieira e Jader Pitangueira que foram importantes para realização dos ensaios em laboratório e pelas caracterizações das amostras deste projeto. Agradeço também ao colega Raphael Calazans Cardoso pela ajuda em fazer o desenho esquemático que auxiliou na compreensão deste estudo.

Ao professor Dr. Bergman por ter cedido o laboratório de cerâmica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para realização dos testes de erosão. Ao amigo Mateus do laboratório de cerâmica (LACER) que deu apoio e auxiliou na realização dos ensaios de erosão.

A empresa GREFORTEC nas pessoas de Aline Cristiane e do Engenheiro Marcelo Cairoli que foi responsável pelo tratamento termoquímico de nitretação nas amostras deste trabalho.

Ao laboratório de análise de Fluidos da UN-SEAL na pessoa de Marlon José dos Santos por ter cedido espaço para realizar os ensaios de corrosão por imersão.

Aos colegas de trabalho Carlos São Mateus, Aurélio Pedroza, Nailson Oliveira e Romério dos Santos pelo apoio na coleta e informações técnicas que foram úteis para o desenvolvimento deste trabalho.

A unidade de Negócios Sergipe-Alagoas do Petróleo Brasileiro S. A., por ter possibilitado a estrutura e apoio necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha família pela compreensão e o apoio em todos os momentos em que estive desenvolvendo este projeto.

A professora Dr^a. Eliana Midori Sussushi por ter cedido a infraestrutura do Laboratório de Corrosão e Nanomateriais do NUPEG para os testes de corrosão. A essa Universidade, por ter cedido infraestrutura para realização desta dissertação.

Resumo da dissertação apresentada ao programa de pós-graduação (P²CEM) da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DANOS DE VÁLVULAS DE INJEÇÃO DE
ÁGUA DE POÇOS DE PETRÓLEO FABRICADAS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI
316 E AISI 410

JOSEMBERG DE ASSIS SEVERIANO
Agosto/ 2016

Orientador: Prof. Dr.Sandro Griza

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos são utilizados na construção de válvulas de injeção de água para exploração de petróleo. Foram realizados estudos dos mecanismos responsáveis por provocar danos nos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410 empregados na fabricação das válvulas de injeção. Para isto, foram executados ensaios de laboratório e de campo que incluíram: 1) instalação e acompanhamento de amostras de campo; 2) caracterização do meio; 3) fabricação de cupons dos aços inoxidáveis AISI 316 no estado recozido e do AISI 410 nas seguintes condições: a) esferoidizado de baixa dureza, b) temperado e revenido para 400 HV de dureza; c) nitretado; 4) ensaio de corrosão por imersão e eletroquímico para avaliar taxa de corrosão; 5) teste de erosão. As caracterizações das ligas foram feitas pelas análises da composição química, microestruturais, microdureza e de danos da superfície das amostras. Resultados apontaram que o aço AISI 410 sem tratamento térmico tem baixa resistência à corrosão e erosão. Notou-se que o tratamento de nitretação aumentou a resistência à corrosão, e que o tratamento de têmpera e revenido elevou a resistência à corrosão e à erosão da liga AISI 410. Pelos testes realizados observou-se que o mecanismo de dano das válvulas é predominantemente por corrosão. As válvulas fabricadas em aço inoxidável AISI 410 sofreram danos por corrosão generalizada em dois meses de uso em média, enquanto as válvulas fabricadas em aço AISI 316 resistem cinco meses em média, e passam a sofrer danos por corrosão localizada.

Palavras-chave: aço inoxidável; AISI 316; AISI 410; corrosão; erosão.

Dissertation abstract presented to the post-graduate program (P2CEM) of the Federal University of Sergipe as a partial fulfillment of the requirements for the title of Master in Material, Science & Engineering (M.Sc.)

MECHANISMS OF STUDY OCCURRED DAMAGES IN VALVES WELLS
WATER INJECTION OIL MANUFACTURED IN STAINLESS STEEL AISI 316 and
AISI 410

JOSEMBERG DE ASSIS SEVERIANO
August / 2016

Advisor: Prof. Dr. Sandro Griza

Post Graduate Program in Materials Science and Engineering

Austenitic and martensitic stainless steels are applied in the manufacturing of water injection valves for oil exploration. Studies were performed of damage mechanisms of stainless steel AISI 316 and AISI 410 used in the manufacture of injection valves. Laboratory and field tests were performed that included: 1) installation and monitoring of field samples; 2) characterization of the injection water; 3) Samples manufacture of AISI 316 stainless steel in the annealed condition and AISI 410 under the following conditions: a) spheroidized with low hardness, b) quenched and tempered to 400 HV hardness; c) nitrided; 4) corrosion test by immersion and electrochemical to evaluate the corrosion rate; 5) erosion tests. The alloy's characterizations were achieved by chemical analysis composition, microstructural, hardness and surface damage analysis of field samples. Results showed that the AISI 410 steel with low hardness has lower corrosion and erosion strength. The nitriding treatment increased the corrosion resistance, and quenching and tempering increased the corrosion and erosion strength of the AISI 410 alloy. The damage mechanism of the valve is predominantly corrosion. Valves manufactured on stainless steel AISI 410 are damaged by generalized corrosion after mean two months of use, while the valves manufactured in AISI 316 steel survive five months mean, and after it they experience damage by localized corrosion.

Keywords: stainless steel; AISI 316; AISI 410; corrosion; erosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Injeção de água em poço produtor de petróleo, adaptado de [4,5].....	2
Figura 1.2 - Mapa da localização da cidade de Carmópolis em Sergipe, adaptado de [9].	2
Figura 1.3 – Esquema básico da composição de um poço injetor de água e os principais componentes construtivos, adaptado de [10].....	3
Figura 1.4 - Diagrama do fluxo do fluido de injeção. A representação está inclinada em 90 graus em relação a montagem no poço. O fluido incide sobre o <i>latch</i> (1) e segue até entrar na válvula pela extremidade (2). No interior da válvula, o fluido passa pela retenção e pistão, saindo pelo orifício (4) do mandril para o reservatório.....	4
Figura 1.5 – Ilustração dos componentes da válvula de injeção com destaque para identificação das partes principais e partes internas.....	5
Figura 1.6 – Ilustração do funcionamento da válvula de injeção, com detalhe das partes internas, adaptado de [12].....	6
Figura 3.1 – Figura 3.1 – Esquema da formação de um pite no metal em solução contendo íons cloreto, adaptado de [65, 73].....	21
Figura 3.2 - Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão por fresta, adaptado de AHMAD [65], FONTANA e GREENE.....	22
Figura 3.3 – Figura 3.3 – Perda de massa em função do tipo de material e ângulo de ataque dos aços martensíticos AISI 410 nitretados e AISI 420 temperados, adaptado de [80].....	27
Figura 4.1 – Desenho esquemático da bancada de teste das válvulas.....	29
Figura 4.2 – Imagem de 12 dos 28 cupons de AISI 316 e AISI 410S para os ensaios em laboratório.....	34
Figura 4.3 – Desenho construtivo da célula eletroquímica projetada para o ensaio de corrosão eletroquímica, detalhe da amostra e dos eletrodos instalados: (a) vista frontal; (b) vista superior e (c) vista lateral.....	36
Figura 4.4 – Imagem do aparato experimental do teste de corrosão eletroquímica: potenciostato, notebook e célula eletroquímica.....	37
Figura 4.5 – Imagem do equipamento para ensaios de desgaste erosivo: (1) sistema de alimentação de partículas erodentes; (2) sistema venturi-acelerador de partículas e (3) forno para os ensaios.....	38
Figura 4.6 – Visão do interior do forno: (a) tubo acelerador de partículas e (b) detalhe da porta amostra.....	39

Figura 5.1 - Quantidade de amostras de campo que sobreviveram em função do tempo até a falha em dias.....	41
Figura 5.2 - Perfil de microdureza (HV) realizado na amostra do aço AISI 410N nitretado.....	44
Figura 5.3 - Micrografia de microestrutura austenítica com presença de maclas (setas em vermelho) e inclusões (setas pretas) da amostra do aço AISI 316. Metalografia transversal à laminação da matéria-prima.....	45
Figura 5.4 – Micrografia do aço inoxidável AISI 410S. Observam-se carbonetos em forma esferoidizada finamente dispersos na matriz de ferrita.....	46
Figura 5.5 – Micrografia do aço inoxidável AISI 410T após tratamento térmico de têmpera e revenimento à temperatura de 300°C. Observam-se as placas de martensita em matriz de ferrita.....	47
Figura 5.6 – Micrografia do aço inoxidável AISI 410T após tratamento de nitretação, com detalhe para espessura da camada nitretada.....	48
Figura 5.7 - Resultado da análise físico-química das amostras de água utilizada nos testes de campo.....	49
Figura 5.8 - Resultado da análise físico-química da água aplicada para o ensaio de corrosão por imersão em laboratório.....	50
Figura 5.9 – Componentes com danos versus número de ocorrências para o AISI 316 e 410.....	52
Figura 5.10 – Esquema do fluxo de injeção sobre a válvula, com destaque para formação das regiões de estagnação.....	53
Figura 5.11 – Superfície do <i>latch</i> do AISI 410 com danos severos retirado do poço SZ - 376 após 37 dias de operação.....	54
Figura 5.12 - Peças danificadas da válvula de AISI 410, retirada do SZ-382 que durou 42 dias em operação até os danos: (a) luva do <i>latch</i> ; (b) anel trava.....	54
Figura 5.13 – (a) Dano por corrosão severa no pistão e (b) anel trava da válvula de AISI 410.....	55
Figura 5.14 - Desgaste na superfície do AISI 410 com danos de erosão e corrosão atuando simultaneamente. <i>Latch</i> extraído de válvula que durou 39 dias.....	56
Figura 5.15 – Danos no pistão da válvula do AISI 410, retirada do poço CP-1008, após 37 dias de uso.....	56

Figura 5.16 - Danos em superfície de componente fabricado em aço AISI 316, constituído de marcas de marcas longitudinais típicas de reação com eletrólito. Válvula extraída do poço CP-1494 após 56 dias de uso.....	57
Figura 5.17 - Danos por corrosão localizada (pites) na superfície do corpo da válvula de AISI 316. Válvula extraída do poço MG-53 após 61 dias de.....	58
Figura 5.18 - Danos por corrosão localizada (pites) e por perda de massa na região da extremidade da válvula causada pela ação da água corrosiva dos poços de injeção. Amostra retirada do CP-1463 com 44 dias do poço.....	58
Figura 5.19 - Danos na válvula construída de AISI 316, retirada do poço CP-463 após 61 dias de uso. Dano com aspecto rugoso e perda de material.....	59
Figura 5.20 – Imagem dos cupons no ensaio de corrosão por imersão, após 78 dias. À esquerda, cupom de AISI 410 S e à direita cupom de AISI.....	61
Figura 5.21 - Amostra do aço AISI 410T com produtos de corrosão aderidos devido à agressiva corrosão com o meio.....	61
Figura 5.22 – Detalhe do dano por pite no cupom do AISI 410S.....	62
Figura 5.23 – Cupom do aço inoxidável AISI 410S com danos causados pela corrosão por pits generalizado.....	62
Figura 5.24 – Imagens das amostras do AISI 410S com corrosão por pits (a) e amostra do AISI 316 no início de nucleação por pite (b), após 120 dias de teste de corrosão por imersão.....	63
Figura 5.25 – Perda de massa parametrizada dos cupons de aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410S na condição de baixa dureza, nitretado (AISI 410N), temperado e revenido para 395 HV (AISI 410T).....	64
Figura 5.26 – Perda de massa após 120 dias de imersão das amostras dos aços AISI 316, AISI 410S, AISI 410T e AISI 410N.....	66
Figura 5.27 – Taxa de erosão do AISI 316 e 410 nas diferentes condições de tratamento. Velocidade de partículas de 48 m/s e ângulo de impacto de 90°, utilizando erodentes angulares de alumina eletrofundida com 376 microns.....	71
Figura 7.1 – Esquema ilustrativo de sugestão de melhoria para evitar danos por estagnação da água de injeção.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) do aço AISI 410.....	11
Tabela 3.2 - Composição química (% em peso) do aço AISI 316.....	14
Tabela 4.1 – Identificação da localização das amostras de campo do AISI 316 e 410, levando em conta o material da amostra, poço, quantidade por poço e profundidade média.....	30
Tabela 4.2 - Parâmetros dos ensaios de erosão por partículas erosivas, levando em conta a temperatura, o tipo de erodente, ângulo de impacto, velocidade e fluxo das partículas e vazão de ar.....	40
Tabela 5.1 - Análise química das amostras em (% em peso).....	42
Tabela 5.2 - Valores de microdurezas Vickers (HV) das amostras.....	43
Tabela 5.3 - Visualizações dos valores de dureza (HV) em função da profundidade da camada (mm).....	44
Tabela 5.4 – Composição média das análises físico-química das amostras de água de campo.....	48
Tabela 5.5 – Composição da análise físico-química da amostra de água utilizada no ensaio de corrosão em laboratório.....	50
Tabela 5.6 – Resultados da taxa de corrosão média por perda de massa e eletroquímico com seu respectivo desvio padrão das amostras.....	67
Tabela 5.7 – Análises dos valores de P calculados a partir dos resultados das taxas de corrosão por imersão e eletroquímica dos aços AISI 316 e 410 nas diferentes condições.	68
Tabela 5.8 - Taxa média de erosão com os valores estatísticos de p comparando os resultados obtidos dos ensaios para amostras do AISI 316 e 410 nas diferentes condições.....	70

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	9
2.1 - Objetivo geral.....	9
2.2 - Objetivos Específicos.....	9
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 – Aços inoxidáveis	10
3.2 – Aços inoxidáveis martensíticos	11
3.3 – Tratamentos térmicos nos aços inoxidáveis martensíticos	12
3.4 – Aços inoxidáveis austeníticos.....	13
3.5 – Nitretação de aços inoxidáveis martensíticos.....	14
3.6 – Erosão	16
3.7 – Corrosão	20
3.8 – Ensaio de corrosão	23
3.8.1 – Ensaio de corrosão em laboratório.....	23
3.8.2 – Ensaio de corrosão em campo.....	25
3.9 – Erosão - Corrosão	25
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 – Procedimento experimental	28
4.2 – Testes de campo.....	29
4.2.1 - Instalação das amostras de campo.....	30
4.2.2 – Análise das superfícies das amostras de campo	31
4.3 – Análise da composição da água.....	33
4.4 – Testes de corrosão e erosão em laboratório.....	34
4.4.1 – Têmpera e revenimento	35
4.4.2 – Nitretação.....	35
4.4.3 – Ensaio de corrosão por imersão.....	35
4.4.4 – Ensaio de corrosão eletroquímica.....	36
4.4.5 – Ensaio de erosão	38
4.4.6 – Análise estatística.....	40
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 – Análise do desempenho das amostras de campo	41
5.2 – Caracterizações das ligas.....	42

5.2.1 – Análise química dos aços AISI 410 e AISI 316	42
5.2.2 – Análise das microdurezas	43
5.2.3 – Análise microestrutural.....	45
5.3 – Caracterização da água	48
5.3.1– Amostras de água de campo	48
5.3.2 – Amostra de água do ensaio de corrosão	50
5.4 – Análise de danos das válvulas de campo.....	51
5.5 – Análise da superfície dos danos do AISI 316.....	57
5.6 – Teste de corrosão em laboratório	60
5.7 – Perda de massa por corrosão	63
5.8 – Ensaio de erosão	70
6 – CONCLUSÕES	74
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

XIX	= Dezenove
XX	= Vinte
XXI	= Vinte e um
P	= Pressão
Pr	= Pressão de reservatório
AISI	= Instituto Americano de Ferro e Aços
On-shore	= Terra
Off-shore	= Mar
CFC	= Corpo de Face Centrada
Cr₂O₃	= Óxido de Cromo
M₂₃C₆	= Carbonetos
TCC	= Tetragonal de Corpo Centrado
Fe₃C	= Cementita
ABNT	= Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	= Norma Brasileira Regulamentadora
NH₃	= Amônia
N₂	= Mólécula de Nitrogênio
H₂	= Molécula de Hidrogênio
O₂	= Molécula de Oxigênio
HV	= Vickers
T_{volume}	= Taxa de erosão volumétrica
m_i	= massa inicial
m_f	= massa final
m_e	= massa de erodente
ρ_{ap}	= densidade aparente do material
E	= Taxa de erosão
K	= constante do material
V	= Velocidade da partícula
H	= Dureza do metal.
Cl⁻	= Íon Cloreto
Fe⁺	= Íon Férrico
pH	= Potencial Hidrogênio
SO₄	= Sulfato
CrCl	= Cloreto de Cromo
Tc	= Taxa de corrosão
ΔM	= diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo
t	= Tempo de exposição da amostra
ρ	= massa específica do aço
icorr	= corrente de corrosão;
EW	= Peso equivalente da liga
S	= Condição de fornecimento de baixa dureza
T	= Temperado e revenido para dureza de 400 HV
N	= Temperado e Nitretado para camada de 200 μm
μm	= Micrômetro
ASTM	= Sociedade Americana de Testes e Materiais
V	= Volume
m	= massa

N°	= Número
ISO	= Organização Internacional para Padronização
CP	= Carmópolis
SZ	= Siriri
MG	= Mato Grosso
HCl	= Ácido Clorídrico
HNO₃	= Ácido Nítrico
CO₃	= Trióxido de Carbono
HCO₃	= Bicarbonato
NACE	= Associação Nacional de Engenharia de Corrosão
°C	= grau Celsius
PTFE	= Politetrafluoretileno
AgCl	= Cloreto de Prata
p	= Probabilidade do nível de significância
%	= Percentual
g/L	= gramas por Litros

1 – INTRODUÇÃO

O interesse econômico pelo petróleo teve início no começo do século XIX, ao ser utilizado como fonte de energia, substituindo o gás proveniente da destilação do carvão vegetal para a iluminação pública, o chamado "petróleo iluminante". Esta função perdurou apenas até as décadas de 1870/80, quando Thomas Edison conseguiu sistematizar e desenvolver o conhecimento em energia elétrica, suplantando qualquer outra fonte de iluminação. Com isto, o interesse comercial pelo combustível fóssil reduziu drasticamente, voltando apenas no final do século XIX e principalmente no século XX, a partir da invenção dos motores a gasolina e diesel. Desde então, o insumo passou a ter justificativas comerciais para ser explorado [1,2] e foi ao longo do século XX – e continua sendo no século XXI - a *comodities* responsável pelas principais relações comerciais e de definição de poder econômico mundial.

Esse produto tão importante fica acumulado na camada subterrânea em regiões denominadas de reservatórios que podem ser em áreas marítimas e terrestres. A exploração do petróleo na época de sua descoberta possui energia suficiente na forma de pressão que permite a sua produção. Mas com o passar do tempo essa energia passa a diminuir devido à descompressão dos fluidos e pelas resistências encontradas durante o seu escoamento [3,4]. Para suprir o efeito da dissipação dessa energia própria é utilizada outra fonte de energia denominada de recuperação secundária, que possibilita a produção de petróleo a partir da injeção de água, vapor ou produto químico. Para isso utiliza diferentes maneiras de aplicação, entre elas, os métodos térmicos que consistem em injetar vapor a alta temperatura, os métodos químicos que consistem na injeção de produtos químicos e os métodos miscíveis que consistem em injetar água a alta pressão, de tal modo que o óleo seja totalmente deslocado até os poços produtores [3-5].

O método de recuperação por injeção de água é mais aplicado em toda a indústria de petróleo. Consiste basicamente em injetar grandes volumes de água por meio de poços de injeção de água até os reservatórios [5,6]. Uma vez que a água e o óleo não são miscíveis, então o óleo contido nos reservatórios é varrido em direção aos poços produtores que conduzem até a superfície (Figura 1.1).

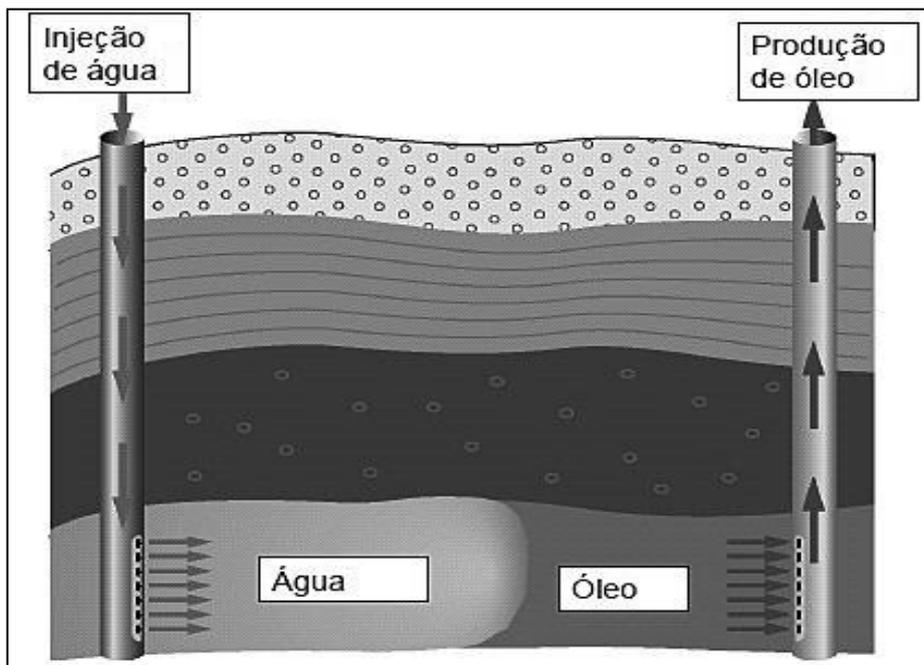


Figura 1.1 - Injeção de água em poço produtor de petróleo. Adaptado de [4,5].

De acordo com a Figura 1.1, observa-se que a água injetada sob pressão no reservatório flui pelo interior dos poros das rochas, deslocando o óleo até os poços produtores, que bombeiam a mistura até a superfície. Essa injeção de água deve ser feita de forma seletiva, ou seja, o volume de água injetado deve ser o suficiente para atingir a melhor produção de petróleo possível [7,8]. Atualmente, esse método de produção de petróleo por meio de poços injetores é muito aplicado em regiões terrestres, como é o caso do campo de petróleo de Carmópolis em Sergipe (ver figura 1.2).

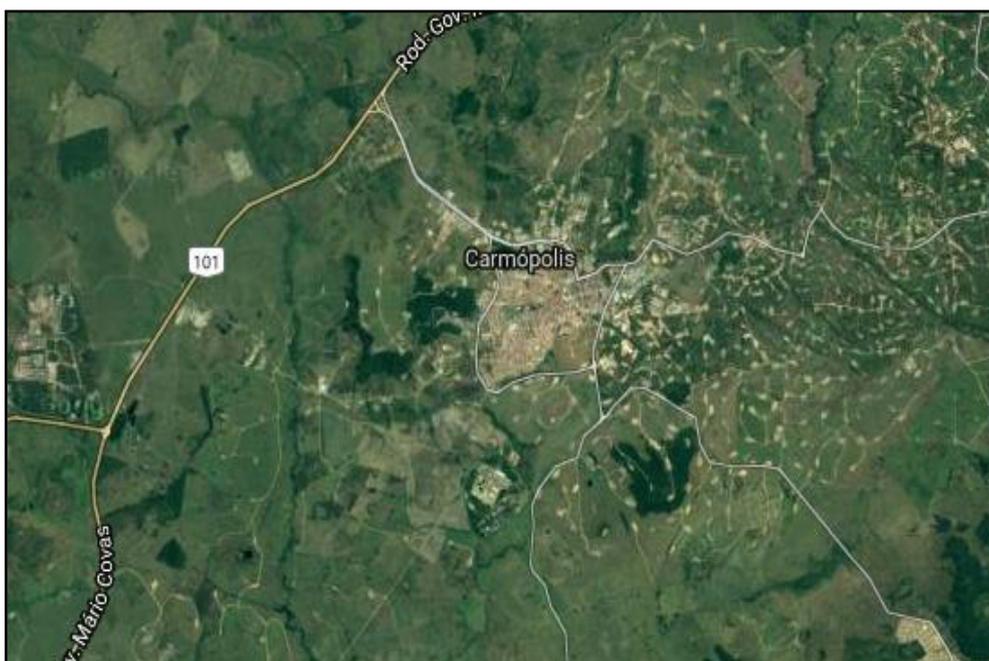


Figura 1.2 - Mapa da localização da cidade de Carmópolis em Sergipe, adaptado de [9].

O campo de Carmópolis permite alcançar uma produção de petróleo com viabilidade econômica a partir de poços injetores de água, em que basicamente são constituídos pelos seguintes componentes: coluna de injeção, mandril, revestimento, *packers* e válvulas de injeção (Figura 1.3).

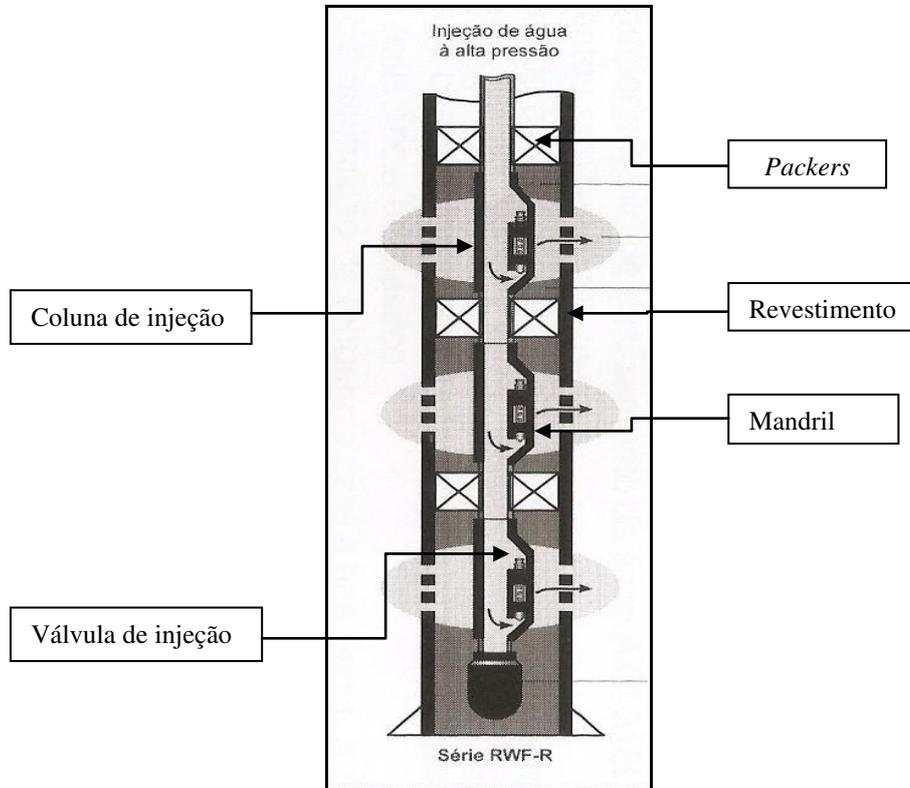


Figura 1.3 – Esquema básico da composição de um poço injetor de água e os principais componentes construtivos, adaptado de [10].

A coluna de injeção é constituída basicamente por tubos que ficam conectados até a extremidade inferior do poço, a qual representa o maior custo financeiro de material dentre os equipamentos de um poço. O mandril tem a função de alojar as válvulas de injeção. O revestimento de produção tem a finalidade de sustentar as paredes do reservatório, isolando o poço de petróleo da área da rocha. Já os *packers* são equipamentos que promovem a vedação e isolamento entre os mandris, o que permite que a água injetada seja direcionada de forma seletiva no reservatório.

O fluxo da injeção de água dos poços injetores é regulado por meio de válvulas de injeção. O uso dessas válvulas vem se tornando a principal forma de produção de petróleo em campos *on shore*. Essa tecnologia de poços injetores com válvulas começou a ser aplicada no campo de petróleo de Carmópolis a partir de 2010 em caráter

experimental, mas teve sua aprovação definitiva pela diretoria executiva da Petrobras no final de 2014.

As válvulas reguladoras de injeção ou simplesmente válvulas de injeção são componentes que permitem controlar a vazão de injeção nos poços injetores de água. O sistema de funcionamento da válvula de injeção de água foi inspirado e é semelhante ao da válvula de *gás lift*, que recebe gás da tubulação a fim de controlar a sua injeção e fazer o escoamento até a superfície [11]. O gás é pressurizado por fora da coluna e entra nesta por meio da válvula, no caso do processo de *gás-lift*. Contudo, o mecanismo de funcionamento da válvula de injeção de água trabalha com o fluxo inverso, ou seja, a água é pressurizada pelo interior da coluna e escoada para o reservatório. A válvula controla a vazão de água para o reservatório em que está contido o petróleo. Portanto, o componente passa a ser reaproveitado em nova função, para a qual novos desafios de integridade estrutural podem surgir e um deles é o objetivo dessa dissertação.

O fluxo de injeção que passa nas válvulas depende principalmente das pressões de injeção (P) e de reservatório (P_r). Para que haja fluxo de injeção de água pela válvula é necessário que a pressão do reservatório (P_r) esteja menor do que a pressão de injeção (P), caso contrário a válvula não permitirá a pressurização do reservatório. A Figura 1.4 demonstra esquematicamente o sentido de fluxo da água que passa pela válvula de injeção instalada no mandril.

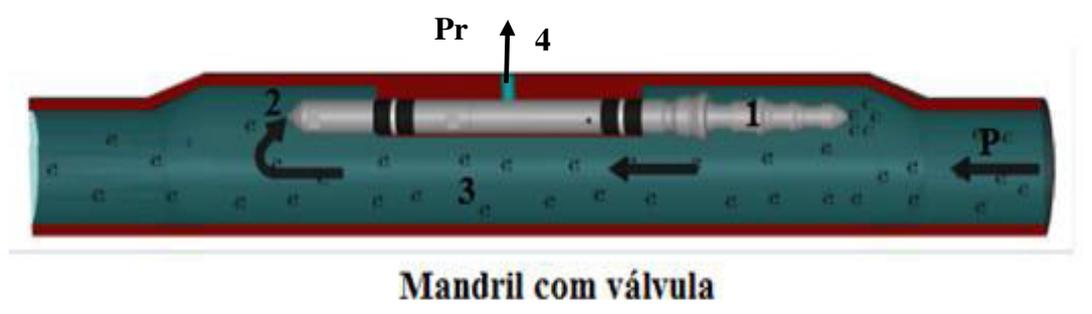


Figura 1.4 - Diagrama do fluxo do fluido de injeção. A representação está inclinada em 90 graus em relação a montagem no poço. O fluido incide sobre o *latch* (1) e segue até entrar na válvula pela extremidade (2). No interior da válvula, o fluido passa pela retenção e pistão, saindo pelo orifício (4) do mandril para o reservatório.

A válvula em estudo é constituída de diversas peças montadas que constituem um corpo cilíndrico as quais estão sujeitas aos processos de dano, seja pelo fluxo contendo partículas suspensas, seja pela agressividade do meio. A Figura 1.5 mostra os

principais componentes e as partes internas da válvula de injeção que permite auxiliar a compreender o seu acionamento.

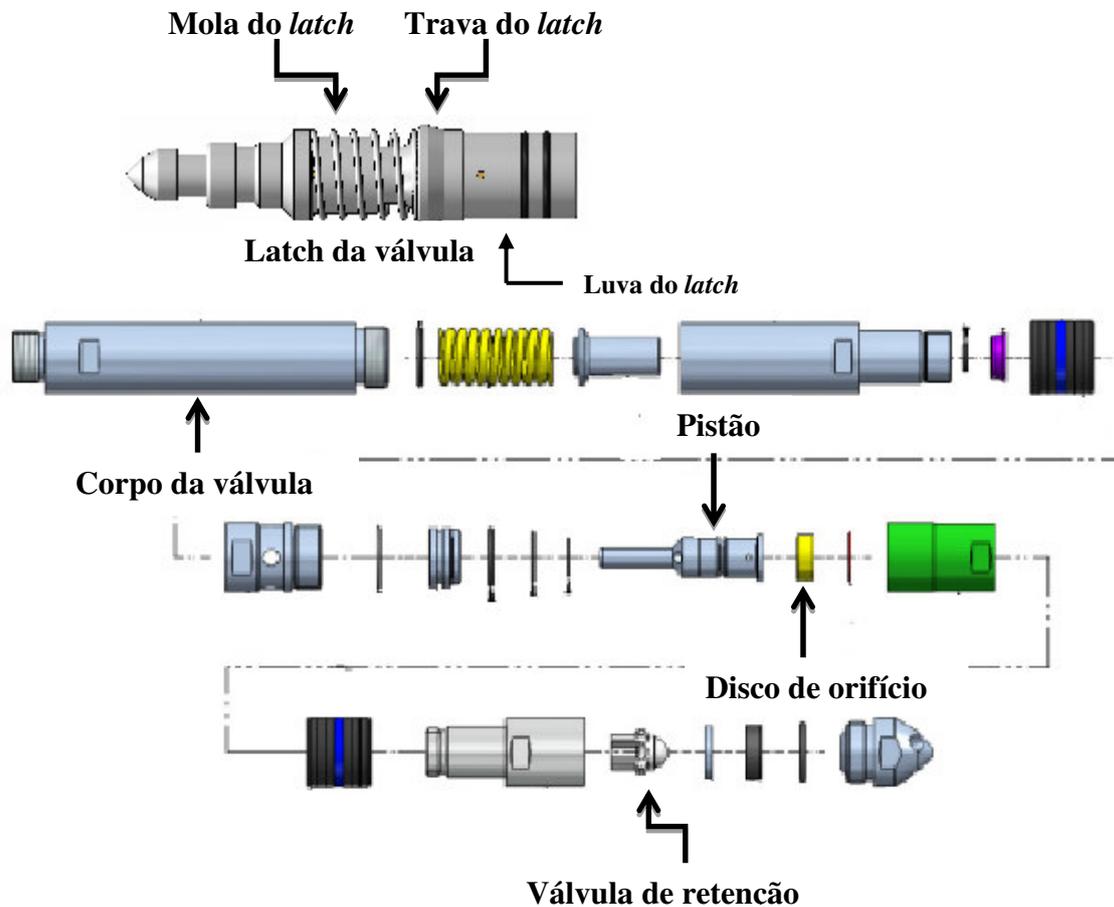


Figura 1.5 – Ilustração dos componentes da válvula de injeção com destaque para identificação das partes principais.

O processo de funcionamento se torna importante para entender como o fluxo de água a alta pressão pode influenciar nos danos das válvulas. O sistema pode ser compreendido pela análise da Figura 1.6, no qual o mecanismo consiste em injetar água na entrada de injeção passando pela retenção e pelo pistão que comprime a mola com a pressão de injeção (**P**), mantendo-se aberta para o escoamento pela lateral (saída de injeção). Ao cessar a pressão de injeção (**P**) imediatamente a mola é desacionada e o pistão volta à condição inicial, parando o fluxo de água pelo interior da válvula. As válvulas são instaladas e desinstaladas nos mandris dos poços injetores de água através de equipamentos específicos denominados de *wire-line*, que são operações com guinchos especiais conectados por arames, que se encarregam de realizar intervenções no interior dos poços dos campos de petróleo terrestres e marítimos.

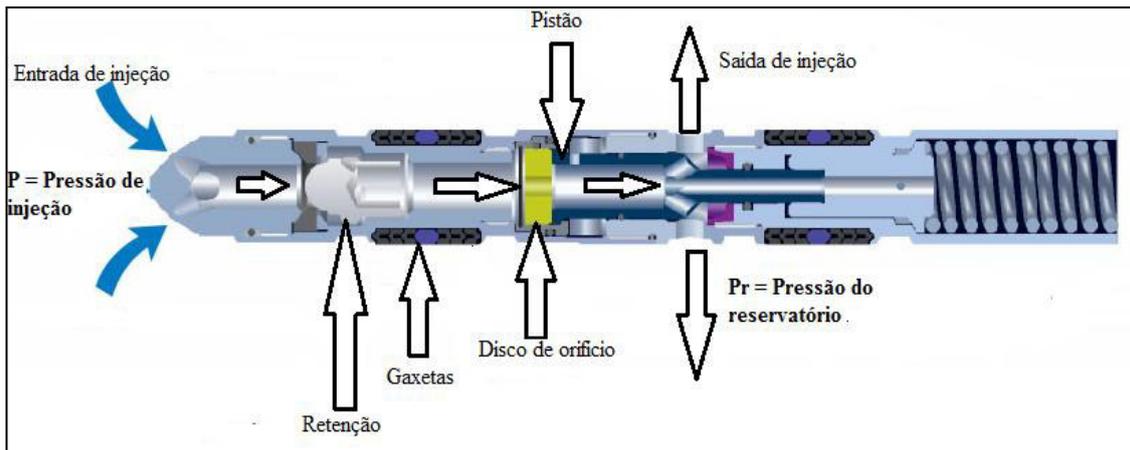


Figura 1.6 – Ilustração do funcionamento da válvula de injeção, com detalhe das partes internas, adaptado de [12].

A agressividade do meio é um dos principais problemas relacionados aos danos, os quais geram perda de eficiência e falhas dos componentes das válvulas. A presença de um eletrólito com elevadas taxas de salinidade e presença de agentes corrosivos, a exemplo dos íons cloreto, assim como altas pressões da ordem de 70 bar tornam o ambiente favorável para a degradação das ligas metálicas empregadas. O uso dessas válvulas na condição original – gás-*lift* - não apresentam esses problemas uma vez que a sua operação ocorre em meio inicialmente de gás e depois de mistura de petróleo e gás, ou seja, ambiente menos agressivo que à água de injeção.

A ação mecânica do escoamento dos fluidos e o ataque químico do meio podem provocar falha de equipamentos e determinar a necessidade de reposição de peças em períodos muito curtos, ocasionados principalmente pelos mecanismos de erosão e corrosão. Então, a fim de evitar perdas operacionais e econômicas devido aos mecanismos de desgastes, deve-se ter um cuidado especial na seleção e escolha da liga adequada a ser aplicado em ambientes que possuem características agressivas.

Dentre as mais variadas ligas metálicas para suportar os danos gerados pela agressividade do meio estão os aços inoxidáveis que se destacam pelas suas propriedades mecânicas e de corrosão peculiares para aplicação em atmosfera corrosiva. Essas propriedades de maior resistência aos danos nesses ambientes são dadas especialmente pela formação de uma fina camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) sobre a superfície das ligas inoxidáveis. A destruição desta camada é a principal forma de provocar os danos por corrosão nos aços inoxidáveis [13,14].

Os aços inoxidáveis do tipo austeníticos possuem elevada resistência à corrosão por causa da presença dos elementos de liga capazes de melhorar as propriedades de

passivação e de repassivação das ligas inoxidáveis. Essa combinação de elementos de ligas em sua composição permite que os aços sejam expostos em meio contendo íons cloreto [14]. Já os aços inoxidáveis do tipo martensíticos têm a capacidade de serem tratados termicamente devido a sua composição química, o que possibilita adquirir melhores propriedades mecânicas que outras ligas inoxidáveis. Porém apresentam menor resistência à corrosão que os aços austeníticos [15,16]. Em contrapartida por causa da possibilidade de adquirir maior dureza, os martensíticos oferecem maior resistência frente ao mecanismo de desgaste por erosão [17].

O fenômeno do desgaste por erosão tem sido um problema que afeta muitos setores da indústria, muitas vezes agravado pela presença de partículas que são arrastadas pelo fluido que incide na superfície do metal [17]. No caso das válvulas de injeção, o desgaste erosivo pode ser associado ao efeito do escoamento do fluxo da água a alta pressão e aos sólidos suspensos na água de injeção.

A corrosão em meio aquoso é um processo espontâneo de natureza química e eletroquímica [15]. O conhecimento da composição do meio eletrólito é importante para avaliar as causas dos danos nos aços inoxidáveis, especialmente nos ambientes em que prevalecem características agressivas, passando a engenharia a ter papel fundamental no estudo dos fatores que provocam o dano nesses materiais.

Em alguns casos os aços inoxidáveis sofrem danos severos, principalmente quando atuam simultaneamente a corrosão e a erosão [18]. No entanto, o fato é que é difícil em análise de falha distinguir os danos por corrosão e/ou erosão simplesmente pela análise da morfologia dos danos superficiais. Portanto, nesta dissertação, foram analisados e identificados os mecanismos predominantes de acordo com a correlação entre os resultados obtidos nos ensaios de campo e de laboratório dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410 em diferentes condições. Na presente pesquisa a hipótese inicial foi que os mecanismos de danos atuavam conjuntamente pelo efeito da presença de partículas de sais e areia suspensa na água a alta pressão de fluxo que, ao interagir, provocam danos na superfície dos componentes das válvulas de injeção, seja por erosão, corrosão ou a combinação de ambas.

Para além do estudo das duas alternativas de ligas disponíveis atualmente em válvulas comerciais, foi feito um estudo de tratamento térmico e de endurecimento superficial da liga AISI 410, como forma de melhorar o desempenho das válvulas. Estudos mostram que o tratamento superficial de nitretação nos aços inoxidáveis promove o aumento da resistência mecânica e melhora as propriedades de corrosão.

Esse resultado acontece devido à formação da camada de nitretos sobre o metal e pela substituição do carbono pelo nitrogênio na matriz do aço inoxidável, evitando o surgimento do fenômeno da sensitização, que é responsável por provocar a corrosão nos aços inoxidáveis martensíticos [19].

Como rota alternativa para minimizar os efeitos indesejáveis de danos, foram propostas modificações no aço AISI 410 pelo tratamento térmico de têmpera e revenido para aumento de dureza, assim como tratamento termoquímico de nitretação para aumento de dureza e de resistência à corrosão como visto no item anterior.

Esses fatos observados anteriormente foram os principais elementos motivadores para realizar estudos sobre o comportamento dos aços inoxidáveis em ambientes agressivos, bem como propor tratamentos térmicos e superficiais a fim de melhorar as propriedades dessas ligas inoxidáveis em relação ao meio em estudo. Espera-se que esse trabalho possa contribuir no sentido de minimizar custos relativos à compra de materiais, paradas não programadas de poços de petróleo, despesas com reposição de peças e manutenção em válvulas.

Essa pesquisa torna-se importante uma vez que os investimentos para aquisição e troca de uma só válvula pode chegar a sete mil reais, tendo em vista que só no campo de Carmópolis possui aproximadamente 200 válvulas instaladas nos poços, com uma grande perspectiva de crescimento da ordem de 800 unidades nos próximos anos. Isto sem levar em consideração outras áreas de produtivas *on-shore* e *off-shore* no Brasil que utilizam poços injetores de água para produção de petróleo.

A realização da presente pesquisa é justificada para ampliar o conhecimento sobre o tema, permitindo a contribuição para o estudo do comportamento dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410 frente aos mecanismos de danos por erosão e corrosão em ambiente peculiar constituído de uma composição representativa da água de produção dos poços de Carmópolis, Sergipe. Com isso espera-se que esse trabalho venha a contribuir quanto à seleção do aço mais apropriado para uso em meio contendo altos teores de agentes corrosivos. Esse estudo deve fomentar pesquisas futuras sobre o comportamento dos mecanismos de erosão e corrosão dos aços de baixa liga tão pouco explorado pela literatura.

2- OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 - Objetivo geral

O objetivo da presente dissertação é estudar os mecanismos de dano predominantes nas válvulas de injeção de água utilizadas em poços de petróleo, levando em conta a agressividade peculiar do meio dos campos de Carmópolis, Sergipe, bem como propor alternativas de tratamentos térmicos e termoquímicos a fim de contribuir para o entendimento dos mecanismos de dano e dispor subsídios para a melhor seleção de ligas das válvulas.

2.2 - Objetivos Específicos

1. Identificar os mecanismos de dano dominantes nas válvulas fabricadas em aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410, através da realização de testes de acompanhamento em poços experimentais de injeção de água, comparando a vida útil até a falha das válvulas feitas de aços inoxidáveis austenítico AISI 316 e martensítico AISI 410;
2. Estudar os mecanismos de danos ocorridos nos dois grupos de válvulas do objetivo anterior, correlacionando o mecanismo de dano com as características microestruturais e de dureza das duas ligas empregadas nos poços e com as condições ambientais (composição da água);
3. Caracterizar o meio pela análise físico-química da água empregada nos ensaios de laboratório e de campo, a fim de correlacionar adequadamente os resultados com o ambiente agressivo peculiar dos poços de Sergipe;
4. Tratamentos térmicos de têmpera e revenido, assim como tratamento termoquímicos de nitretação em aço inoxidável AISI 410 utilizados na fabricação de válvulas;
5. Analisar a taxa de erosão e de corrosão atribuída a cada liga e condição de tratamento, a fim de verificar qual a melhor condição para uso em campo.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Aços inoxidáveis

As ligas de aço inoxidável são diversificadamente aplicadas para a fabricação dos componentes metálicos das válvulas de injeção.

Os aços inoxidáveis pertencem a um grande grupo de ligas com características especiais e com ótimas propriedades de resistência à corrosão. Essas ligas podem ser utilizadas em ambientes com grau elevado de agressividade como observados em inúmeras aplicações na indústria, entre elas, plataformas *off-shore* e campos de petróleo *on-shore*, mineração, cimenteiras e na fabricação de máquinas e ferramentas em geral. Essas ligas possuem basicamente em sua composição química elementos químicos, tais como, ferro, carbono e cromo, sua resistência é marcada principalmente pela formação do filme protetor de óxido de cromo [13, 20].

Ao lado do cromo e carbono, o níquel é o elemento químico com grande influência na composição dos aços inoxidáveis, pois é o principal constituinte pela estabilização da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da fase austenita nos aços inoxidáveis, que são responsáveis pelas melhores propriedades de ductilidade, tenacidade e resistência mecânica [15, 20, 21]. Já o cromo se encarrega de conferir a resistência à corrosão ao aço inoxidável. O cromo em teores acima de 11% em peso na sua composição favorece para formação espontânea da camada de passivação, que é constituída por um filme protetor de óxido de cromo (Cr_2O_3) altamente aderente sobre a superfície do metal, o que permite proteger o substrato dos efeitos corrosivos do meio em que está inserido, tal como meio rico em cloretos [21].

Existem outros elementos de liga que adicionados aos aços inoxidáveis passam a lhe conferir características especiais. O efeito da adição do molibdênio nos aços inoxidáveis pode estar relacionado com a melhora na estabilidade do filme passivo que se forma sobre a superfície do metal, além de que contribui para aumentar a resistência à corrosão nos ambientes com atmosferas redutoras e na presença de íons cloreto. O molibdênio aumenta a resistência à corrosão localizada por pites [4, 13, 23] e a corrosão galvânica [21]. Foi determinado por COLOMBIER [24] que o nitrogênio nos aços inoxidáveis pode agir como agente estabilizador para manter a microestrutura estável e promover aumento de resistência à corrosão.

3.2 – Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são constituídos por liga de ferro, carbono e cromo com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) ao passarem por tratamento de têmpera seguido de revenimento [25]. O carbono é o elemento químico que merece destaque para que essa liga se torne martensítica, pois o acréscimo em teor de carbono permite a transformação da austenita em martensita na têmpera. Os aços martensíticos têm características magnéticas e sua resistência mecânica depende do teor de carbono presente na liga e da temperatura de revenimento.

Os aços martensíticos são comumente utilizados na fabricação de componentes que requerem altas propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão. Em alguns casos essas ligas permitem que se realize incremento de sua dureza e aumento na resistência a corrosão através de tratamentos especiais [25, 26]. Essas ligas de aço inoxidáveis são produzidas de tal forma que tenham boa temperabilidade e resistência mecânica para serem aplicadas nas indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias e de equipamentos [27]. A Tabela 3.1 mostra a composição química do aço inoxidável martensítico AISI 410 [28].

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) do aço AISI 410.

Elementos	C	Mn	P	S	Si	Cr	Outros
Composição (%peso)	0,08-0,15	1,0	0,004	0,03	1,0	11,5-13,5	Al -0,1-0,30

Fonte: ABNT NBR 5601, equivalente ao AISI 410 [28].

De acordo com COLOMBIER [24] a presença do carbono na liga tem influência direta na elevação da dureza dos aços inoxidáveis martensíticos. O percentual de carbono nos aços martensíticos deve ser conhecido antes de fazer o tratamento térmico, pois o excesso de carbono nessa liga favorece a formação dos carbonetos de cromo durante o tratamento térmico.

As propriedades desses aços são obtidas pelo aquecimento acima da temperatura crítica de austenização e resfriamento brusco a fim de obter a estrutura martensítica. De acordo com a temperatura, a martensita se decompõe em duas fases estáveis de ferrita e carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ [23]. A tenacidade tende a diminuir com o aumento da

dureza, em compensação a resistência ao desgaste por erosão e abrasão aumenta [24, 25]. Os aços martensíticos possuem resistência à corrosão moderada e resistência mecânica relativamente alta.

3.3 – Tratamentos térmicos nos aços inoxidáveis martensíticos

Os tratamentos térmicos nos aços inoxidáveis ocorrem geralmente nos aços inoxidáveis martensíticos devido a sua composição química possuir condições favoráveis para o tratamento de têmpera e revenimento. O processo de têmpera consiste em aquecer o aço dentro da faixa de temperatura de austenização, seguido de um resfriamento rápido para obtenção de fase martensítica [29]. DAVIS [30] determinou que após o tratamento de têmpera do AISI 410 torna-se importante realizar um tratamento de revenimento numa faixa de temperatura abaixo de 475°C a fim de aliviar as tensões internas geradas pela têmpera e melhorar as propriedades de dureza do aço. Logo, tratamentos térmicos em aços martensíticos são muito aplicados na indústria por causa das suas ótimas combinações de dureza e resistência à corrosão.

A microestrutura obtida dos aços martensíticos depende da dureza desejada e do tempo do revenimento, pois a medida que ocorre a variação da temperatura durante o tratamento de revenimento, simultaneamente a microestrutura passa a se modificar na matriz do aço.

Um dos parâmetros mais importante durante o tratamento térmico dos aços inoxidáveis é a difusividade dos elementos químicos que estão presentes na liga, pois a depender da capacidade de movimentação dessas espécies químicas deve se ter um cuidado quanto ao teor dos átomos substitucionais e intersticiais na solução sólida do metal [29, 30].

Foi determinado por ANDRÉS, CARUANA e ALVAREZ [31] em seus estudos sobre a precipitação de carboneto de cromo (Cr_{23}C_6), que a temperatura de solubilização dos carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) nos aços martensítico aumenta a medida que se eleva a velocidade de aquecimento durante o tratamento térmico, uma vez que no revenido a temperatura é a principal variável para formação dos carbonetos de cromo, ou seja, quanto mais altas as temperaturas de revenimento maior será a tendência de obter os carbonetos indesejáveis na microestrutura dos aços martensíticos.

IWABUCHI [32] determinou que a temperatura de austenitização seja uma variável muito importante para que não ocorram modificações indesejadas nas

propriedades dos aços. Para evitar esses efeitos deve-se ter um controle adequado da temperatura de resfriamento da têmpera a fim de atingir os parâmetros desejados durante o tratamento, sobretudo para evitar as altas tensões internas que muitas vezes provocam defeitos macroscópicos como trincas e empenamentos das peças.

De acordo com CHAKRABORTY et al. [33] a escolha do tratamento de revenimento se faz de acordo com o conhecimento da composição química do metal e do tipo de aplicação, pois durante o revenido da fase martensítica pode-se aumentar ou diminuir as propriedades da tenacidade e ductilidade do metal sem alterações significativas na resistência mecânica.

Estudos realizados por CHAKRABORTY et al. [33], UHLIG e REVIEW [34] indicaram que em temperaturas de revenido a partir de 550 °C o aço martensítico não adquire propriedades de dureza especiais. Segundo os autores, esse resultado pode estar associado à formação dos carbonetos na forma de cementita (Fe_3C) que se precipitam nessa faixa de temperatura, enquanto o revenimento nas temperaturas entre 370 °C e 650 °C produz a precipitação de carbonetos endurecíveis ricos em cromo, o que torna regiões adjacentes dos contornos de grãos empobrecidas de cromo, favorecendo a sensitização. Para evitar esse inconveniente os aços martensíticos são tratados por revenimento numa faixa de temperatura não muito elevada, a fim de minimizar os efeitos da queda na resistência à corrosão devido a sensitização do aço.

3.4 – Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados na indústria, por serem mais resistentes à corrosão e de menor custo relativo a outras ligas especiais. Em temperatura ambiente o aço inoxidável austenítico possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e tem em sua composição básica os elementos ferro, cromo, níquel, molibdênio, manganês e carbono [21, 28]. Segundo OBADELE et al. [13], os aços austeníticos possuem excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, o que permite sua aplicação em ambientes erosivos também. Os aços austeníticos são aplicados em severas condições de trabalho, tais como altas temperaturas e contatos com fluidos que possuem alto grau de corrosividade. [15, 21, 27].

O aço inoxidável austenítico AISI 316 permite trabalhar em ambientes corrosivos. Essas características são atribuídas em função da sua composição química, ou seja, o alto teor de cromo e molibdênio auxilia na formação da camada passiva,

enquanto o baixo teor de carbono presente nesta liga evita o surgimento da sensitização, uma vez que dificilmente se formam os carbonetos de cromo [20, 27, 23].

De acordo com a Tabela 3.2 é possível observar a composição química de um aço inoxidável conforme a norma ABNT NBR 5601 [28].

Tabela 3.2 - Composição química (% em peso) do aço AISI 316.

Elementos	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
Composição (%peso)	0,08	2	0,045	0,03	1,00	10,0-14,0	16,0-18,0	2,0-3,0

Fonte: ABNT NBR 5601, equivalente ao AISI 316 [28].

MARIANO et al. [15], SILVA FARIAS e SANTANA [23] fundamentaram que o aço inoxidável AISI 316 pode ser utilizado em ambientes em que prevaleçam substâncias corrosivas como ácidos sulfurosos, ácidos sulfúricos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas como íons cloretos.

3.5 – Nitretação de aços inoxidáveis martensíticos

A demanda por componentes e equipamentos mais resistentes ao desgaste tem promovido um interesse crescente pela alternativa de tratamentos termoquímicos que visam melhorar as propriedades tribológicas e triboquímicas superficiais dos materiais.

Várias rotas de estudo são apresentadas para melhorar a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis. Entre as mais aplicadas temos os tratamentos termoquímicos que possibilitam alterar as propriedades superficiais sem modificar as características do substrato. No caso das ligas inoxidáveis diversos estudos apontam que existem alguns tratamentos que merecem destaque, como por exemplo, nitretação, cementação, carbonitretação e boretação que são alternativas viáveis a depender da aplicação do meio e das propriedades dos materiais.

O processo de tratamento superficial por cementação nos aços inoxidáveis foi estudado por GUILHERME et al. [35], que verificaram que a adição de carbono nessas ligas pode ocasionar a formação dos carbonetos de cromo, em que o seu efeito implica numa menor resistência à corrosão do material. A literatura mostra que a cementação deve ser um tratamento indicado para aço carbono e ligas metálicas que contém teores entre 0,25 a 0,50% de carbono, o que não é o caso das ligas inoxidáveis [36, 37]. BINGLETO e NASCENTE [38], estudando sobre tratamentos de boretação e nitretação

gasosa com amostras do aço inoxidável AISI 410 obtiveram dureza no tratamento de boretação muito menor quando comparado ao tratamento de nitretação gasosa.

O tratamento de nitretação é uma adequada alternativa para ampliar as propriedades tribológicas. GAVRILJUK e BERNIS [39] em suas pesquisas sobre efeito da difusão do nitrogênio nos aços inoxidáveis observaram que durante a nitretação é formada uma camada de nitretos sobre os aços inoxidáveis, em que o seu efeito permite proteger contra a formação dos carbonetos de cromo nas regiões dos contornos de grão, responsável pelo efeito da sensibilização. Resultando numa maior resistência à corrosão da liga inoxidável.

Pesquisas realizadas por OSPINA, TSCHIPTSCHI e LIMA [40], MESA, TORO e TSCHIPTSCHIN [41] constataram que o tratamento de nitretação gasosa em aços inoxidáveis foi eficiente para melhorar as propriedades das ligas quanto a resistência à corrosão em meio corrosivo e aos danos ocasionados pela erosão e cavitação. A nitretação gasosa é uma das formas mais praticadas para realização de nitretação em todo o mundo. O meio em que o aço inoxidável é nitretado é constituído de um gás amônia (NH_3) e a reação pode ser obtida pela (Equação 3.1), a seguir:



De acordo com OSPINA, TSCHIPTSCHI e LIMA [40], MALISKA, KLEIN e SOUZA [42] a amônia que está em contato com a peça se dissocia para liberar o nitrogênio que é absorvido intersticialmente na microestrutura de ferrita até atingir o estado estacionário no momento em que a taxa de adsorção de nitrogênio e de amônia iguala-se na superfície do metal.

Foi determinado por PYE [43], TOTTEN e HOWERS [44] que a camada de nitretação é dividida em três partes: zona composta que consiste na região mais externa da superfície do material de nitretos; zona de difusão que abrange a camada mais abaixo da zona composta, onde acontece o endurecimento pela difusão do nitrogênio e o substrato que corresponde à região que não sofreu nenhuma alteração em suas propriedades. Pesquisas de RANALLI et al. [45] sobre o efeito da nitretação em aços, constataram que o tratamento de nitretação foi eficiente devido a formação da espessura da camada nitretada em que foi determinada através do ensaio do perfil de microdureza,

por meio desse ensaio são obtidos os valores da microdureza desde a zona composta até o substrato.

LI e BELL [16] pesquisando sobre o comportamento da corrosão do aço inoxidável AISI 410 metal base e nitretado, observaram que após o tratamento de nitretação a liga passou de 262 para 1100 HV (Vickers) de dureza superficial com espessura de camada da ordem de 50 a 135 μm . Ensaio de corrosão foram feitos para analisar o comportamento do AISI 410 nas duas condições. Resultados apontaram que o tratamento de nitretação não só aumentou a dureza, como também melhorou a resistência à corrosão.

Foi determinado por BINGLETO e NASCENTE [38], SPEIDEL [46], ESPITIA, VARELA e PINEDO [47] PINEDO e MONTEIRO [48] em seus estudos sobre os efeitos da nitretação em aços inoxidáveis, que o aumento da dureza superficial acarretou no aumento considerável quanto à resistência ao desgaste pelos mecanismos de danos por corrosão e erosão.

3.6 – Erosão

Erosão é a perda progressiva de material de uma superfície sólida devido à interação entre a superfície e um fluido, ou um fluido multicomponente ou partículas líquidas ou sólidas impactantes. A maior incidência desse tipo de desgaste acontece em função do deslizamento de partículas duras que são arrastadas nos líquidos ou gases até a superfície do material alvo [17, 49].

Foi determinado por BERGMANN e VICENZI [50] e, BERTHEIR [51] que nos materiais dúcteis, como é o caso dos aços inoxidáveis de baixa dureza, o desgaste acontece pela deformação plástica, enquanto materiais frágeis inicialmente sofrem microtrincas que se propagam rapidamente devido às altas tensões superficiais. Segundo ZUN GAHR [49] a erosão por partículas sólidas em meio líquido ocorre em condições que prevalece os danos devido às ações simultâneas dos processos erosivos e corrosivos mediante o escoamento de fluidos agressivos. A erosão ocasionada pela ação dos líquidos está ligada intimamente as altas velocidades de impacto dos fluidos sobre a superfície do material.

As principais variáveis envolvidas para determinação da taxa de erosão estão relacionadas principalmente à velocidade de impacto, tamanho das partículas, ângulo de

impacto, taxa de fluxo, formato das partículas, dureza do material alvo e das partículas erodentes. Com estes dados é possível estimar a taxa de desgaste por erosão [17, 52].

KLEIS e KULU [52] relataram que a velocidade da partícula no momento do impacto sobre a superfície tem relação direta com a taxa de erosão dos materiais.

Ensaio realizado por MISRA e FINNIE [53] constataram que o tamanho da partícula é uma variável importante para o cálculo da taxa de erosão. Para isso realizaram ensaios erosivos variando o tamanho das partículas abrasivas, e observaram que houve influência direta nos valores da taxa de erosão e no tamanho dos danos provocados sobre a superfície dos materiais.

A taxa de fluxo das partículas erodentes tem efeito direto no comportamento do desgaste erosivo devido aos choques das partículas incidentes sobre a superfície do material alvo [54]. HUTCHINGS [55], AMINULI e FARAHT [56], SUNDARAJAN e ROY [57] determinaram que o ângulo de impacto entre a partícula erodente e o material alvo pode alterar o comportamento em desgaste dos diferentes materiais, considerando que os materiais dúcteis - como aços inoxidáveis de baixa dureza - têm máxima taxa de erosão em ângulos entre 15 e 30°, em contraste para materiais frágeis, em que a maior taxa se dá em ângulos de impacto de 90°.

CAMACHO, CHÁVEZ e MÉNDEZ [58], efetuaram pesquisa sobre o processo de erosão em aços inoxidáveis AISI 304, 316 e 420. Os resultados indicaram que a perda de massa e a taxa de erosão variam conforme os diferentes ângulos de impactos, o que permitiu determinar que o AISI 420 tem maior resistência à erosão em comparação aos aços inoxidáveis AISI 304 e 316 analisados em suas pesquisas.

Pesquisa de HUTCHINGS [55] comprovaram que para calcular a taxa de desgaste por erosão é necessário verificar o formato das partículas erodentes que atuam sobre a superfície do material a ser desgastado. Para isso realizou experiências envolvendo partículas abrasivas de formatos circulares e angulares, e apontou que a taxa de erosão é maior nos casos em que se utilizou partículas abrasivas angulares.

HUTCHINGS [55] determinou que a taxa de desgaste erosivo de um material está ligada diretamente com a dureza do material e das partículas impactantes, visto que a taxa de desgaste pode ser analisada em função do comportamento entre a razão da dureza das partículas erosiva e a dureza dos materiais metálicos a serem desgastados.

A taxa de erosão pode ser determinada de acordo com a Equação 3.2, levando em conta a perda de volume e a variação da massa, ou seja, a diferença entre a massa

inicial e final ($m_i - m_f$) do material alvo em relação à densidade aparente (ρ_{ap}) e a massa de erodente utilizada no ensaio de acordo com a norma ASTM G76 [59].

$$T_{volume} = \frac{(m_i - m_f)}{\rho_{ap} \times m_e} \quad (3.2)$$

Em que:

T_{volume} = Taxa de erosão volumétrica ($\text{cm}^3_{\text{alvo}}/\text{g}_{\text{erodente}}$);

m_i = massa inicial da amostra (g);

m_f = massa final da amostra (g);

m_e = massa de erodente utilizada (g);

ρ_{ap} = densidade aparente do material (g/cm^3).

Conforme STACHOWICH e BATCHELOR [60], a taxa de erosão também pode ser medida como a perda de massa do material por unidade de tempo ($\text{g}/\text{mm}^2.\text{min}$), ou medida como a perda do material por unidade de área (g/mm^2).

AMINULI e FARAHT [56] calcularam a taxa de erosão dos aços em (mg/s) através da variação da massa e da velocidade das partículas abrasivas. Outra forma de determinar a taxa de erosão por partículas sólidas foi proposta por HUTCHINGS [55] que utilizou a densidade aparente do material alvo, a velocidade de impacto e a dureza do material para encontrar o valor da taxa de erosão, calculada pela Equação 3.3 a seguir.

$$E = K\rho V^2 / 2H \quad (3.3)$$

Em que:

E = taxa de erosão (g/g);

K = constante do material;

V = velocidade da partícula (m/s);

ρ = densidade do material alvo (Kg/m^3)

H = dureza do metal (Pa).

A constante K é atribuída levando em conta os valores de ângulo de incidência, tamanho e forma das partículas abrasivas, dentre outras. Essa constante tem valores médios entre 10^{-5} a 10^{-1} [61].

Pesquisas realizadas por DIVAKAR, AGARWAL e SINGH [62], com o objetivo de avaliar a influência da dureza superficial na erosão do aço inoxidável austenítico AISI 316, amostras foram submetidas ao teste de erosão. Nos testes foram utilizadas amostras no estado recozido e deformadas a frio (10%, 20% e 25% de redução) e nitretadas a gás com espessura da camada nitretada de 12 μm e 16 μm . O erodente utilizado foi a sílica com granulometria de 102, 140 e 225 μm . Os resultados mostraram que as taxas de erosão para as amostras no estado recozido são cerca de duas a três vezes maiores que as obtidas para as amostras deformadas a frio e nitretadas. A dureza superficial das amostras nesta condição foi de 180 HV. Já as amostras deformadas a frio a 10, 20 e 25% de redução, a dureza superficial obtida foi de 234 HV, 266 HV e 294 HV, respectivamente. A tensão compressiva introduzida na superfície pela deformação à frio teve pouco efeito sobre a perda de massa. O aumento da dureza promoveu a resistência à penetração que resultou em uma menor taxa de erosão. As amostras apresentaram um comportamento dúctil favorecido pela energia de falha de empilhamento.

YAO et al. [63] estudando o desgaste erosivo das ligas AISI 304 e 316 em meio ao fluxo de água do mar contendo partículas sólidas de quartzo indicou que a perda de massa aumenta na proporção que amplia a velocidade de fluxo e a quantidade de partículas erodentes na água. Ao término dos testes foram observados que todas as ligas apresentaram desgastes por erosão, com destaque para o AISI 304 que obteve taxa de erosão ligeiramente maior do que o aço inoxidável AISI 316.

SINGT, TIWARI e SUNDARARAJAN [64] estudaram o comportamento erosivo dos aços inoxidáveis AISI 304, 316 e 410. Para isso realizaram ensaios de erosão com partículas erodentes de carboneto de sílica a partir de velocidades de impacto de 98 e 128 m/s e com ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°. Resultados apontaram que as taxas de erosão dos aços AISI 304, 316 são compatíveis quando se utilizou velocidade de 98 m/s nos diferentes ângulos de impactos (30°, 60° e 90°). O AISI 410 apresentou taxa de erosão ligeiramente maior do que o AISI 304 e 316 devido a sua maior dureza. Além disso, resultados apontaram que todos os aços inoxidáveis da pesquisa tiveram um comportamento de material dúctil, como esperado em função das características de suas durezas para esse tipo de metal.

3.7 – Corrosão

A corrosão pode ser vista como a deteriorização do material e de suas propriedades pela ação química ou eletroquímica, entre um material e um meio. Quando isto ocorre, o metal passa a perder as suas características originais, afetando suas propriedades mecânicas. Os metais têm a tendência espontânea de retornar para a forma termodinamicamente mais estável de onde eles se originam, em geral, de óxidos [65].

De acordo com SPEIGHT [66] equipamentos usados na cadeia de petróleo e gás são muito susceptíveis a danos por corrosão pelo fato de operarem com diversos tipos de fluidos de natureza agressiva que agem no sentido de deteriorar os equipamentos. MARTINS [67] verificou que as perdas econômicas por causa da corrosão no mundo são da ordem de dezenas de bilhões de dólares por ano, sendo que boa parte desses custos advém da indústria naval e de energia. A composição do meio é parâmetro importante na corrosão [68, 69]. MARIANO et al. [15], VAFAEIAN e FATATAH [68], ATASHIN, PAKSHIR e YAZDANI [69] e CUI et al. [70] estudaram as impurezas associadas ao meio em que os aços inoxidáveis estavam submetidos. Os sais dissolvidos na água podem ajudar a acelerar a corrosão dos aços inoxidáveis. Entre os sais que têm maior influência no processo de corrosão estão os cloretos, sulfatos, bicarbonatos de cálcio e de magnésio.

O cloreto de sódio contribui para destruição da camada passivadora dos aços inoxidáveis, visto que ele tem o poder de penetrar na película formada de óxido de cromo e destruí-la localmente, gerando a denominada corrosão localizada por pites. Já os sulfatos (SO_4), quando na presença do ferro e do magnésio, provocam a diminuição no valor do pH da água, o que torna o meio ácido [65]. Os sais de bicarbonatos de cálcio e de magnésio, por serem insolúveis em água, podem provocar incrustações sobre os aços inoxidáveis. Deste modo esses sais agem como barreira contra difusão do oxigênio na superfície que auxiliam para o surgimento da corrosão por aeração diferencial. Em soluções ácidas que têm $\text{pH} < 5$, a corrosão é de certa forma acentuada, contudo soluções básicas com $\text{pH} > 7$, a corrosão do metal é muito menos agressiva [69, 70]. Aços inoxidáveis quando expostos em ambientes que contém elevadas taxas de íons cloreto, gases contaminantes e de estagnação de eletrólitos tornam-se suscetíveis à corrosão localizada devido aos danos ocasionados na camada passiva, ficando o metal vulnerável ao ataque dos agentes corrosivos [65, 71].

Foi determinado por AHMAD [65], FONTANA e GREENE [71] que a corrosão por pites consiste na formação de pequenas cavidades geradas pela descontinuidade da camada passiva. Muitas vezes sua visualização é dificultada por causa dos produtos de corrosão formados sobre a superfície. As inclusões de sulfetos e regiões pobres em molibdênio são locais propícios para esse tipo de corrosão. MARIANO et al. [15] e JONES [72] determinaram que nos metais que sofrem passivação a ausência de oxigênio pode tornar a liga susceptível a corrosão localizada devido a má formação do filme passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3). MARIANO et al. [15] constataram em seus ensaios com água do mar sintética e variando a concentração de íons cloreto na solução, que ao elevar a taxa de cloreto na água aumentou a susceptibilidade dos aços inoxidáveis quanto a corrosão por pites. Fundamentou JONES [72] que além da composição do eletrólito, outras variáveis como temperatura, velocidade e condições de estagnação afetam a formação dos pites nos aços inoxidáveis. Por outro lado, a corrosão por pites pode ser alterada pela composição dos elementos de liga, a exemplo do cromo e molibdênio presentes no aço AISI 316. Inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês que ocorrem nas ligas inoxidáveis favorecem para formação de pontos preferenciais para iniciação dos pites [65, 72].

O processo de nucleação dos pites se inicia pela adsorção do agente corrosivo íons cloreto (Cl^-) que forma as ligações CrCl , que é responsável pela dissolução do filme passivo. Já o processo de crescimento pode ser representado pelo ataque dos íons cloreto, assim como esquematizado na Figura 3.1.

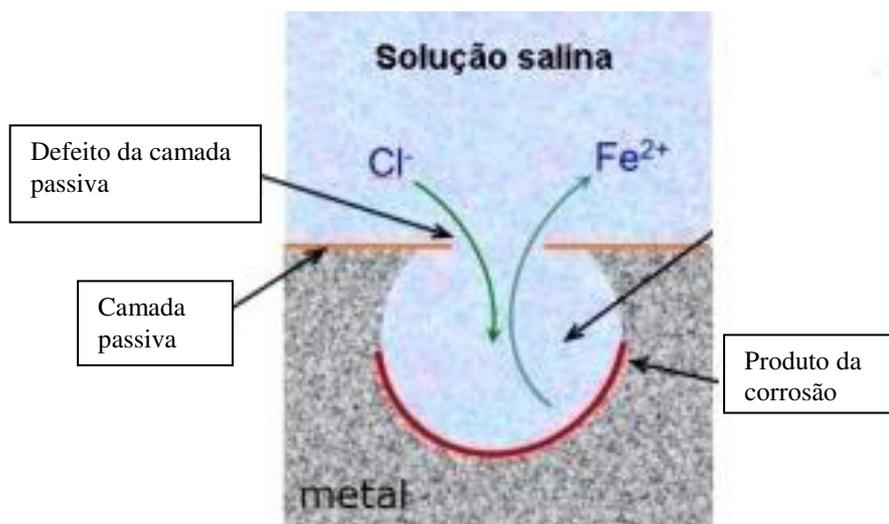


Figura 3.1 – Esquema da formação de um pite no metal em solução contendo íons cloreto, adaptado de [65, 73].

Inicialmente, o material sofre uma dissolução na região do pite, o oxigênio no interior do material é consumido rapidamente e assim diminui a sua concentração, que favorece para elevar a carga positiva do metal no interior do pite, atraindo os íons cloreto (negativos) para o interior do pite. Essa condição mais a dissolução metálica promovem no centro do pite uma zona de alta concentração de cargas positivas, provocando a migração de novos íons cloreto, que reagem por hidrólise da água. Logo, os íons cloreto e o hidrogênio gerados na hidrólise contribuem para diminuir o valor do pH no interior do pite, resultando no aumento da taxa de corrosão [65, 72, 73].

A corrosão por aeração diferencial acontece em materiais que estão em ambiente com fluidos separados por duas superfícies distintas [21, 65, 73]. Muitas vezes esses locais por estarem empobrecidos de oxigênio e ricos em espécies ácidas passam a ficar vulneráveis aos ataques corrosivos do meio. Esse efeito também pode ser sentido em regiões em que a velocidade de circulação do eletrólito encontra-se muito baixa, gerando zonas de estagnação que promovem a adesão das partículas sólidas dissolvidas no meio sobre a superfície dos materiais metálicos, o que promove o surgimento da corrosão por aeração diferencial.

De acordo com a Figura 3.2, verifica-se que as reações de oxidação e redução acontecem dentro e fora das superfícies entre os materiais. Ao passar do tempo o oxigênio é consumido no interior do pite, o que ajuda no aumento da concentração dos íons metálicos e de cloretos na região das frestas. Logo o potencial positivo na cavidade da fresta faz com que os íons cloreto (Cl^-) penetrem na região com baixo teor de oxigênio e reagindo para ocasionar os danos pela corrosão por fresta [21, 65, 71, 73].

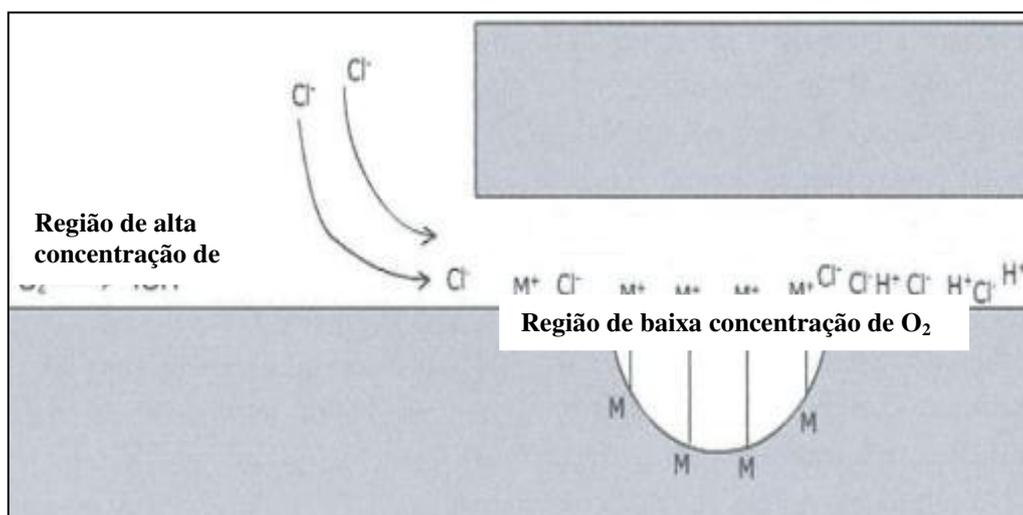


Figura 3.2 - Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão por fresta, adaptado de AHMAD [65], FONTANA e GREENE [71].

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade dos aços inoxidáveis se passivar e permanecer nesse estado ao serem expostos em ambientes agressivos. Essa condição está relacionada aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho do grão, distribuição e morfologia das fases, a presença de inclusões não metálicas e precipitações de fases também exerçam influências [71, 74]. A suscetibilidade à corrosão depende da estabilidade do filme passivo que é influenciado pela composição química da liga, da microestrutura e principalmente das características do meio que geram os danos nas ligas.

3.8 – Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão são ferramentas importantes para selecionar ligas mais adequadas para aplicações em processos industriais, construção de equipamentos e engenharia [35]. Os ensaios de corrosão podem ser feitos em laboratório ou no campo, a depender do objetivo a ser alcançado do projeto.

3.8.1 – Ensaios de corrosão em laboratório

De acordo com ROBERGE [21] a escolha do ensaio em laboratório se dá em virtude da possibilidade de se fazer um melhor controle das variáveis que estão envolvidas no processo de desgaste por corrosão. Nestes ensaios são empregados pequenos corpos-de-prova normalizados que geralmente são imersos em eletrólitos com características e parâmetros muito bem definidos. Os testes em laboratório podem ser subdivididos em quatro categorias: testes por imersão, testes a alta temperatura e pressão, testes em sistema fechado e testes eletroquímicos. Nestes testes as amostras são caracterizadas antes e depois da realização do ensaio.

Os ensaios realizados por imersão são métodos que consistem em imergir cupons de materiais por um certo período no interior de um eletrólito, a fim de estudar o comportamento em desgaste das amostras através da perda de massa pelo mecanismo de corrosão, o que permite estimar a taxa de corrosão do material. As condições e os procedimentos para realização desses ensaios são normalizados conforme os parâmetros requeridos na escolha do teste [21]. Este método é tido como o que mais representa a condição real, mas sofre com a limitação da disponibilidade de tempo para realização do ensaio, podendo levar dias, meses ou até anos, bem como um grande cuidado quanto a

remoção dos produtos de corrosão durante a limpeza dos cupons. A avaliação da corrosão pode ser determinada pelo cálculo da taxa de corrosão de acordo com a norma ASTM G31-2004 [75] que trata sobre a corrosão por imersão, calculada pela Equação 3.4 a seguir.

$$T_c = K \times \Delta M / S \times t \times \rho \quad (3.4)$$

Em que:

T_c = taxa de corrosão (mm/ ano)

K - constante – $8,76 \times 10^4$;

ΔM = diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (g);

S - área exposta do cupom (cm^2);

t - tempo de exposição (horas);

ρ - massa específica do aço g/cm^3 .

Alguns autores determinam a taxa de corrosão pela Equação 3.5 que relaciona a perda de massa pela área e o tempo de exposição da amostra [16].

$$T_c = \Delta M / S \times t \quad (3.5)$$

Em que:

T_c = taxa de corrosão ($\text{g/ m}^2 \cdot \text{dia}$)

ΔM = diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (g);

S - área exposta do cupom (m^2);

t - tempo de exposição da amostra (dia).

Os ensaios eletroquímicos possuem vantagens em relação aos testes de imersão, como por exemplo, os testes são realizados rapidamente, e permitem o estudo de uma maior variedade dos tipos de corrosão, como por exemplo, corrosão uniforme, localizada, galvânica, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio. Para a realização desses ensaios se faz necessário o uso de uma célula eletroquímica e um potenciostato, dentre outros dispositivos [21, 76].

A célula eletroquímica é composta de três eletrodos que são distribuídos da seguinte forma: eletrodo de trabalho que é geralmente a própria amostra do material a ser estudado, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar. O potenciostato é um

equipamento eletrônico cuja principal característica é auxiliar nas reações eletroquímicas no sentido de impor ao eletrodo de trabalho um determinado potencial elétrico, enquanto o eletrodo auxiliar fornece a corrente ao eletrodo de trabalho (amostra testada) a fim de polarizá-la. Por meio de um potenciostato consegue-se o controle adequado da diferença de potencial do eletrodo (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou o controle da corrente (valores de potencial em função da corrente). Obtêm-se as curvas de polarização que relacionam o potencial em função da corrente [76, 77].

A taxa de corrosão é calculada segundo a norma ASTM G-102 – 89 [77], pela Equação 3.6 a seguir.

$$T_c = 3,27 \times 10^{-3} \times i_{\text{corr}} \times EW / \rho \quad (3.6)$$

Em que:

T_c = Taxa de corrosão

Constante = $3,27 \times 10^{-3}$

i_{corr} = corrente de corrosão;

EW = Peso equivalente da liga (g);

ρ – densidade do aço (g/cm^3).

3.8.2 – Ensaio de corrosão em campo

Os ensaios de campo são feitos com amostras ou mesmo diretamente no componente, os quais são submetidos a testes em condições reais e de acordo com o ambiente a ser analisado. Os resultados destes ensaios são mais completos, mas demandam períodos mais longos. O seu monitoramento deve ser o mais rigoroso possível a fim de obter o menor erro possível. Ao término do ensaio pode ser possível estimar quais as variáveis do processo responsáveis pela falha de uma liga metálica em trabalho.

3.9 – Erosão - Corrosão

A erosão-corrosão é um termo utilizado para os danos que ocorrem quando acontece a combinação entre os mecanismos químicos, eletroquímicos e mecânicos. Em muitas aplicações, a presença de ambientes agressivos onde atuam ao mesmo tempo os

processos de erosão e corrosão resulta em um desgaste mais acelerado. Para o caso de existir o efeito entre dois mecanismos de desgaste é útil esclarecer, que se é devido ao efeito de erosão ou se ambos atuam simultaneamente. Deste modo, o conhecimento do principal mecanismo de dano torna-se uma tarefa fundamental para seleção do material em um determinado sistema.

A camada de óxido de cromo formada sobre a superfície da liga inoxidável protege-a dos danos mecânicos, porém, em alguns casos a camada pode ser removida em função dos efeitos sinérgicos erosivos e corrosivos, ficando o metal susceptível ao meio corrosivo e levando a contribuir para o aumento na taxa de dano. Contudo, a depender da intensidade da carga ou da espessura do filme, isto pode tornar o substrato vulnerável a ação mecânica e a erosão-corrosão torna-se erosão pura [18, 78].

Foi determinado por OCHOA [79], estudando o comportamento erosão-corrosão dos aços inoxidáveis que na existência de movimento de fluidos, o estudo do desgaste erosivo deve levar em consideração a deformação plástica da amostra, a remoção da camada passiva e sulfatada do material, a área das marcas de níveis de desgaste e os efeitos da agitação do fluido. Esses fatores contribuem para aumentar a taxa de corrosão.

O processo de interação entre a corrosão e a erosão em ambiente corrosivo pode atuar de diversas formas, entre elas, considerando um aço austenítico que possui película passiva mais estável e um alto grau de repassivação, a taxa de erosão-corrosão é controlada pela dissolução da camada protetora. Em contraste, outros aços inoxidáveis pela sua baixa propriedade de se passivar e repassivar, rapidamente passam a sofrer ação dos agentes corrosivos que removem a camada passiva.

LOPEZ, FALLEIROS e TSCHIPTSCHIN [18] determinaram em seus ensaios que a adição de nitrogênio em ligas inoxidáveis permitiu aumentar a resistência à corrosão-erosão em ambientes com soluções contendo íons cloreto.

TORO, TANAKA e TSCHIPTSCHIN [80] estudando o comportamento do desgaste por erosão e erosão-corrosão dos aços martensíticos AISI 410 nitretado e 420 temperado, indicaram que a resistência à erosão e à erosão-corrosão dos aços com nitrogênio é muito superior à do aço temperado (Figura 3.3).

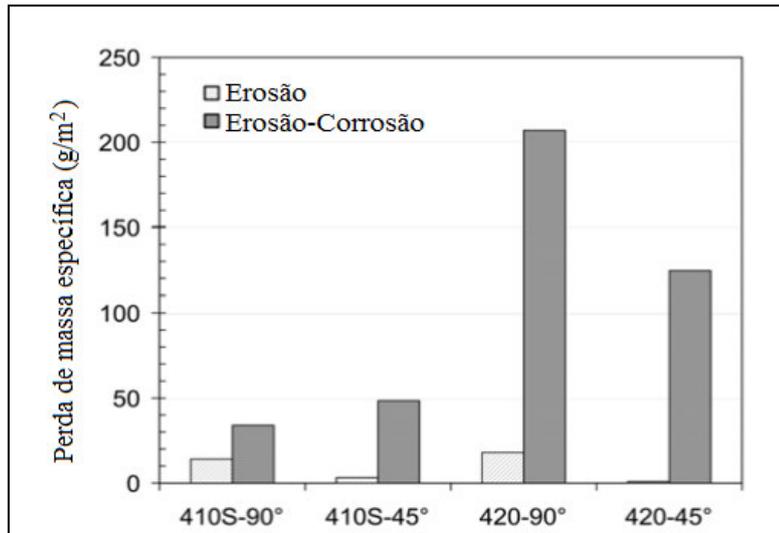


Figura 3.3 – Perda de massa em função do tipo de material e ângulo de ataque dos aços martensíticos AISI 410 nitretados e AISI 420 temperados, adaptado de [80].

É possível observar o efeito do desgaste por erosão no AISI 410 e AISI 420 nas duas condições foram semelhantes quando se utilizou o ângulo de 45 e 90° (Figura 3.3). Os autores ainda observaram que o efeito da corrosão-erosão é muito maior nos aços que tem a menor resistência à corrosão, como foi o caso do AISI 420 temperado.

MENG, HU e NEVILLE [81] em suas pesquisas realizadas em laboratório com aços inoxidáveis em ambiente contendo água do mar com variação dos teores da salinidade através da adição de partículas na solução, revelou que a taxa de erosão é aumentada à medida que é acrescida a concentração dos agentes corrosivos presentes na solução, a exemplo dos íons cloreto. O aumento do dano na superfície do material pode estar ligado diretamente com o acréscimo da taxa de partículas na água.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Procedimento experimental

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas: a) acompanhamento em campo e análise de falha posterior de válvulas de aço inoxidável AISI 410 na condição de fornecimento de baixa dureza e AISI 316 no estado recozido; b) testes de erosão e corrosão em laboratório nas seguintes condições: (a) aço inoxidável austenítico AISI 316 no estado recozido; (b) aço inoxidável martensítico AISI 410 na condição de fornecimento de baixa dureza (AISI 410S); (c) aço inoxidável martensítico AISI 410 temperado e revenido para dureza de 400 HV (AISI 410T); (d) aço inoxidável martensítico AISI 410 temperado e revenido para dureza de 400 HV e nitretado para camada de 200 μm (AISI 410N).

O estudo foi planejado de maneira que os dados colhidos da análise de falha fossem relacionados com os resultados obtidos dos ensaios realizados em laboratório das amostras dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410, a fim de concluir a respeito dos mecanismos predominantes de dano. Além disso, os testes foram conduzidos para determinar qual das ligas e tratamentos térmicos são mais adequadas para os componentes.

Para análise de campo foram instaladas válvulas de AISI 316 e AISI 410 em poços de injeção no campo de Carmópolis, em que foram monitoradas até a falha. Em seguida as válvulas com defeitos foram retiradas dos poços para posterior análise de falha através das caracterizações da composição química, metalografia, microdureza e análise visual dos componentes danificados.

A etapa da análise em laboratório compreendeu os ensaios de erosão e corrosão. Para realização dos ensaios foi necessário providenciar amostras em forma de cupons do aço inox AISI 316 nas mesmas condições de recozimento usados na fabricação das válvulas, assim como cupons do aço AISI 410S, AISI 410T e AISI 410N.

Os testes de corrosão foram realizados em laboratório através da técnica de perda de massa pela norma ASTM G31 [72] e eletroquímicos, sendo utilizada a mesma água que é injetada nos poços de água de injeção. Os ensaios de erosão foram feitos através de um erosímetro. Os testes foram conduzidos obedecendo à norma ASTM G76 – 02 [56]. Esses cupons foram ensaiados em laboratório e caracterizados através da

análise da composição química, metalografia, microdureza, microscopia, perda de massa por corrosão e taxa de desgaste por erosão.

4.2 – Testes de campo

Para os testes de campo foram instaladas nos poços do campo de Carmópolis válvulas do aço inoxidável AISI 410 e válvulas do aço inoxidável AISI 316. Todas as válvulas de injeção pertencem à empresa Petrobras.

Cada válvula antes de ser instalada no mandril do poço passou por teste de calibração em bancada obedecendo à norma ISO 17078-2 de calibração de válvula, para simular na superfície o comportamento do seu funcionamento nas condições de vazão e pressão de trabalho na subsuperfície. A Figura 4.1 apresenta uma visualização esquemática da bancada de teste, pertencente à Petrobras.

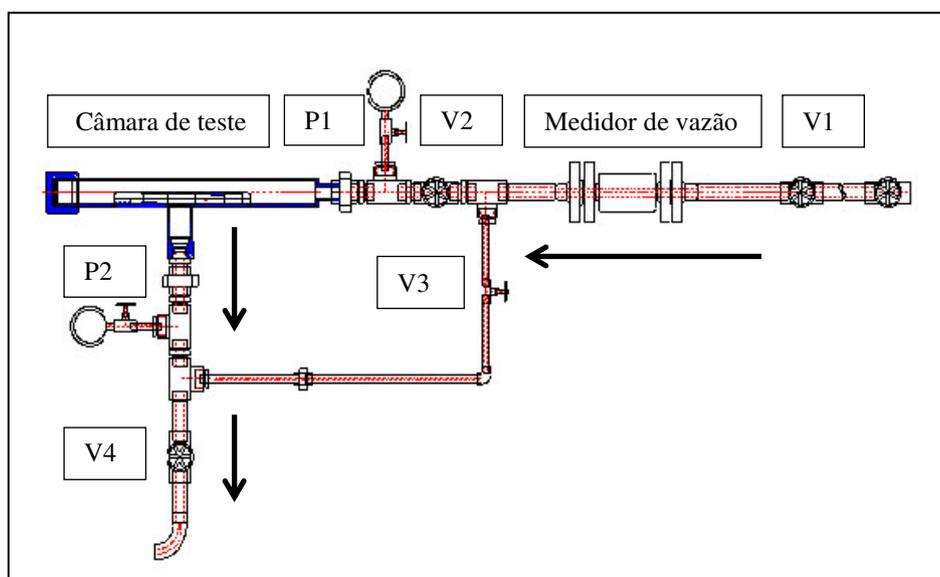


Figura 4.1 – Desenho esquemático da bancada de teste das válvulas.

Inicialmente desenrosca-se o conjunto da retenção localizada na extremidade inferior da válvula e instala-se a válvula de injeção no interior da câmara de teste. Verifica-se o valor da pressão de injeção P1 e abre-se as válvulas V1 e V2, mantendo-se as válvulas V3 e V4 fechadas até atingir a pressão entre 45 e 50 kgf/cm². Após a pressão de trabalho atingida, abre-se a válvula V4 lentamente até alcançar o valor da vazão desejada no medidor de vazão. Efetua-se o fechamento da válvula V1 e drena-se a pressão do interior da câmara pela válvula V4. Por fim retira-se a válvula da câmara de teste e esta está calibrada e pronta para a instalação no poço.

4.2.1 - Instalação das amostras de campo

No total foram testadas 107 válvulas, sendo distribuídas da seguinte forma: 91 do aço inoxidável AISI 316 e 16 do AISI 410. A distribuição das amostras no campo foi feita de acordo com a Tabela 4.1, em que se levou em conta o tipo do material, código do poço, quantidade de amostra por poço e profundidade média.

Tabela 4.1 – Identificação da localização das amostras de campo do AISI 316 e 410, levando em conta o material da amostra, poço, quantidade por poço e profundidade média.

Material	Nº do Poço	Quantidade por poço	Profundidade média (m)
AISI 410	MG-50	2	588
	MG-53	2	650
	CP-426	2	655
	CP-360	3	678
	CP-1122	1	715
	SZ-376	2	650
	SZ-382	2	655
	CP-1008	2	660
AISI 316	CP-1344	3	702
	SZ-382	3	655
	CP-360	3	678
	CP-533	3	660
	CP-426	9	701
	CP-789	7	690
	CP-954	6	700
	CP-1463	9	750
	CP-1774	7	671
	MG-50	4	600
	MG-53	8	590
	CP-1173	2	758
	CP-1494	7	750
	CP-1008	2	770
	CP-1354	4	712
	CP-417	4	692
CP-338	3	704	
CP-1712	4	699	
CP-462	3	694	

As válvulas depois de instaladas nos poços foram monitoradas até a falha, utilizando como critério a variação na vazão que é controlada por medidores de vazão localizados na superfície e monitoradas pelas equipes operacionais de campo (nas quais o autor dessa dissertação faz parte) e por programas de automação em tempo real que gerenciam as variáveis do processo. Esse critério da variação da vazão pode indicar um entupimento das válvulas e/ou dano do material. De acordo com a inspeção visual, caso haja confirmação de entupimento, a válvula é desobstruída e devolvida para o poço. Nos casos em que há danos em elementos internos ou na superfície, a válvula é tomada como inutilizada e enviada para inspeção em laboratório.

4.2.2 – Análise das superfícies das amostras de campo

Após a retirada das válvulas foram realizadas inspeções para analisar os componentes considerados críticos das válvulas, tais como: elementos internos (pistão, retenção), corpo da válvula, mola, anel trava e latch para identificar a presença de dano. Essa etapa permite identificar quais os componentes das válvulas que mais sofrem dano, assim como auxilia a entender melhor sobre o tipo de mecanismo que afeta os componentes das válvulas.

Foi realizada uma análise de desempenho para verificar o tempo de vida de cada válvula em função do tipo da liga, considerando o número das amostras instaladas e o tempo até a falha das válvulas. Com esses resultados é possível analisar o comportamento de cada material até a falha para correlacionar com o tipo de dano dominante.

Análise visual

Inicialmente as amostras foram desmontadas para verificação das partes com danos. Os componentes foram submetidos à limpeza por meio de água e secagem ao ar quente. Em seguida as peças passaram por exames fotográficos das superfícies. Para esta pesquisa foi utilizada uma câmera fotográfica digital *Canon Powershot SX400IS*.

Análise química

As amostras de válvulas passaram por análise da composição química através de espectrometria de emissão ótica, para verificar o enquadramento da composição com as normas das ligas empregadas na fabricação das válvulas. Para isto foi utilizado espectrômetro de emissão ótica (*OXFORD Instruments model Foundry Master Xpert*). As amostras foram cortadas com dimensões para adaptar no suporte do espectrômetro, lixadas com lixa até granulação 600 *mesh*, lavadas com água, secadas ao ar. A análise da composição foi feita em seis amostras de cada liga, sendo que foram empregadas duas queimas em cada amostra.

Análise microestrutural

A análise microestrutural foi feita nos aços do *latch*, trava da válvula, corpo, entre outros. As micrografias foram feitas através do microscópio *ZEISS* modelo *SCOPE*. As amostras foram submetidas à análise microestrutural em seções transversais. Para isso, se utilizou cortadeira metalográfica CM 40 com disco refrigerado a água. Em seguida foi feito o embutimento à quente com resina de baquelite. O lixamento e polimento das amostras ocorreram por meio de lixas de 100 até 1200 *mesch* e máquina politriz utilizando pasta de diamante até 1 micron. Na sequência foi feito o ataque químico a fim de revelar a microestrutura, em que o reagente químico empregado foi água-régia (75% HCl e 25% HNO₃).

Análise de microdureza

As análises de microdureza foram realizadas com as mesmas amostras que foram empregadas na metalografia, ou seja, amostras de aços inoxidáveis na condição em que foram fornecidas para fabricação dos componentes das válvulas, bem como nas amostras de cupons dos aços que foram testados nos ensaios de erosão e corrosão. Os ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ABNT NBR 188 – 05, [82], usando microdurômetro Future Tech modelo FM-800 da série 8085 com penetrador Vickers e carga aplicada de 1 kgf. Foi determinado o valor médio de dureza a partir de 5 leituras por amostra.

Para determinação do perfil de dureza das amostras dos aços inoxidáveis AISI 410 nitretados (AISI 410N), utilizou-se o mesmo microdurômetro e mesma escala Vickers. As medidas do perfil foram realizadas de forma transversal à seção de corte que se iniciou a partir da superfície nitretada até a região do núcleo da amostra. A distância das impressões foi de 0,05 mm e carga aplicada de 1 kgf.

4.3 – Análise da composição da água

Esta etapa é de grande importância e está diretamente relacionada com a composição da água que é o único meio em que as válvulas estão em contato no campo. A composição da água é similar para todos os poços estudados, pois a água é conduzida em linhas fechadas até os poços de injeção.

As amostras foram coletadas periodicamente em pontos específicos na linha de entrada de 12” na saída das bombas de injeção até os poços, onde são instaladas as válvulas no campo de Carmópolis. Durante o período de acompanhamento de campo foram coletadas 06 amostras a fim de realizar ensaios para identificar média dos elementos constituintes da água. As amostras foram armazenadas em reservatórios plásticos de 1 litro e lacradas. Também foi coletada uma amostra de 20 litros de água de injeção que foi aplicada nos ensaios de corrosão por perda de massa (imersão).

A análise físico-química permitiu avaliar as principais características do fluido, levando em conta o seu efeito corrosivo com destaque para o valor do pH, concentração de íons cloreto e de sais dissolvidos, e entre outros.

Para cada análise no laboratório foi utilizada aproximadamente um litro da amostra coletada, em que esta passou por um processo de filtragem com uso de papel filtro. Em seguida a água foi analisada de acordo com o método de titulação potenciométrica de acordo com padrão estabelecido pela norma Petrobras N-1451 [83]. Tal método consiste basicamente na titulação de neutralização através de um valor de pH pré-estabelecido (padrão), em que o ponto final é determinado potenciometricamente ou pela mudança de cor de um indicador que fornece o valor da alcalinidade da água. Para essa análise foi utilizado um medidor de pH (Metrohm modelo Brinkman). De posse do valor encontrado do pH foi possível determinar os volumes consumidos na reação de titulação dos respectivos compostos CO_3 e HCO_3 . Através dessas quantidades consumidas são determinadas as concentrações dos carbonatos e bicarbonatos presentes. Para determinação da concentração dos íons

cloreto se utilizou a reação química entre uma solução padrão de nitrato de prata e a amostra coletada da água. A técnica de espectrometria de absorção molecular (espectrômetro de marca *HACH* modelo DR-2610) foi usada para obter o valor da concentração dos sulfatos. Foram feitos um total de seis análises da composição da água e os resultados apresentados são a média desses valores encontrados.

4.4 – Testes de corrosão e erosão em laboratório

Nos testes de erosão e corrosão em laboratório foram utilizadas amostras obtidas a partir de barras cilíndricas com as mesmas especificações técnicas das ligas usadas na fabricação das válvulas, tanto de aço inoxidável AISI 316 quanto de AISI 410S (baixa dureza) com diâmetro de 1 1/8". As barras foram cortadas e usinadas em torno mecânico (Clever modelo 2480) visando atender as dimensões e especificações das normas utilizadas para ambos ensaios de erosão e de corrosão. Foram produzidos 28 cupons com as seguintes dimensões: diâmetro externo de 28,5 mm e espessura de 9,5 mm (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Imagem de 12 dos 28 cupons de AISI 316 e AISI 410S para os ensaios em laboratório.

4.4.1 – Têmpera e revenimento

A têmpera e revenimento foram realizadas em 17 cupons do aço inoxidável AISI 410S. As amostras foram aquecidas até temperatura de austenização de 980°C, por um tempo de 60 minutos. Posteriormente as amostras foram retiradas do forno e resfriadas em agitação ao óleo. O revenimento ocorreu através do aquecimento do forno até a temperatura de 300°C, em seguida as amostras foram colocadas no forno durante um período de uma hora e finalmente resfriadas ao ar. O tratamento térmico foi feito num forno de fabricação Maitec modelo FL-1300 seguindo os procedimentos de acordo com as instruções técnicas da ASM HANDBOOK [84].

4.4.2 – Nitretação

O tratamento termoquímico de nitretação foi feita pela empresa Grefortec localizada na cidade de São Leopoldo no Rio Grande do Sul. A nitretação gasosa foi escolhida com a finalidade de aumentar a resistência ao desgaste do AISI 410 conforme estudos de OSPINA, TSCHIPTSCHIN e LIMA [40]. O tratamento de nitretação ocorreu inicialmente pela limpeza das amostras do AISI 410T. Em seguida as amostras foram colocadas no forno tipo poço em uma atmosfera rica em amônia numa vazão de 2,5 m³/h de NH₃ por um período de 26 horas a uma temperatura de 540°C e resfriadas ao ar dentro do próprio forno. Foram realizados tratamentos de nitretação em nove cupons do aço inoxidável AISI 410T (previamente temperados e revenidos).

4.4.3 – Ensaio de corrosão por imersão

Para cada grupo de ligas foram utilizadas amostras duplicatas, conforme estabelece a norma ASTM G31 [75]. Para determinar a perda de massa por corrosão foram utilizados corpos de prova nas seguintes condições: AISI 316, AISI 410S, AISI 410T e AISI 410N. A solução utilizada no ensaio foi a água de injeção utilizada nos poços injetores.

Antes da imersão, os cupons foram limpos e pesados com balança de precisão analítica (*Chyo* modelo JK – 200) com exatidão de 0,0001 g. As amostras foram colocadas individualmente em recipientes béckers contendo 600 mL de água e lacrados com filme plástico para minimizar o efeito da contaminação com o meio externo. O monitoramento ocorreu por um período de 120 dias com retiradas das amostras a cada

30 dias para pesagem e observação do dano devido à perda de massa. As amostras foram acondicionadas em uma capela que foi mantida à temperatura em torno de 26°C.

A cada período de imersão, a superfície das amostras foi limpa cuidadosamente seguindo requisitos da norma ASTM G31 [72], que consiste em lavar cada amostra com água corrente ou álcool etílico por meio de escova de cerdas não metálicas e colocadas em aparelho de ultrassom (Quimis modelo Q335D) durante 15 minutos, e secadas com secador a quente. Por fim, todas as amostras foram examinadas e novamente pesadas com objetivo de determinar a perda de massa após os testes. De posse dos dados da perda de massa foram obtidos os valores da taxa de corrosão (T_c) em duas unidades de grandeza respectivamente, mm/ano e g/m^2 dia, de acordo com as equações 3.3 e 3.4 apresentadas na revisão.

O nível de corrosividade dos materiais foi feito de acordo com a norma NACE RP 0775 [85] que estabelece a classificação em função da taxa de corrosão.

4.4.4 – Ensaio de corrosão eletroquímica

Os ensaios de corrosão eletroquímica foram realizados em uma célula eletroquímica especialmente projetada para o intuito da pesquisa. A célula foi usinada em material Teflon PTFE de 3” para permitir o acoplamento das amostras e dos eletrodos. Neste aparato o fluido atinge a face da amostra que fica exposta em contato com o meio. A Figura 4.3 mostra os detalhes construtivos da célula eletroquímica e posição dos eletrodos.

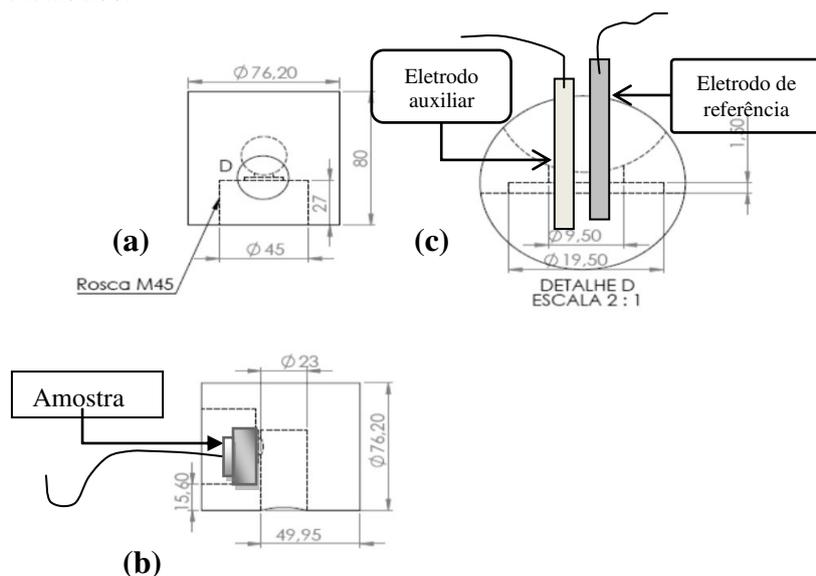


Figura 4.3 – Desenho construtivo da célula eletroquímica projetada para o ensaio de corrosão eletroquímica, detalhe da amostra e dos eletrodos instalados: (a) vista frontal; (b) vista superior e (c) vista lateral.

Para este estudo foram usados três eletrodos que foram conectados em potenciostato/ galvanostato Autolab PGSTAT100 acoplado a um computador (ver Figura 4.4). O eletrodo auxiliar utilizado no ensaio foi de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado que foram montados segundo a norma ASTM G5 [86].

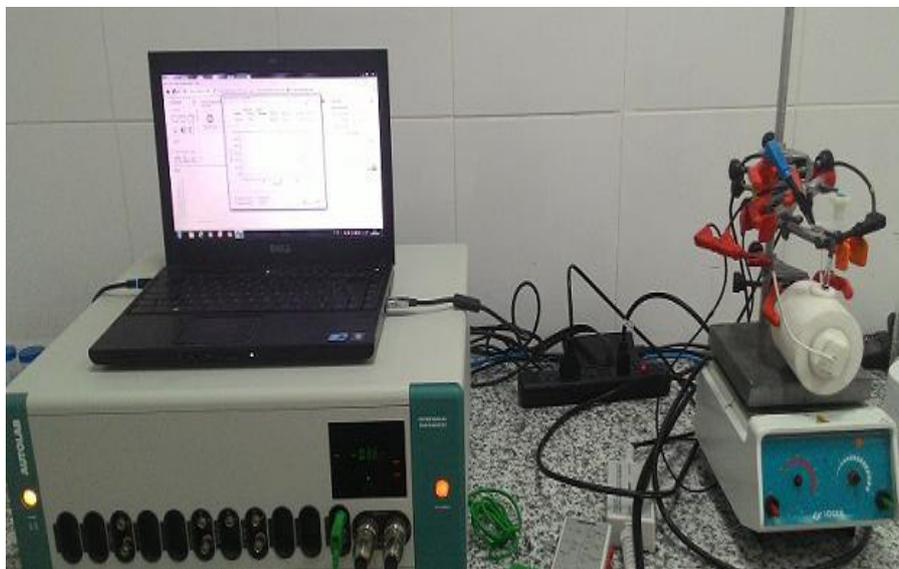


Figura 4.4 – Imagem do aparato experimental do teste de corrosão eletroquímica: potenciostato, notebook e célula eletroquímica.

O eletrodo de trabalho durante os testes foi a própria amostra dos materiais nas diferentes condições. O eletrodo de trabalho teve uma área de exposição de $0,77 \text{ cm}^2$. Para estes testes foram utilizados dois corpos de prova nas quatro diferentes condições de tratamento.

Inicialmente a preparação da superfície dos corpos de prova consistiu em lixamento com lixas de granulometria 120 e 220 Mesh, exceto os corpos de prova nitretados. Em seguida foram lavados com álcool etílico e secados ao ar livre. A solução eletrolítica utilizada foi água sintética com os mesmos teores de salinidade e íons cloreto da água de injeção que foi utilizada no ensaio de corrosão por imersão, que foram $151,9 \text{ g/L}$ e 92 g/L respectivamente. O volume empregado nos testes para cada amostra foi de 13 mL . As taxas de corrosão foram obtidas a partir de dez medições de cada amostra, sendo calculado o valor médio da taxa de corrosão e o respectivo desvio padrão.

4.4.5 – Ensaio de erosão

Neste estudo foi utilizada a técnica do ensaio de erosão baseado nos estudos realizados por SINGH [64].

Foi utilizado um equipamento denominado de erosímetro que foi construído de acordo com a norma ASTM G76 [59] pertence ao laboratório de cerâmica (LACER) da UFRGS, que pode ser visualizado através da Figura 4.5. No ensaio de erosão foram ensaiados três corpos de prova nas quatro diferentes condições de tratamento dos aços inoxidáveis.

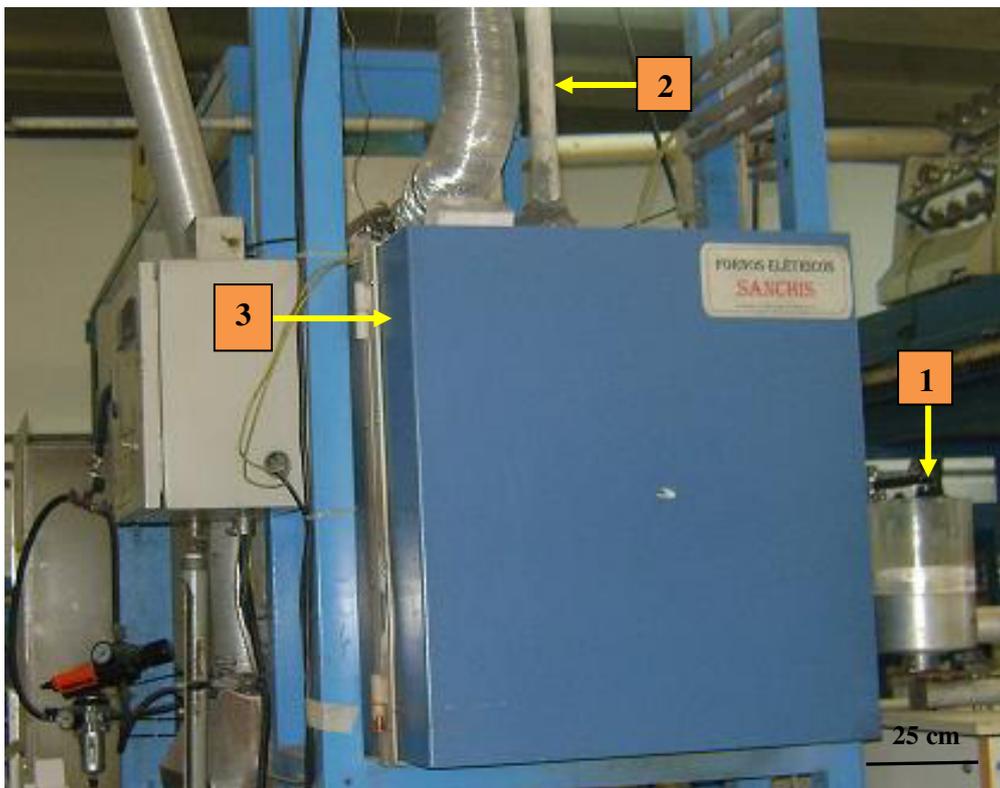


Figura 4.5 – Imagem do equipamento para ensaios de desgaste erosivo: (1) sistema de alimentação de partículas erodentes; (2) sistema venturi-acelerador de partículas e (3) forno para os ensaios.

De acordo com FINNIE [17] normalmente utilizam-se fluxos de partículas na faixa de 2 a 10 g/min. O sistema de alimentação das partículas tem a função de proporcionar a alimentação contínua do sistema de aceleração das partículas. Neste estudo utilizou-se um alimentador composto por um funil acoplado a um disco dosador que é acionado através de um motor elétrico e redutor que proporciona um movimento constante numa velocidade de 30 RPM, que permite que o bico dosador proporcione velocidade padronizada das partículas erodentes de 8,66 g/min.

A Figura 4.6 mostra o interior do forno onde se encontra o porta-amostra que está preso em uma haste que permite girar as amostras no ângulo entre 10° a 90° , o que torna possível o estudo do fenômeno de erosão em diversos ângulos de incidência. Para esta pesquisa foi padronizado o ângulo de 90° uma vez que para efeitos comparativos, como mostra a revisão da literatura, a diferença de comportamento entre as ligas de aço inoxidável pode ser vista com este ângulo, além de que o ângulo de 90° graus é mais indicado para as duas amostras de maior dureza, ou seja, AISI 410T e AISI 410N.

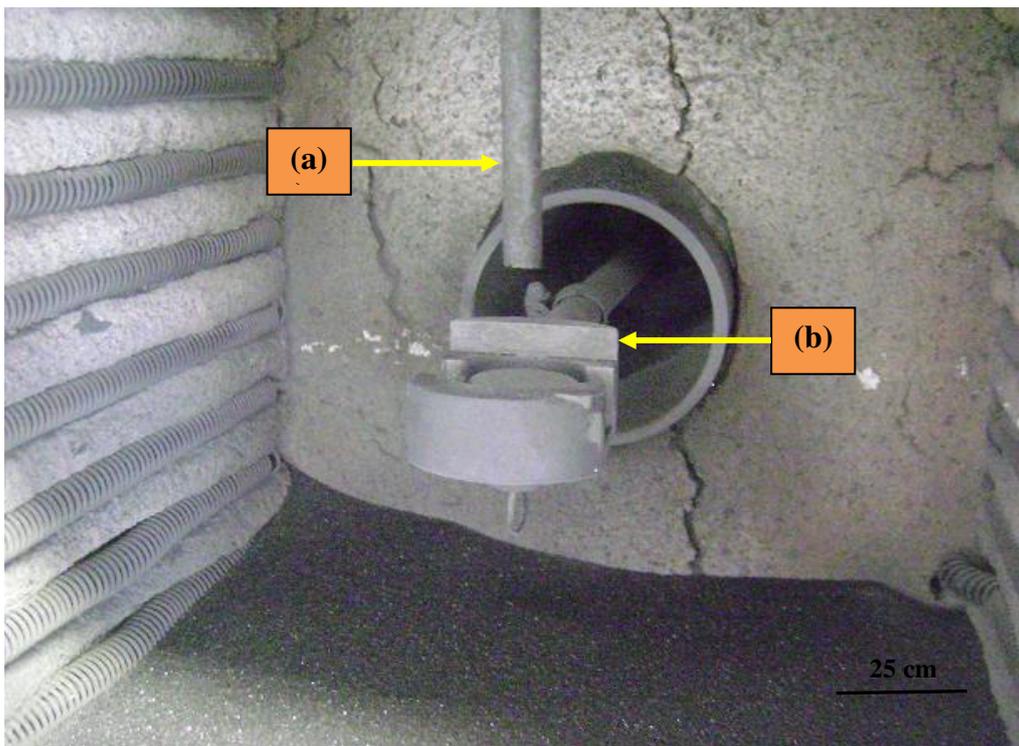


Figura 4.6 – Visão do interior do forno: (a) tubo acelerador de partículas e (b) detalhe da porta amostra.

Para realização dos ensaios de erosão foram necessários pré-testes para estabelecer o tempo suficiente para determinação da taxa de erosão em regime estacionário das diferentes ligas metálicas. Resultados mostraram que o tempo necessário até atingir o substrato da amostra nitretada foi de 45 minutos. Os parâmetros dos ensaios de erosão podem ser observados na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 - Parâmetros dos ensaios de erosão por partículas erosivas, levando em conta a temperatura, o tipo de erodente, ângulo de impacto, velocidade e fluxo das partículas e vazão de ar.

Temperatura (°C)	Erodente alumina eletrofundida (µm)	Ângulo de impacto (°)	Tempo de exposição (min)	Velocidade das partículas (m/s)	Fluxo de alimentação (g/min)	Vazão de ar (m ³ /h)
30	376,07	90	45	48	8,86	20

Antes do ensaio, a superfície dos corpos de prova foi lixada com granulometria de 120 e 400 *mesh*, exceto a superfície das amostras nitretadas. Em seguida foram limpos através de algodão com acetona, posteriormente secadas com ar comprimido seco para retirar qualquer umidade aparente na superfície. Após a limpeza, os corpos de prova foram pesados em balança analítica (Mettler Toledo – modelo AL 204) com exatidão de 0,0001g e então, colocadas individualmente no porta-amostra no interior do forno.

Ao fim do tempo de erosão, as amostras foram limpas e secadas como descrito anteriormente, novamente efetuadas as pesagens para determinação da perda de massa e o cálculo da taxa de erosão. Para esta pesquisa foram ensaiadas um total de três amostras para cada condição das ligas estudadas. O cálculo da taxa de erosão foi determinado de acordo com a (equação 3.2) vista na revisão.

4.4.6. Análise estatística

Os resultados médios e desvio padrão dos ensaios de laboratório foram confrontados através do método estatístico ONE WAY ANOVA, que é uma técnica de estudo da análise de variância entre os grupos de resultados utilizando-se índice de significância de 95% ($p < 0,05$) para verificar diferenças significativas.

A análise de variância procura comparar a variação resultante de fontes específicas com a variação entre os indivíduos que deveriam ser semelhantes. Em particular, a ANOVA testa se várias populações têm a mesma média, comparando o afastamento entre as médias amostrais com a variação existente dentro das amostras. Atualmente existem programas de computadores que se encarregam de realizar esses cálculos diretos com base nos resultados experimentais obtidos em laboratório. Para esta pesquisa o aplicativo utilizado foi o programa Microsoft Excel 2010 que se encarregou de determinar os valores de **p** entre os grupos de materiais nas diferentes condições das amostras estudadas.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise do desempenho das amostras de campo

A Figura 5.1 apresenta as taxas de falhas parametrizadas, ou número de amostras de válvulas instaladas que sobreviveram pelo tempo até a falha (dias) das amostras dos aços inoxidáveis AISI 316 e 410S. Observa-se um comportamento da reta perfeitamente linear com pontos muito próximos da reta e com índice de correlação (R^2) acima de 0,98 para o AISI 316 e 0,93 para o AISI 410. Este resultado permite inferir que a equação obtida pela função linear pode ser utilizada para estimar o tempo de vida até a falha dos materiais, considerando os mesmos parâmetros da água aplicada no meio em estudo, ligas estudadas e tempo de até 142 dias.

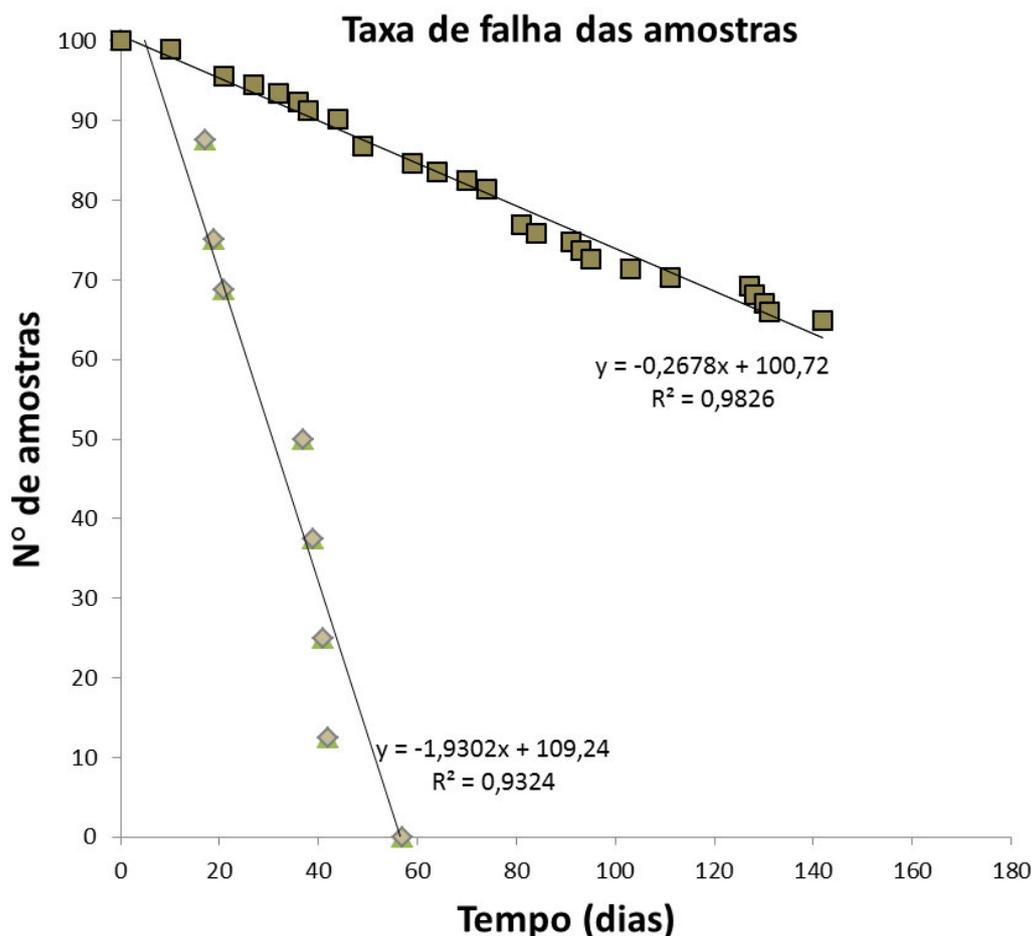


Figura 5.1 - Quantidade de amostras de campo que sobreviveram em função do tempo até a falha em dias.

Os dois tipos de liga (AISI 410 e AISI 316) exibiram taxas de falhas significativas para o pequeno período de uso. Nota-se que as 16 válvulas instaladas do AISI 410 apresentaram taxa de falha de 100% antes mesmo dos 60 dias de teste. Foi verificado nas amostras do AISI 316 que 64,2% não exibiram falha até o período de acompanhamento (142 dias). No entanto, 35,2% que corresponde a 32 válvulas, apresentaram falhas com danos menos rigorosos do que os encontrados no AISI 410. Essas características de danos serão apresentadas no próximo item.

Esses resultados são indicativos de que o aço inoxidável austenítico AISI 316 é mais adequado em relação ao AISI 410 de baixa dureza para aplicação nas condições de agressividade da água de injeção dos poços do campo de Carmópolis. No entanto, mesmo o uso de aço AISI 316 pode ser contestado uma vez que a taxa de falha é elevada para o tempo de estudo realizado. O aprimoramento de projeto através da seleção de outras ligas mais resistentes é um caminho indicado para especificação dessas válvulas.

5.2 – Caracterizações das ligas

5.2.1 – Análise química dos aços AISI 410 e AISI 316

Os resultados obtidos na Tabela 5.1 mostram a análise química média realizada nas amostras dos aços inoxidáveis AISI 410 e AISI 316. Todas as análises apresentaram teores dos elementos dentro dos limites estabelecidos pela norma da composição química da liga.

Tabela 5.1 - Análise química das amostras em (% em peso).

Material	Fe	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Cu	Nb	Si	S
AISI 316	68,90	0,07	16,5	1,60	9,40	2,15	0,42	0,009	0,50	0,50
AISI 410	85,1	0,18	13,1	0,50	0,01	0,01	0,09	0,001	0,42	0,36

5.2.2 – Análise das microdurezas

Neste item serão mostrados os resultados encontrados das microdurezas realizadas nas amostras do aço inoxidável AISI 316, AISI 410S, AISI 410T e AISI 410N.

A Tabela 5.2 mostra os valores de microdureza média e o desvio padrão encontrados para as amostras das válvulas e dos corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão e erosão. Para as amostras nitretadas, foi feito perfil de dureza para verificar a espessura da camada e os resultados da tabela apresentam dureza média de superfície.

Tabela 5.2 - Valores de microdurezas Vickers (HV) das amostras.

	AISI 410S	AISI 316	AISI 410T	AISI 410N
Dureza Média	234	236	395	1067
Desvio Padrão	1,7	1,2	0,7	41,2

O valor de microdureza média da amostra do aço inoxidável AISI 410S foi de 234 HV. A microdureza encontrada para o aço inoxidável AISI 316 foi de 236 HV. Ambas as ligas apresentam microdurezas estatisticamente iguais, o que permite inferir que a resistência à erosão delas seja também semelhante, assim como os resultados vistos na revisão bibliográfica [58, 64].

O tratamento térmico de têmpera seguido de revenimento em amostras do aço AISI 410T foi efetivo para dureza média de 395 HV. Portanto, o aço inoxidável AISI 410 tratado termicamente possui 60% de acréscimo de dureza. Dessa forma, se o dano dominante no poço de injeção é a erosão, o tratamento térmico deve ser uma rota alternativa para aumento de resistência.

O perfil de dureza realizado nas amostras nitretadas do AISI 410N (Figura 5.2), apresentou a dureza esperada conforme a espessura da camada desejada do projeto, ou seja, 0,2 mm. A dureza limite foi estabelecida em 600 HV. A Tabela 5.3 a seguir apresenta todos os valores obtidos, bem como a média e o desvio padrão.

Tabela 5.3 - Visualizações dos valores de dureza (HV) em função da profundidade da camada (mm).

Profundidade	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30
Medida1	1088	1056	943	509	265	241
Medida2	1050	1025	913,7	698	258	241
Medida3	1106	1126	994,1	590	284	240
Medida4	1003	1054	899,3	679	247	243
Medida5	1087	1055	988,4	520	247	240
Média	1067	1063	947	599,4	260,7	241,4
Desvio padrão	41	37	43	87,5	15	1,0

Um dos perfis de dureza representativo das amostras do AISI 410N é mostrado na Figura 5.2. Verifica-se que essa camada nitretada apresenta dureza média de superfície de 1067 HV enquanto o núcleo tem dureza de 241 HV. De acordo com OSPINA, TSCHIPTSCHIN e LIMA [40] o aumento no valor da dureza pode estar atribuído diretamente a adição de nitrogênio que reage sobre a região superficial e gera a formação da camada de nitreto de cromo. Resultados semelhantes foram obtidos pelos estudos realizados por GARZON e TSCHIPTSCHIN [19] bem como GAVRILJUK e BERNS [39].

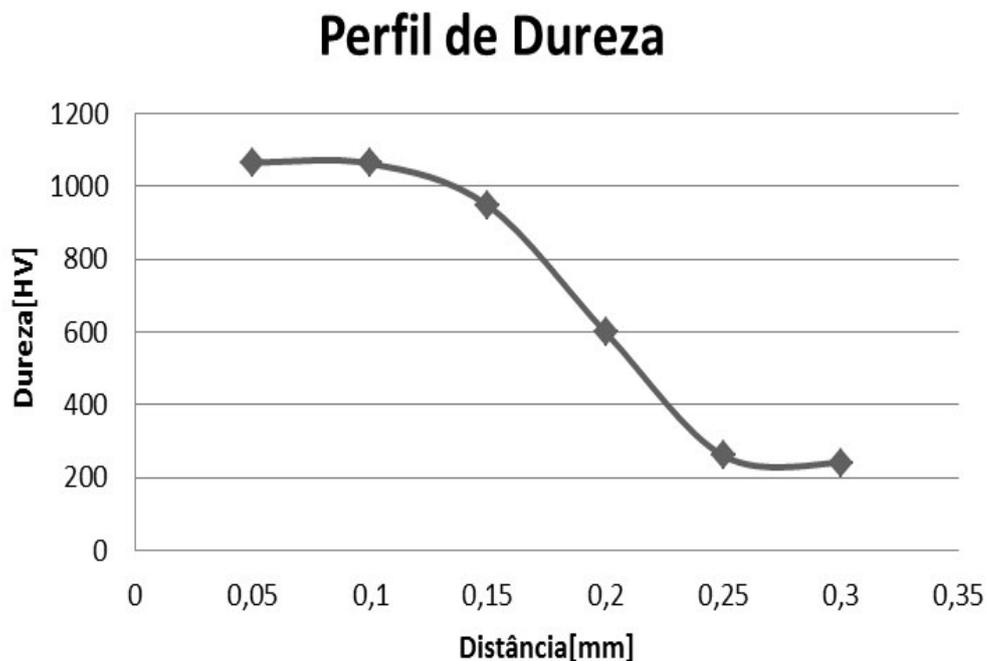


Figura 5.2 - Perfil de microdureza (HV) realizado na amostra do aço AISI 410N nitretado.

A maior dureza e a natureza da camada obtidas através do tratamento de nitretação pode indicar maior resistência aos mecanismos de desgaste por erosão e corrosão.

5.2.3 – Análise microestrutural

A Figura 5.3 mostra a microestrutura representativa presente nas amostras do aço inoxidável AISI 316. A microestrutura é constituída de grãos de austenita em formato poligonal com a presença de maclas de recozimento assinaladas pelas setas em vermelho (faixas retas no interior dos grãos) e inclusões de sulfeto de manganês (pontos dispersos). Estudos realizados por SINGHT, TIWAGI e SUNDARARAJAN [64], ATASHIN, PAKSHIR e YAZDANI [69], SOUZA [87] identificaram que a presença de inclusões de sulfetos de manganês na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos indicadas pelas setas pretas, assim como outras partículas de segunda fase, afetam a resistência à corrosão por pites, pois composições dissimilares privilegiam a corrosão preferencial, especialmente quando as partículas de segunda fase possuem composição química que as coloquem em posição distante da austenita na série galvânica.

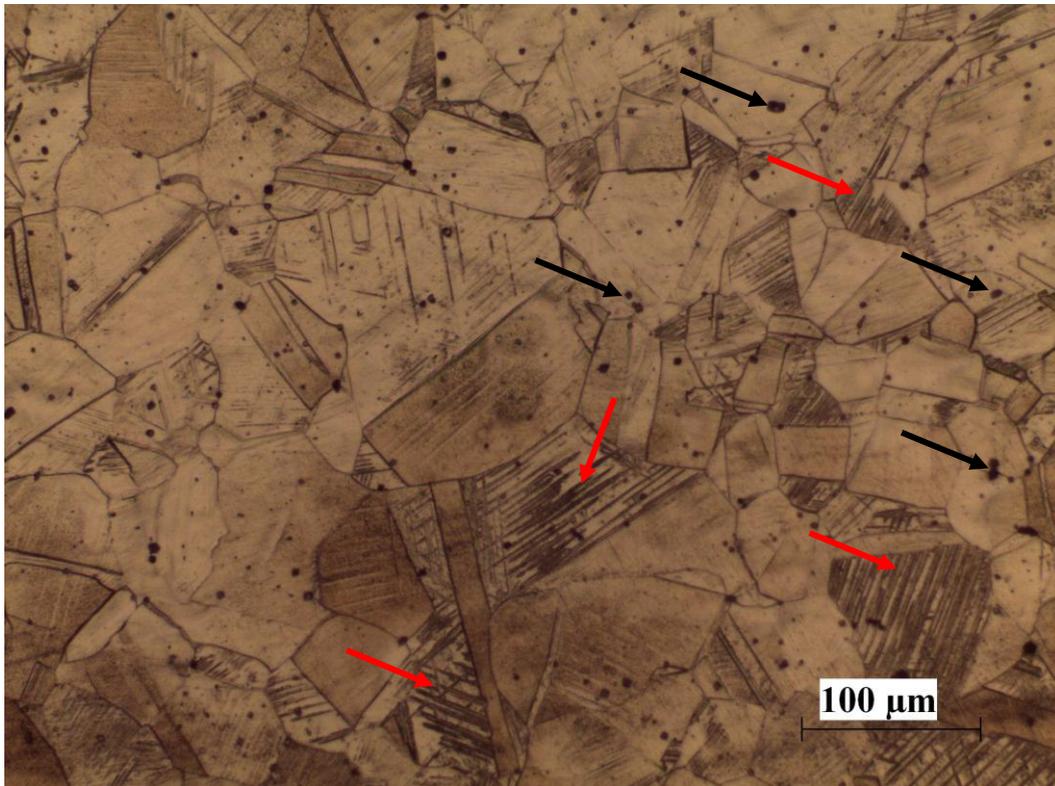


Figura 5.3 - Micrografia de microestrutura austenítica com presença de maclas (setas em vermelho) e inclusões (setas pretas) da amostra do aço AISI 316. Metalografia transversal à laminação da matéria-prima.

Portanto, os danos devido nos componentes das válvulas de aço inoxidável AISI 316 que será observado na análise visual do item 5.6 mais adiante, pode ser atribuído aos resultados da corrosão preferencial por partículas de segunda fase.

Resultados semelhantes da microestrutura do aço AISI 316 foram obtidos nas amostras metalográficas da pesquisa de SOUZA [87], que encontrou inclusões dispersas que foram associadas a danos por corrosão em aço inoxidável AISI 316.

A análise metalográfica realizada nas amostras do aço inoxidável AISI 410S mostra microestrutura de matriz ferrítica e carbonetos esferoidizados. A microestrutura representativa é apresentada na Figura 5.4. A micrografia indica que o aço é mantido à temperatura elevada, porém abaixo da austenitização, por tempo suficiente para a difusão de carbono e formação dos carbonetos de cromo dispersos na matriz ferrítica.

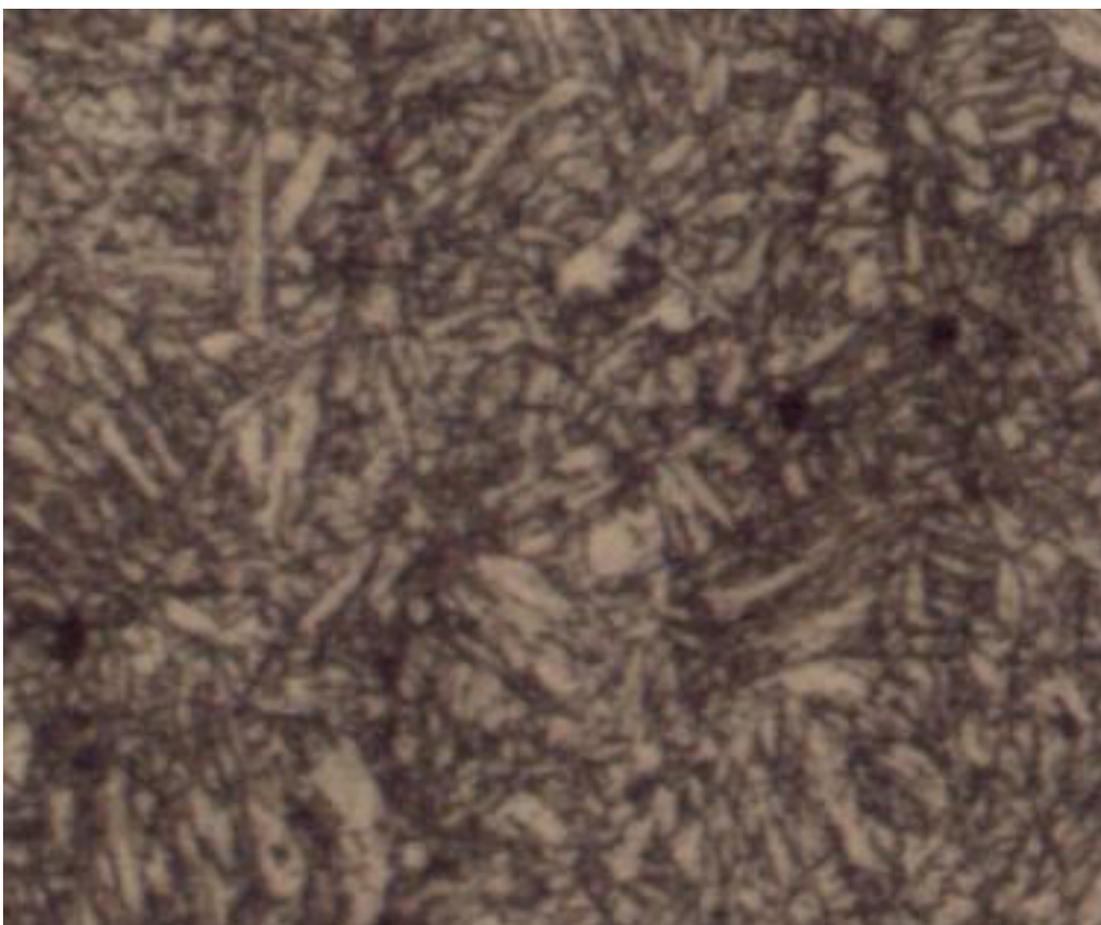


Figura 5.4 – Micrografia do aço inoxidável AISI 410S. Observam-se carbonetos em forma esferoidizada finamente dispersos na matriz de ferrita.

O aço AISI 410T, que recebeu tratamento de têmpera e revenimento numa temperatura de 300°C, apresenta microestrutura de martensita revenida e ferrita. No

revenimento o aquecimento leva a difusão do carbono (em excesso na estrutura) e sua consequente precipitação em forma de carboneto de ferro. A saída do excesso de carbono possibilita que a estrutura tetragonal torne-se cúbica, ou seja, torne-se ferrítica. O aumento da temperatura leva assim ao crescimento das agulhas de ferrita e a coalescência dos precipitados de carbonetos. A Figura 5.5 é representativa da microestrutura encontrada em todas as amostras desse aço temperado e revenido.

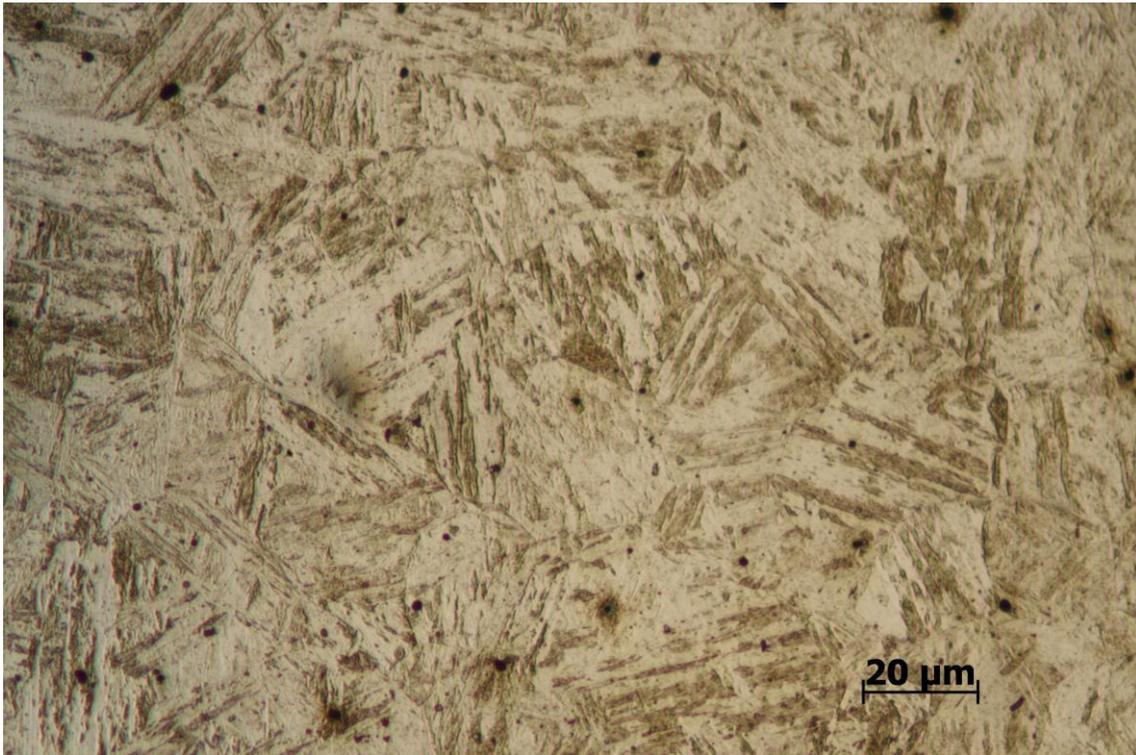


Figura 5.5 – Micrografia do aço inoxidável AISI 410T após tratamento térmico de têmpera e revenimento à temperatura de 300°C. Observam-se as placas de martensita em matriz de ferrita.

A Figura 5.6 mostra a micrografia representativa dos corpos de prova do aço martensítico AISI 410N - que sofreu têmpera e revenimento e nitretação gasosa por 26 horas a uma temperatura de 540°C. O ataque químico revelou através de microscopia ótica que a espessura da camada composta é de 0,2 mm, conforme adequadamente determinado pelo perfil de microdurezas. Duas camadas distintas são percebidas, em que a primeira é formada por uma camada espessa de nitretos (zona de difusão do nitrogênio) que possui espessura de 0,2 mm. Já a outra camada é a do substrato, constituída de grãos martensíticos e ferríticos típicos do aço AISI 410T. De acordo com a análise da Figura 5.6 é possível notar que o tratamento de nitretação obteve êxito pelo fato de ter obtido espessura de camada de acordo com o desejado.

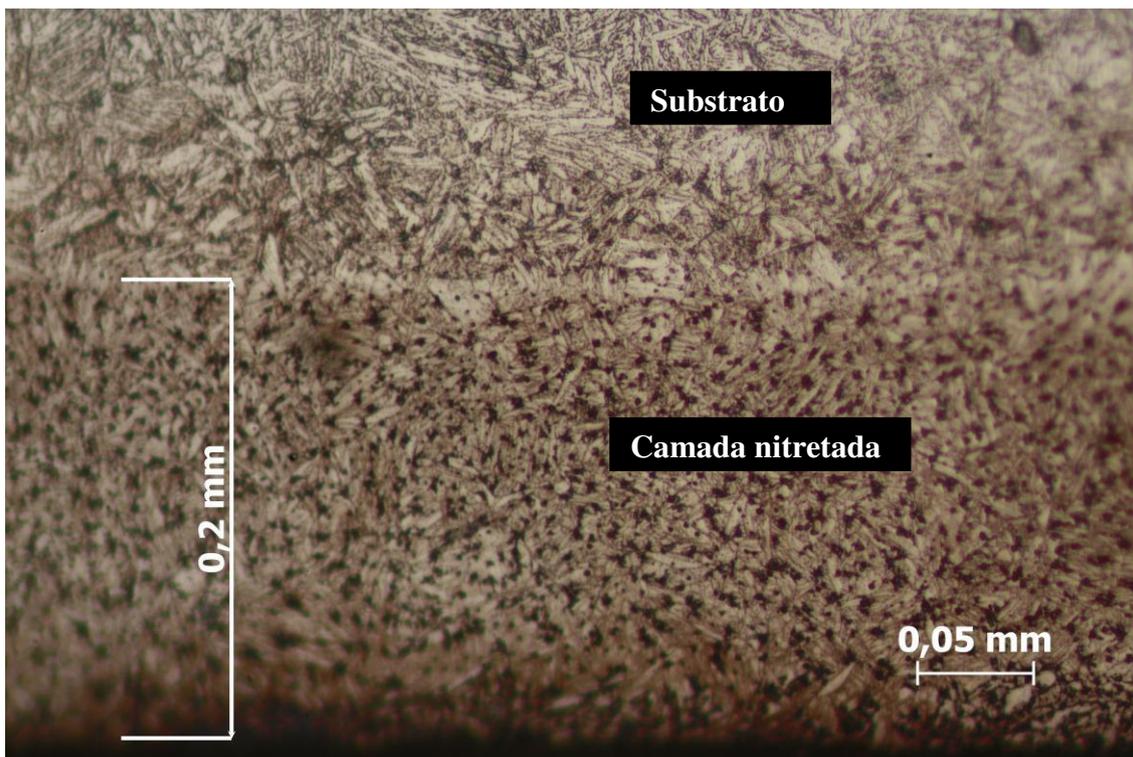


Figura 5.6 – Micrografia do aço inoxidável AISI 410T após tratamento de nitretação, com detalhe para espessura da camada nitretada.

5.3 – Caracterização da água

Os resultados da caracterização da água de injeção levaram em consideração teores dos parâmetros físico químicos, do pH, salinidade, cloretos, sódio, sulfatos, carbonatos e concentração de metais dissolvidos no ambiente.

5.3.1 - Amostras de água de campo

Os resultados da composição média das amostras da água que foram coletadas durante o teste de campo foram resumidos na Tabela 5.4 e no gráfico da Figura 5.7 que mostra o valor calculado dos teores e o desvio padrão dos elementos constituintes das análises físico-química.

Tabela 5.4 – Composição média das análises físico-química das amostras de água de campo.

Parâmetros	Salinidade	Cloreto	Sódio	Sulfato	Bicarbonato	Estrôncio	Bário
Teor Médio	135,00	80,60	44,30	1,20	2,70	0,66	0,84
Desvio padrão	26,12	14,9	14,6	0,11	0,11	0,02	0,01

O valor médio do pH encontrado para as amostras de água foi de $6,24 \pm 0,21$. Este valor do pH abaixo de sete torna o meio com características ácidas e danoso para acelerar a corrosão dos aços inoxidáveis. Nota-se pelos resultados da Figura 5.18 que os teores de salinidade foram de $135 \pm 26,1$ e de $80,6 \pm 14,9$ g/L dos íons cloretos, seguida do sódio que obteve $44,3 \pm 14,6$ g/L. Esses teores são os mais representativos para determinar a agressividade do meio em que as válvulas estão instaladas, verifica-se que as suas concentrações estão muito maiores do que os demais parâmetros de acordo com os parâmetros obtidos nas análises da composição da água de campo, em que foram plotados no gráfico da Figura 5.7.

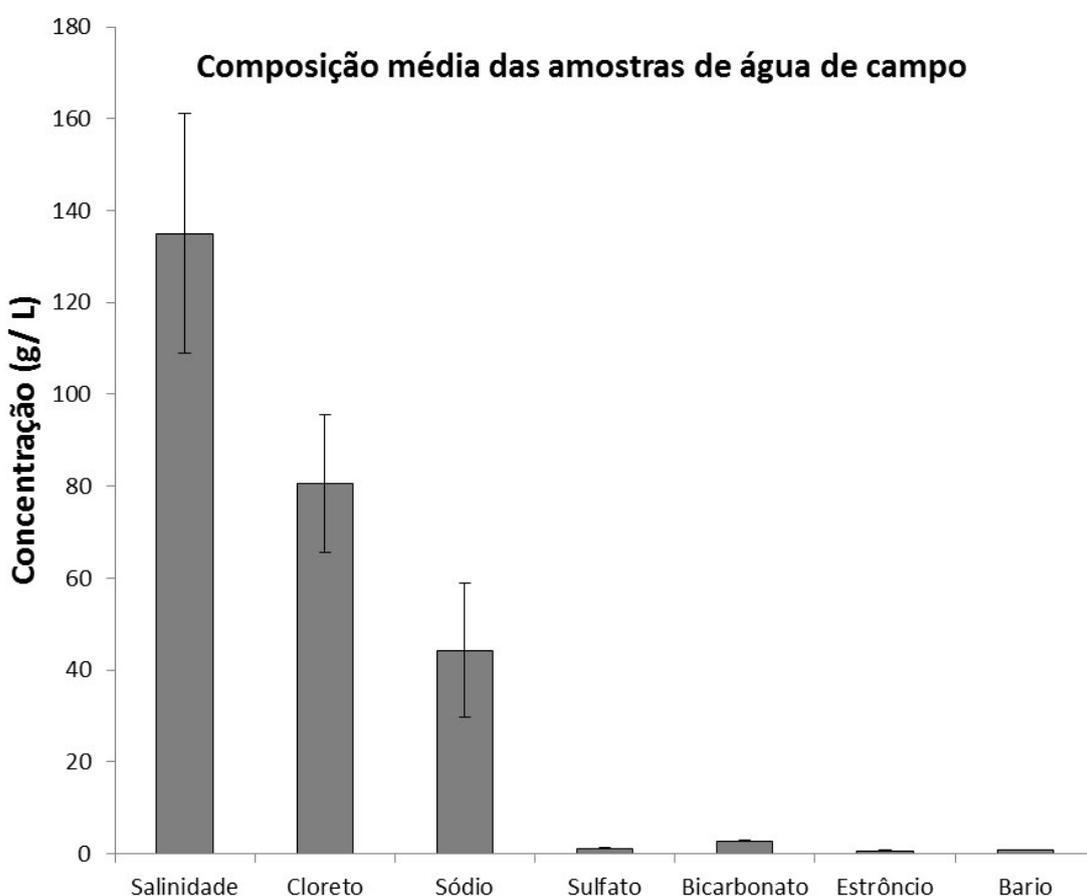


Figura 5.7 - Resultado da análise físico-química das amostras de água utilizada nos testes de campo.

Desta maneira, pode-se inferir que os danos ocasionados nos aços inoxidáveis da pesquisa devem estar relacionados principalmente às altas concentrações da salinidade e dos íons cloreto.

5.3.2 - Amostras de água do ensaio de corrosão

O ensaio de corrosão por imersão foi realizado com uma amostra única durante o período de 120 dias de teste. O resultado da análise da composição físico-química da amostra de água que foi utilizada no ensaio de corrosão por imersão em laboratório, em que é mostrado pela Tabela 5.5 e pelo gráfico da Figura 5.8.

Tabela 5.5 – Composição da análise físico-química da amostra de água utilizada no ensaio de corrosão em laboratório.

Parâmetros	Salinidade	Cloreto	Sódio	Sulfato	Bicarbonato	Estrôncio	Bário
Teor da água	152,00	92,00	49,0	0,99	3,17	0,46	0,86

Nota-se que os valores determinados estão compatíveis aos obtidos na Figura 5.7, vista anteriormente, uma vez que os valores estão dentro do desvio padrão dos resultados obtidos na Figura 5.7. O valor encontrado do pH da água para essa amostra foi de 6,5.

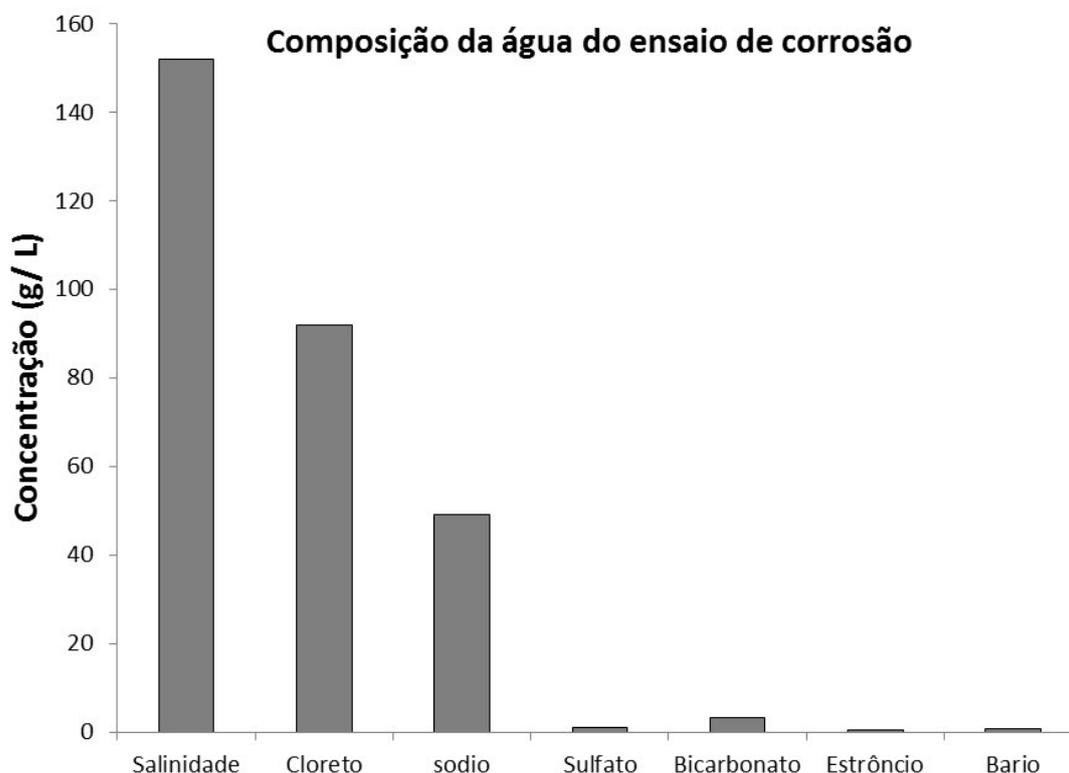


Figura 5.8 - Resultado da análise físico-química da água aplicada para o ensaio de corrosão por imersão em laboratório.

A taxa de salinidade encontrada para a água utilizada no ensaio de corrosão foi de 152 g/L, que é superior em mais de duas vezes ao valor encontrado na pesquisa realizada por SEGUI [88] que foi da ordem de 62 g/L. A nossa salinidade é comparável aos resultados obtidos por SOUZA [87], que obteve valores da taxa de salinidade na ordem de 135 g/L. Souza mostrou que a água nessa concentração pode trazer danos corrosivos com a perda de massa e espessura dos aços inoxidáveis AISI 316.

A alta taxa de salinidade nesse meio acontece principalmente pela elevada concentração dos íons cloreto que são muitas vezes responsáveis pela corrosão localizada nos aços inoxidáveis. O teor de salinidade tem influência direta para formação de sais insolúveis no meio, que ficam aderidos na superfície dos metais, vindo a provocar a corrosão por aeração diferencial no aço inoxidável. A análise da água apresentou taxa de 92 g/L de cloretos, semelhante ao resultado obtido por SOUZA [87], que foi de 81 g/L. O resultado obtido neste estudo indicou que o teor de salinidade é muito mais alto do que o encontrado no estudo realizado de SHUTLER [89], que obteve em suas amostras concentração de cloreto na ordem de 25 g/L.

Pesquisas realizadas por LI e BELL [16] com aços inoxidáveis mostraram que esses materiais sofrem danos por corrosão quando utilizaram água com teor de salinidade de 35 g/L, o que significa que esse teor é aproximadamente cinco vezes menor do que o encontrado nesta pesquisa que foi de 152 g/L. Esses resultados indicam que o meio em que as válvulas estão imersas é extremamente agressivo.

Portanto, a água de injeção utilizada nos poços de Carmópolis tem elevado potencial de danos por corrosão dos aços inoxidáveis.

5.4 – Análise de danos das válvulas de campo

Nesta etapa foi possível estimar quais os componentes são mais críticos da válvula considerando o índice de ocorrência de dano registrado, além de permitir estimar quais as partes que devem ser melhoradas para suportar os danos no meio em estudo. A Figura 5.9 mostra o gráfico que indica quais os componentes que sofrem danos das amostras de válvulas que falharam durante o acompanhamento de campo, quais sejam dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410, independente do tipo de mecanismo de dano dominante.

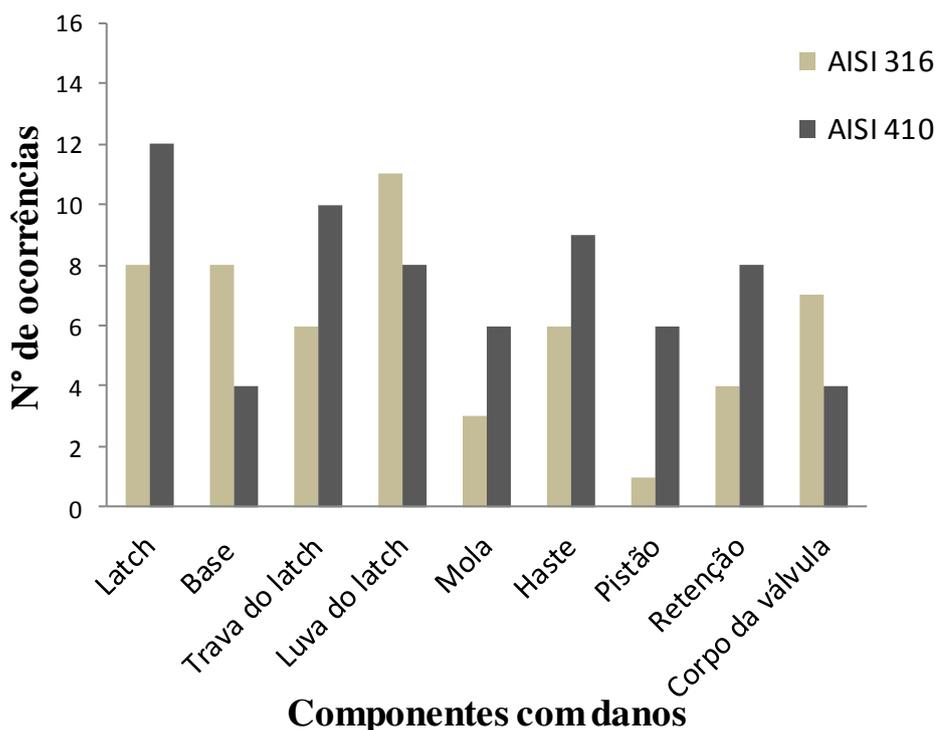


Figura 5.9 – Componentes com danos versus número de ocorrências para o AISI 316 e 410.

De acordo com a Figura 5.9, os componentes que sofrem mais danos no AISI 316 é a luva do *latch*, *latch* e corpo da válvula. Em compensação, o pistão tem a menor incidência entre os componentes analisados. No caso do AISI 410, as partes que sofrem mais com os danos é o *latch*.

No entanto, a severidade e o tamanho dos danos encontrados para o AISI 410 é muito maior do que o AISI 316 conforme verificado em laboratório. Esse resultado permite tomar ações pontuais no sentido de minimizar custos com manutenção e paradas não programadas para substituir os componentes com defeito. Pode ser objeto de estudo para reduzir possíveis falhas de materiais aplicados nas mesmas condições de estudo (água de injeção). Esse valor encontrado para maior incidência registrada para o *latch* pode estar relacionado à característica corrosiva e/ou erosiva do meio que tem a capacidade de provocar danos maiores justamente nos componentes os quais a água incide primeiro. A alta pressão sobre o material da peça pode provocar dano à camada passiva, deixando o metal susceptível para o ataque corrosivo dos componentes.

A água em alta pressão, em torno de 70 bar, incidindo no *latch*, faz com que esta parte da válvula sofra grande dano. A Figura 5.10 apresenta o esquema de como o processo de escoamento do fluxo da água de injeção interfere no mecanismo de dano

que atua na válvula instalada no mandril. A região 1 da Figura 5.10 refere-se ao *latch*, que está propenso a danificar mais rapidamente devido a ser a parte da válvula que sofre o primeiro contato com o fluido sob pressão.

As regiões destacadas em (a) na Figura 5.10 são locais propensos à estagnação de água que corresponde à área entre o *latch* da válvula e o mandril. Nesses locais, pelo processo construtivo do mandril, existe a tendência de se acumular o fluido onde se precipitam sais e partículas sólidas, principalmente porque o fluxo de injeção de água é dificultado, desse modo favorecendo para incidência dos danos nos componentes observados após a retirada das válvulas do poço.

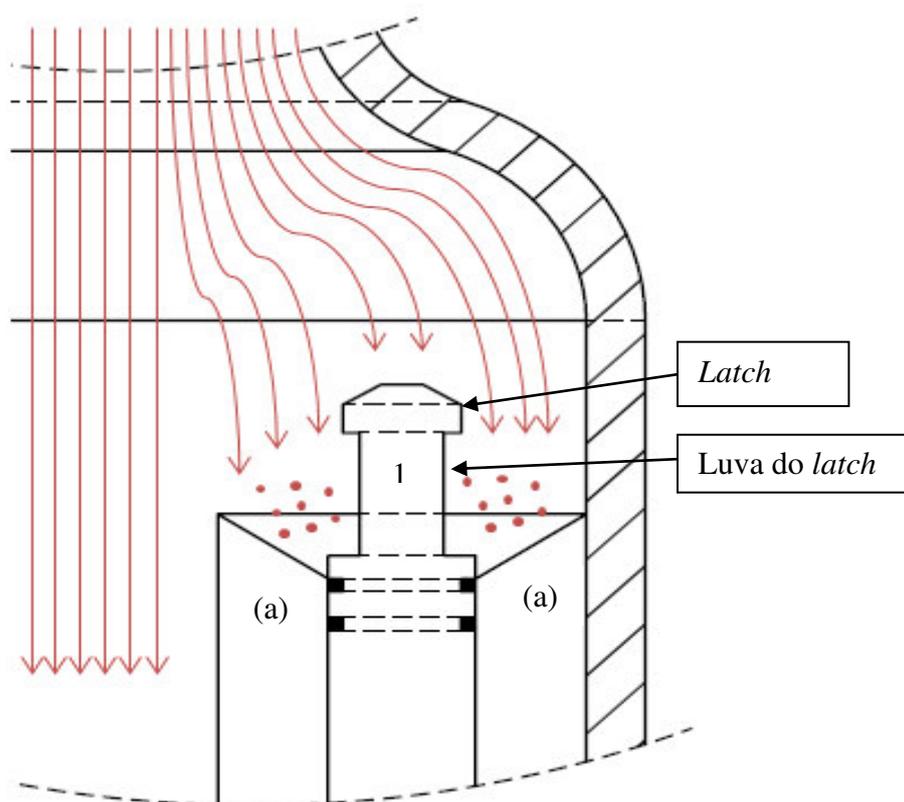


Figura 5.10 – Esquema do fluxo de injeção sobre a válvula, com destaque para formação das regiões de estagnação.

Alguns componentes danificados representativos das válvulas de aço AISI 410 estão mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12. A Figura 5.11 mostra o dano no *latch* observado em uma amostra retirada do poço SZ-376, após 37 dias de uso, que se caracteriza por uma corrosão generalizada com formação de concavidades. Este aspecto pode ser resultado tanto de processos corrosivos - corrosão por pites que crescem e passam a alveolar e finalmente, corrosão generalizada - quanto de processos erosivos. Não é possível, portanto, identificar o mecanismo predominante apenas pela análise

visual. A Figura 5.12 apresenta o aspecto superficial de peças danificadas (luva do *latch* e anel trava) da válvula de AISI 410, retirada do poço SZ-382 após 42 dias de uso até os danos. A morfologia dos danos é semelhante à peça anterior da Figura 5.11.



Figura 5.11 – Superfície do *latch* do AISI 410 com danos severos retirado do poço SZ - 376 após 37 dias de operação.



Figura 5.12 - Peças danificadas da válvula de AISI 410, retirada do SZ-382 que durou 42 dias em operação até os danos: (a) luva do *latch*; (b) anel trava.

A Figura 5.13 mostra aspecto semelhante para o anel trava retirado de uma amostra de válvula do poço CP-360 que durou 50 dias. Notou-se um acréscimo da indicação de dano orientado segundo o fluxo, pois as concavidades sobre o anel tomam orientação preferencial (Figura 5.13 (b)). O pistão, por sua vez, apresenta perda de parede e aumento dos orifícios por onde escoo o fluido (Figura 5.13 (a)). Os danos no diâmetro do furo do pistão afetam o aumento da vazão do poço e perda de pressão. Observa-se na Figura 5.13 desgaste típico de erosão devido ao fluxo de água e partículas sólidas.

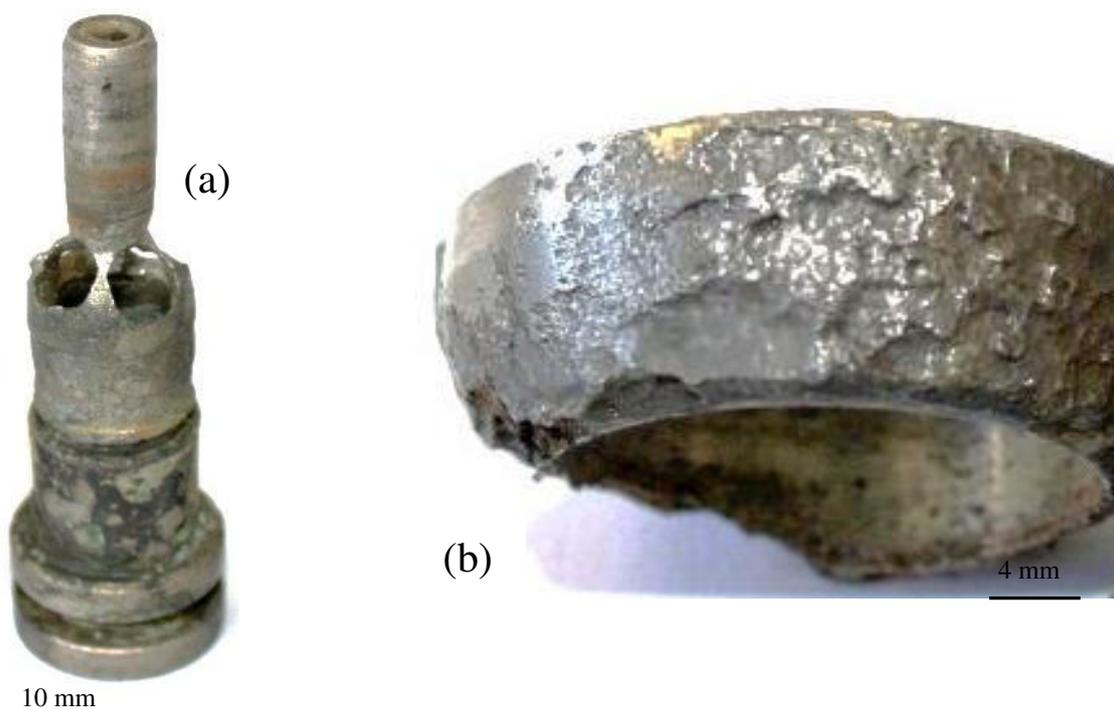


Figura 5.13 - (a) Dano por corrosão severa no pistão e (b) anel trava da válvula de AISI 410.

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram que as superfícies se caracterizam por conter regiões com perda de massa em forma de pequenos sulcos ou concavidades, produzindo uma superfície com aspecto opaco. Desta forma, a análise visual não permite distinguir se o mecanismo de dano principal para essas amostras é a corrosão ou a erosão.

Danos generalizados também foram encontrados em componentes conforme visualizado na Figura 5.14, em que a amostra possui regiões com cores avermelhadas típicas de corrosão. Este *latch* é parte de uma amostra de válvula do AISI 410 que foi instalada no poço SZ-382 e que permaneceu em operação durante 39 dias.



Figura 5.14 - Desgaste na superfície do AISI 410 com danos de erosão e corrosão atuando simultaneamente. *Latch* extraído de válvula que durou 39 dias.

A Figura 5.15 mostra a imagem de danos severos na superfície de um pistão retirado de uma válvula que foi instalada no poço CP-1008 e que durou 37 dias até ser observada a deteriorização do material. Na imagem é possível identificar aspectos com desgastes generalizados em toda superfície que culminou em desprendimento de material em pontos específicos da superfície. Registraram-se áreas com coloração avermelhada típica de produtos de corrosão entre o material e o meio em estudo.



Figura 5.15 – Danos no pistão da válvula do AISI 410, retirada do poço CP-1008, após 37 dias de uso.

As características morfológicas dos danos sofridos pelos componentes fabricados do AISI 410 conforme os resultados vistos através das imagens anteriores permitem inferir que os danos no material podem ser atribuídos aos mecanismos de desgaste por erosão ou corrosão ou ambos. Testes em laboratório podem ser úteis para determinar qual ou quais os mecanismos são mais relevantes.

5.5 – Análise da superfície dos danos do AISI 316

De acordo com os resultados do desempenho das válvulas, houve dano em aproximadamente 30% das válvulas de AISI 316 após o tempo de quase cinco meses. As características dos danos nesse material apontam para desgastes localizados que acontecem em áreas específicas de estagnação. Nessa condição o projeto construtivo do mandril contribui para o surgimento dessas regiões.

A Figura 5.16 mostra que o componente da válvula de AISI 316 que mais sofreu dano foi a luva do *latch* acima da gaxeta retirada do poço CP-1494 que durou 56 dias.



Figura 5.16 - Danos em superfície de componente fabricado em aço AISI 316, constituído de marcas longitudinais típicas de reação com eletrólito. Válvula extraída do poço CP-1494 após 56 dias de uso.

A imagem mostra a presença de linhas longitudinais de perda de massa. Como, uma vez que o processo construtivo do sistema (ver Figura 5.10) mostra que nessa região o fluxo é reduzido, podemos considerar que a importância da corrosão é maior. Portanto, essa característica deve estar associada à estagnação de fluido em repouso que, em contato com o metal tem a tendência de trazer danos localmente por aeração diferencial. As marcas longitudinais podem indicar corrosão preferencial pela presença de partículas de segunda fase na microestrutura.

Também foram encontrados pontos de danos na superfície do corpo de válvulas do aço AISI 316. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram válvulas com pites na superfície das válvulas dos poços MG-53 e CP-1463 que foram retiradas respectivamente com 61 e 44 dias de uso. Esses danos com formação de pites pressupõem efeitos das altas concentrações de sais dissolvidos, a exemplo dos íons cloreto, que ao reagir no meio com o aço inoxidável provoca a quebra da película protetora, deixando danos pontuais que passam a se multiplicar com o passar do tempo e penetrando no material pela ação da gravidade.

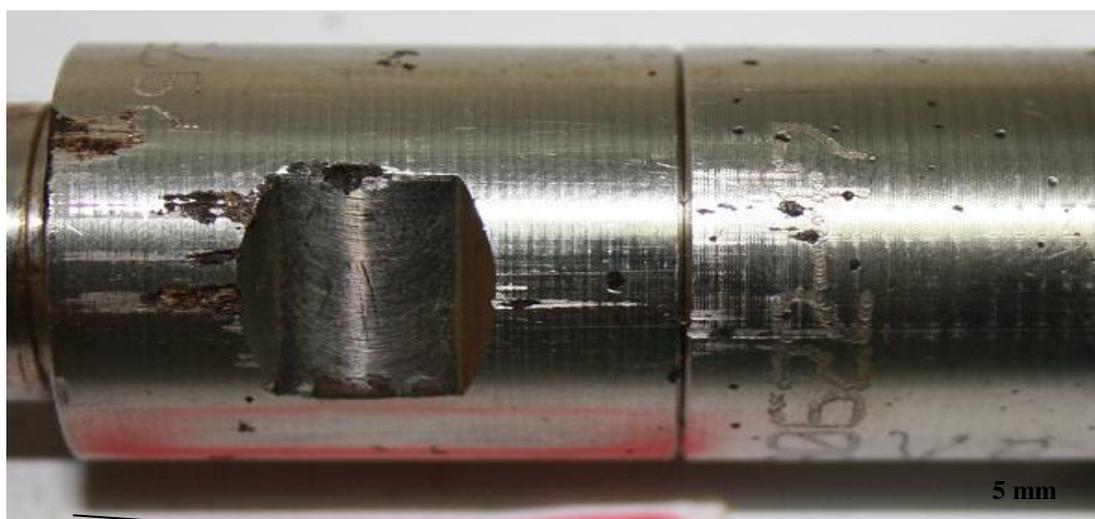


Figura 5.17 - Danos por corrosão localizada (pites) na superfície do corpo da válvula de AISI 316. Válvula extraída do poço MG-53 após 61 dias de uso.



Figura 5.18 - Danos por corrosão localizada (pites) e por perda de massa na região da extremidade da válvula causada pela ação da água corrosiva dos poços de injeção. Amostra retirada do CP-1463 com 44 dias do poço.

A Figura 5.19 indica que houve perda de massa localizada na extremidade da luva do *latch*, atribuída ao contato com o meio corrosivo, originando uma morfologia com aspecto rugoso, frangeado e com linhas alinhadas longitudinalmente na superfície, que pode indicar que houve dano com característica agressiva de forma localizada na parte inferior da luva do *latch*, logo acima da gaxeta, ou seja, em zona de estagnação (ver Figura 5.10). Observou-se que as demais partes da amostra do AISI 316 ficaram preservadas. Estas evidências indicam que ocorreu a corrosão localizada pela aeração diferencial, provocada por estagnação e gradiente de concentração consecutivo do fluido.



Figura 5.19 - Danos na válvula construída de AISI 316, retirada do poço CP-463 após 61 dias de uso. Dano com aspecto rugoso e perda de material.

Pela avaliação morfológica da superfície dos danos verificados nas amostras do aço AISI 316, fica evidente que esses danos são menos agressivos do que os registrados nas amostras do AISI 410.

A hipótese para o motivo da corrosão da extremidade é a estagnação de líquido no espaço (fresta) entre a peça e o chanfro do mandril (ver Figura 5.10), acima da

gaxeta. O líquido que desce até essa região fica estagnado na fresta devido à alta pressão. Com o passar do tempo, o cloreto e outros sólidos dissolvidos na água podem ser precipitados e decantados para esta fresta e vai aumentando a agressividade da água no sentido de deteriorar o metal. A aeração preferencial é favorecida embaixo desses produtos quando aderidos à superfície metálica. As linhas longitudinais de frangeamento que ocorreram nessa extremidade da peça são devidas a corrosão preferencial da microestrutura em relação às possíveis partículas de segunda fase (por exemplo, inclusões de sulfeto de manganês) e pela segregação devido à laminação da matéria-prima conforme observado anteriormente na micrografia do aço inoxidável AISI 316.

A partir dos resultados da morfologia dos danos, pode-se inferir que a característica dos danos muda conforme a liga de fabricação da válvula, considerando as mesmas especificações do meio (água de injeção) e pressão de trabalho. No caso das válvulas fabricadas em aço AISI 410 os danos nos componentes são generalizados e fica difícil identificar o mecanismo predominante (erosão e/ou corrosão). Para o caso das válvulas fabricadas em aço AISI 316 os danos ocorrem em regiões localizadas (pites) e regiões favorecidas por estagnação de fluido (aeração diferencial). Ou seja, para o caso das válvulas de aço AISI 316 é possível verificar que o mecanismo de dano predominante é a corrosão.

5.6 – Teste de corrosão em laboratório

Durante os testes de corrosão por imersão foram feitas imagens a fim de verificar o comportamento e os danos sofridos nos cupons nas diferentes condições. Os ensaios foram realizados sem aeração justamente para potencializar o efeito da estagnação que foi verificada em campo.

A partir da Figura 5.20 é possível observar a presença de produtos de corrosão em contato com a superfície dos cupons. Isto favorece para danificar o filme de óxido de cromo. Esse é o efeito indesejável causado pela corrosão por aeração diferencial, como é o caso observado nas amostras do AISI 410S e 316 durante os testes de corrosão por imersão (Figura 5.20). Com a destruição da camada passiva o metal passa a ficar susceptível ao ataque do meio corrosivo. A Figura 5.21 mostra a formação de produto de corrosão sobre a superfície após a retirada de um cupom do AISI 410T depois de 60 dias de imersão.

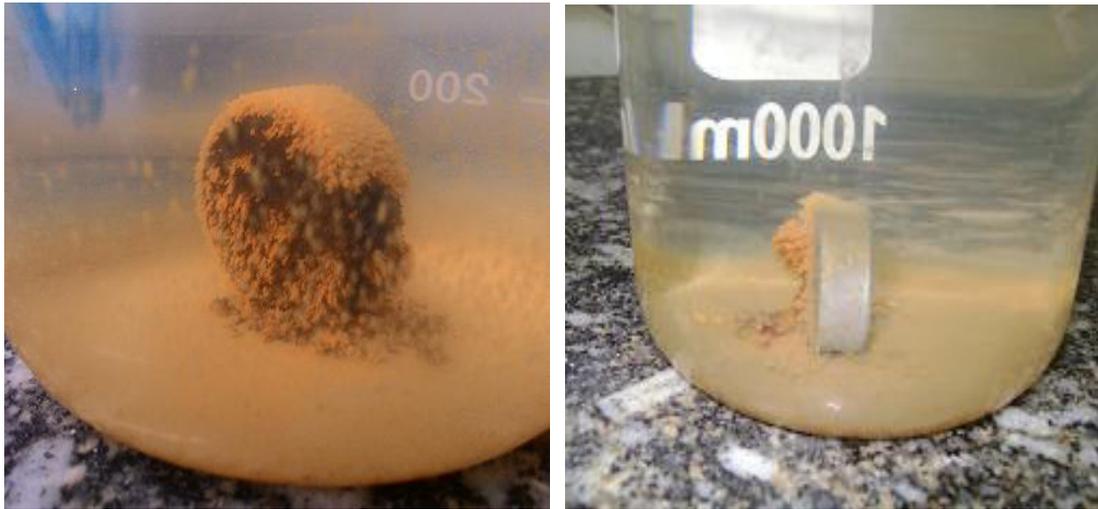


Figura 5.20 – Imagem dos cupons no ensaio de corrosão por imersão, após 78 dias. À esquerda, cupom de AISI 410S e à direita cupom de AISI 316.



Figura 5.21 - Amostra do aço AISI 410T com produtos de corrosão aderidos devido à agressiva corrosão com o meio.

Conforme procedimentos normativos, as amostras após o teste de imersão passaram pelo processo de limpeza a fim de retirar os produtos de corrosão sobre a superfície. Após a limpeza foram realizadas imagens dos danos nas amostras, de modo a determinar o tipo de corrosão predominante. As Figuras 5.22 e 5.23 mostram pites em cupom representativo do aço AISI 410S.

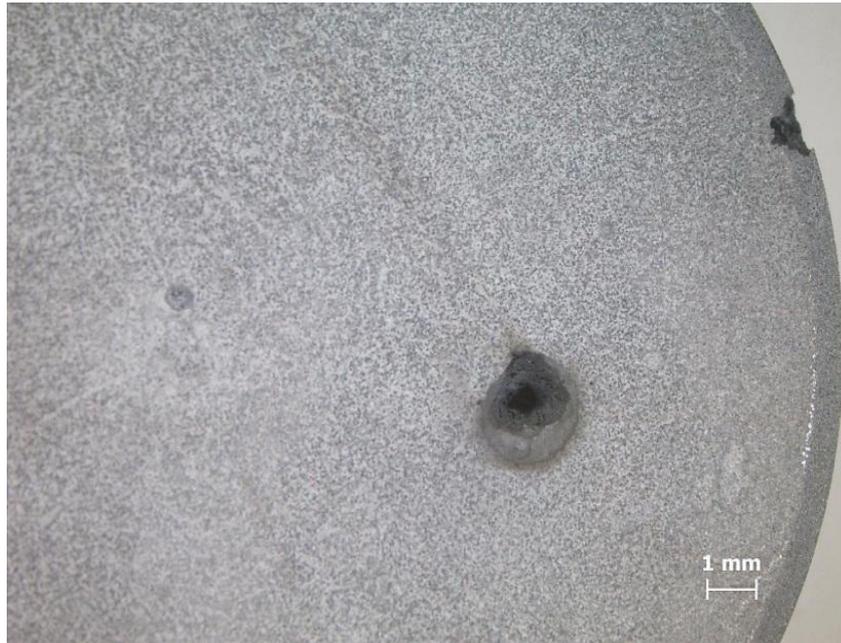


Figura 5.22 – Detalhe do dano por pite no cupom do AISI 410S.



Figura 5.23 – Cupom do aço inoxidável AISI 410S com danos causados pela corrosão por pites generalizado.

Os cupons do AISI 410S apresentaram pites grandes e localizados e pequenos pites uniformemente distribuídos, indicando a agressividade do meio associado ao menor teor de cromo e maior teor de carbono presente nessa liga em comparação ao

AISI 316. Além disso, a adesão do produto de corrosão na superfície implica em pites maiores ocasionados pela aeração diferencial, assim como também observado no estudo de GRUYTER e MERTENS [90]. CÁCERES, VARGAS e HERRERA [91], CANES, KHAN e SHIROK. [73] determinaram que a formação da corrosão por pites se inicia a partir da nucleação e se propaga muito rapidamente em ambientes que prevalece os íons cloreto como é o caso da água de injeção. Esses fatores explicam o ataque corrosivo rápido e severo, como observado nas amostras de campo.

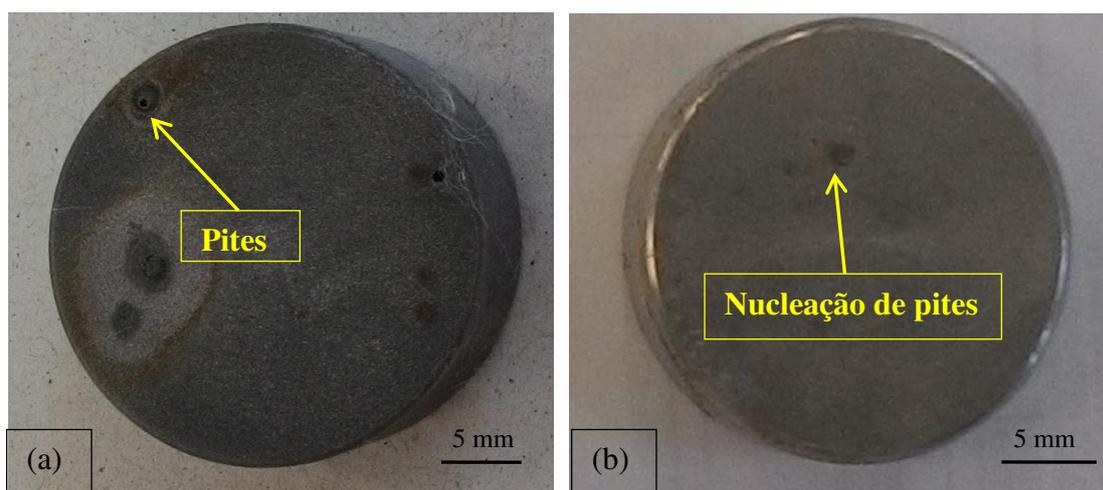


Figura 5.24 – Imagens das amostras do AISI 410S com corrosão por pites (a) e amostra do AISI 316 no início de nucleação por pite (b), após 120 dias de teste de corrosão por imersão.

Observa-se na Figura 5.24 as amostras do AISI 316 e AISI 410 que foram submetidas ao ensaio de corrosão por imersão após 120 dias de teste. Nota-se que o cupom do AISI 410 S sofreu corrosão por pites em diversas regiões da superfície. Já a amostra fabricada de AISI 316 apresentou apenas um ponto de nucleação por pites e pequenas regiões com corrosão uniforme. Essa maior resistência à corrosão do AISI 316 do que o AISI 410 é atribuída aos maiores teores de cromo e presença de níquel e molibdênio, o que favorece para uma maior resistência aos efeitos corrosivos encontrado na água de injeção.

5.7 – Perda de massa por corrosão

A Figura 5.25 apresenta a evolução da perda de massa parametrizada durante o período de ensaio das amostras de aço AISI 316 e AISI 410 nas diferentes condições de

tratamento. Os cupons foram limpos e pesados periodicamente a cada 30 dias, seguindo as recomendações da norma ASTM G-31 [75].

De acordo com os resultados obtidos na Figura 5.25, todos os cupons sofreram redução em massa. Verifica-se que nos primeiros 30 dias, o aço inoxidável AISI 410T apresentou a maior perda de massa, quando comparado ao AISI 410 S e AISI 410N. Em compensação o aço inoxidável AISI 316 teve a menor perda de massa para o mesmo período.

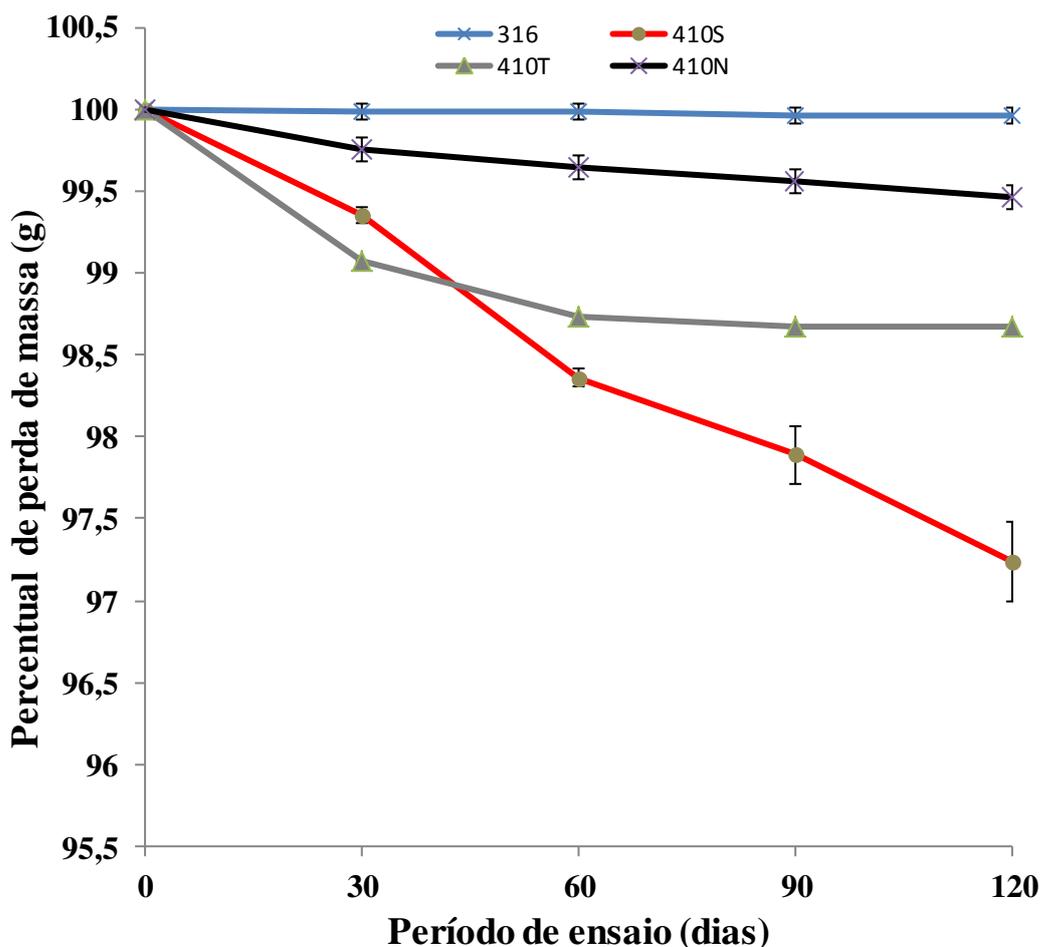


Figura 5.25 – Perda de massa parametrizada dos cupons de aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410S na condição de baixa dureza, nitretado (AISI 410N), temperado e revenido para 395 HV (AISI 410T).

Foi observado na segunda retirada dos cupons (60 dias) que houve maior perda de massa para os cupons do aço AISI 410S seguido da liga do AISI 410T e AISI 410N. Já o AISI 316 apresentou novamente a menor perda de massa. Notou-se pela Figura 5.25 que a partir dos 60 dias de imersão que o aço AISI 410T passa a ter um comportamento da perda de massa constante, assim como foi observado durante todo o

período de teste para os aços AISI 410N e AISI 316. Essa tendência não foi observada para o AISI 410S que apresentou perda de massa crescente durante o período de ensaio.

Dentre o período analisado é possível inferir que o aço inoxidável AISI 410S tem a menor resistência a corrosão. Em contraste o AISI 316 oferece a menor redução da massa. Esse resultado obtido da maior resistência encontrada para o AISI 316 está relacionado principalmente as suas propriedades contra corrosão, proporcionada pela sua composição química que contém uma quantidade maior de cromo, presença de níquel e molibdênio do que o aço AISI 410S. Em relação ao AISI 410N que exibiu baixa perda de massa entre as ligas inoxidáveis martensíticas. Essa maior resistência pode ser atribuída a camada de nitretos formada no tratamento de nitretação que funcionou como uma barreira contra os efeitos corrosivos do meio (água de injeção).

Os resultados da perda de massa mensal de cada amostra dos diferentes materiais foram tratados estatisticamente através da análise de variância a fim de comparar o nível de significância entre os valores das perdas de massa encontrado para cada material pesquisado. Os cálculos apontaram para valores de $P < 0,05$ tanto para o AISI 316 como também para o AISI 410 nas diferentes condições. Indicando dessa forma que os resultados das perdas de massa entre as amostras possuem diferenças significativas, tendo em vista que o valor de p entre os aços AISI 316 e 410S foi de $6,5 \times 10^{-4}$, enquanto o AISI 316 e AISI 410N que obtiveram perdas de massa mais próximas conforme Figura 5.25 o valor de p encontrado foi de $1,4 \times 10^{-5}$ que é também menor do que 0,05.

A Figura 5.26 mostra a média da perda de massa acumulada após 120 dias com seus respectivos desvios padrão. O aço inoxidável AISI 316 apresentou a menor perda de massa em comparação aos demais. Em contrapartida os aços inoxidáveis AISI 410S e AISI 410T apresentaram maiores perdas de massas. O aço AISI 410 N obteve perda de massa abaixo do AISI 410 nas duas outras condições de tratamento. A camada de nitretação foi efetiva para retardar a nucleação dos pites. Como observado no ensaio de imersão a microestrutura de martensita revenida do AISI 410T temperado apresenta maior resistência a formação de pites do que a microestrutura ferrítica e carbonetos dispersos. Fases dissimilares como a de carbonetos de cromo dispersos na matriz ferrítica aceleram a formação dos pites devido à corrosão preferencial da ferrita.

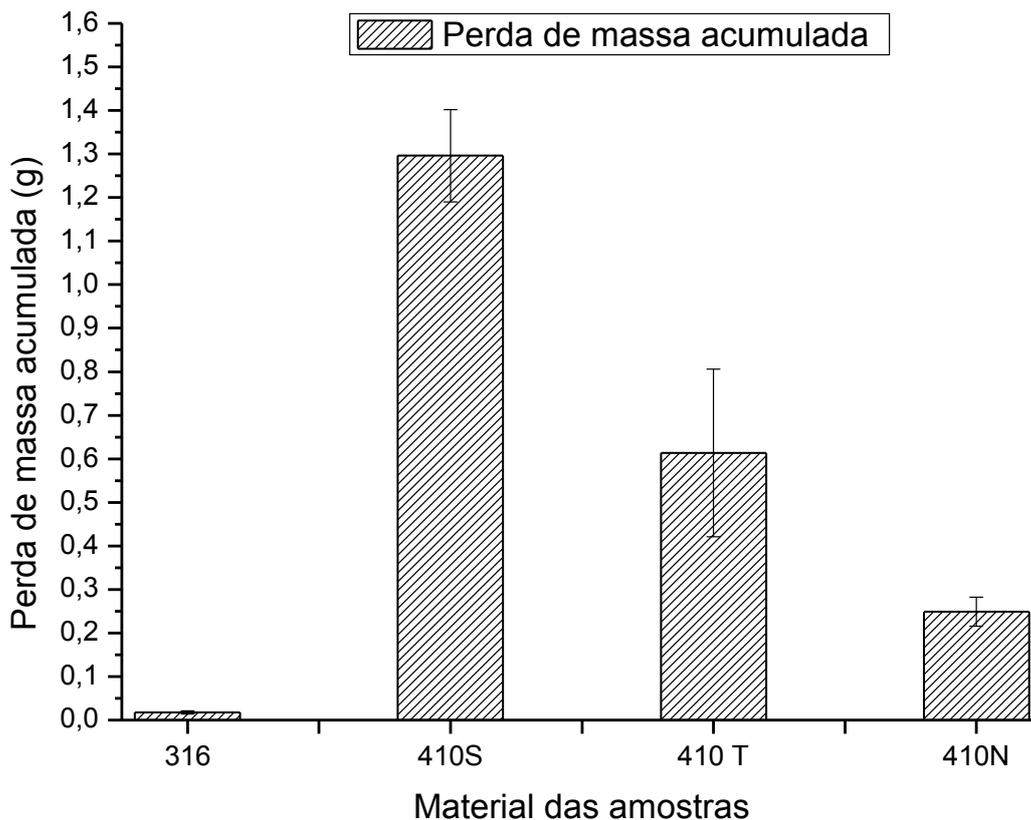


Figura 5.26 – Perda de massa após 120 dias de imersão das amostras dos aços AISI 316, AISI 410S, AISI 410T e AISI 410N.

O aço AISI 410S apresentou maior perda de massa por corrosão de acordo com a Figura 5.26, essa liga inoxidável possui microestrutura formada por fases distintas e diversas também na série galvânica, não é indicado para o uso em válvulas que trabalham em meios contendo altas taxas de espécies corrosivas, como é caso da água de injeção do campo de petróleo de Carmópolis.

A maior resistência à corrosão do AISI 410N em comparação ao AISI 410S é atribuída à formação da camada de nitretos sobre a superfície do AISI 410S. Esse resultado também foi encontrado nas pesquisas realizadas por GARZÓN e TSCHIPTSCHIN [19] e MESA, TORO e TSCHIPTSCHIN [41] que determinaram que a nitretação permite o aumento da resistência à corrosão em virtude da difusão do nitrogênio na microestrutura martensítica dos aços inoxidáveis.

A Tabela 5.6 apresenta as taxas de corrosão obtidas nos ensaios de corrosão por imersão e eletroquímicos. As taxas de corrosão por imersão foram calculadas de acordo com as equações 3.4 e 3.5 vistas na revisão. Já as taxas de corrosão pelos testes eletroquímicos foram obtidas a partir da equação 3.6.

Tabela 5.6 – Resultados da taxa de corrosão média por perda de massa e eletroquímico com seu respectivo desvio padrão das amostras.

Materiais	Taxa de corrosão por imersão (mm/ ano)	Desvio padrão	Taxa de corrosão (g/ m ² dia)	Taxa de corrosão Eletroquímico (mm/ ano)	Desvio padrão	Valor de p entre as técnicas de corrosão
316	0,003	0,0001	5,094	0,0023	0,0009	0,2728
410S	0,235	0,0586	2,411	0,1401	0,0384	0,013
410T	0,111	0,0031	0,098	0,1108	0,0152	0,2474
410N	0,045	0,0042	0,067	0,0398	0,0020	0,6509

A taxa de corrosão obtida para o aço AISI 410S nas diferentes técnicas de corrosão pode ser classificada conforme a norma NACE RP 0775 [85] como corrosividade alta, pois seus valores encontrados das taxas de corrosão nas diferentes técnicas estão na faixa de 0,13 a 0,25 mm/ ano. A Tabela 5.4 indica que o valor da taxa de corrosão do aço AISI 316 nas duas técnicas oscilou entre 0,0023 e 0,0030 mm/ ano que pode ser classificada como corrosividade baixa a moderada. Já o AISI 410N e AISI 410T que obtiveram taxas variando entre 0,0398 e 0,1110 mm/ano, ambos podem ser classificadas como nível de corrosão moderada. Dessa forma o aço AISI 316 apresenta a melhor resistência à corrosão em ambos os testes – imersão e eletroquímico.

A Tabela 5.6 mostra também a comparação da análise estatística através do valor de p encontrado entre os cálculos das taxas de corrosão nas diferentes técnicas e correlacionando com cada tipo de material da pesquisa. Resultados revelaram que não há diferenças significativas entre os valores das taxas de corrosão encontradas nas diferentes técnicas de análise de corrosão para os aços AISI 316, 410T e 410N nesta pesquisa, pois foram obtidos valores de $p > 0,05$, o que implica em determinar que os resultados da taxa de corrosão entre as amostras desses materiais são equivalentes nas duas técnicas aplicadas.

Os cálculos dos valores de p na comparação entre os grupos de materiais conforme a técnica de corrosão aplicada nesta pesquisa podem ser visualizados na Tabela 5.7. Os dados foram comparados estatisticamente a partir dos valores das taxas de corrosão entre os pares de materiais, em que ambos apresentaram valores de p abaixo de 0,05, o que indica que os seus resultados das taxas de corrosão das amostras entre os

pares de materiais nas diferentes condições possuem diferenças significativas, com excessão para os aços AISI 410S e 410T no ensaio eletroquímico que obteve valor de p maior que 0,05, o que implica que não existem diferenças entre os valores das taxas de corrosão obtidas por essa técnica, mesmo mantendo a tendência da maior resistência à corrosão do AISI 410T do que o AISI 410S, como foi visto na tabela 5.6 anteriormente.

Tabela 5.7 – Análises dos valores de P calculados a partir dos resultados das taxas de corrosão por imersão e eletroquímica dos aços AISI 316 e 410 nas diferentes condições.

Material	Corrosão por imersão	Corrosão eletroquímica
	p	p
316	0,00067	0,00046
410S		
410T	0,0000073	0,000034
410N		
410N	0,0000168	0,000275
316		
410T	0,0066	0,5
410S		

As taxas de corrosão obtidas nas duas técnicas do AISI 316 e 410S possibilitaram informar que seus valores estatisticamente possuem diferenças significativas com $p < 0,05$, apesar dos resultados da taxa de corrosão por imersão serem superiores aos obtidos pelos eletroquímicos. Esse maior valor deve estar atribuído principalmente ao fato da solução que foi preparada em laboratório não levar em consideração outros parâmetros (agentes corrosivos) presentes na água de injeção que foi usada nos testes de imersão. Pela Tabela 5.7 é possível afirmar estatisticamente que o aço 410N tem maior resistência à corrosão do que o AISI 410T, pois possuem valores de $p < 0,05$.

Os resultados da taxa de corrosão, obtidos pela perda de massa e eletroquímico confirmaram que os testes foram eficientes para avaliar o comportamento corrosivo das ligas em meio à água de injeção, a final de contas os resultados apontaram na mesma tendência independente da técnica que foi aplicada.

JABALERA et al. [92], estudaram a influência da corrosão do aço AISI 410 de baixa dureza (239 HV) em água aerada contendo uma demanda bioquímica de oxigênio de 776 ppm e pH 8, que é um meio básico, mais brando que o utilizado no presente estudo. Eles determinaram que a taxa de corrosão foi de 0,002 mm/ano contra 0,237

mm/ano do nosso estudo. Como em nosso caso o meio é mais severo, isto foi determinante para a maior taxa de corrosão do AISI 410. Em compensação, SPIRANDELI, FERNANDES e CASTELLETTI [93] estudaram a resistência à corrosão do aço inox AISI 316L (o símbolo L indica baixo teor de carbono) em meio contendo 10% de ácido clorídrico e exposto por um período de 200 horas. Eles encontraram valores da taxa de corrosão em torno de 24 g/m²dia, o que é bem maior do que 0,067 g/m²dia que foi encontrado em nossa pesquisa. Isto revela que o nível de agressividade do meio utilizado por eles está numa escala superior aos praticados neste estudo.

OCHOA [79] estudando a influência do efeito da corrosão eletroquímica de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento com 3,5% de NaCl em água, encontrou para os aços AISI 410 (dureza de 440 HV), AISI 410N (nitretado) e AISI 304, taxas de corrosão por perda de massa respectivamente de 8,37, 1,24 e 0,24 g/m²dia. O AISI 304, que possui composição química e microestrutura semelhante ao aço AISI 316, apresentou taxa de corrosão de 0,24 g/m²dia, que é superior ao valor encontrado no AISI 316 em nosso estudo, que foi de 0,067 g/m²dia. Este comportamento da maior taxa de corrosão se repetiu para o AISI 410N que o autor obteve 1,24 contra 0,098 g/m²dia em nosso estudo. Já a liga AISI 410 temperado e revenido com dureza equivalente a liga do nosso estudo apresentou taxa de corrosão de 8,37 g/m²dia, que é superior a 2,411g/m²dia obtida em nosso estudo, de acordo com a Tabela 5.4. Isto revela que o meio utilizado pelo autor apresenta características mais agressivas do que a água de injeção que foi utilizada nesta pesquisa.

SILVA, JÚNIOR e EUFRÁZIO [94] estudou a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis por imersão em meio contendo petróleo. A taxa de corrosão obtida para o aço AISI 316 foi de 0,18 mm/ano, que é inferior à do aço inoxidável AISI 410, que foi de 0,24 mm/ano. Esses resultados reforçam a tendência do comportamento corrosivo dessas ligas em comparação com os resultados obtidos nesta pesquisa, o que justifica que o aço AISI 316 tem maior resistência do que o AISI 410, apesar da mudança da agressividade do meio.

Os resultados dos danos causados nas amostras de campo, na hipótese de que a corrosão é o mecanismo de dano predominante, são justificados pelos ensaios de corrosão em laboratório, que indicaram que o AISI 410S apresenta significativa maior taxa de corrosão no meio em estudo. Com efeito, não é justificável o uso do aço inoxidável AISI 410 sem tratamento de têmpera e revenimento, uma vez que se perde tanto o benefício de acréscimo de dureza – resistência mecânica em geral – quanto,

como pode ser apanhado dos nossos resultados de resistência à corrosão. É por esse motivo que não é prática comum em engenharia o uso do aço AISI 410 sem o adequado tratamento térmico para produzir microestrutura de martensita revenida. Os resultados mostram que a liga AISI 316 apresenta maior desempenho do que a liga AISI 410 em qualquer das condições de tratamento usadas. Portanto, não se justifica o uso da liga AISI 410, independentemente da rota de fabricação, para a fabricação das válvulas a serem aplicadas nos poços que utilizam água de injeção com as características encontradas na nossa pesquisa, em especial se o mecanismo predominante for corrosão.

5.8 – Ensaio de erosão

Os resultados dos ensaios de erosão são mostrados na Tabela 5.8 e na Figura 5.27. A média e desvio padrão da taxa de erosão dos aços inoxidáveis AISI 316 e 410 nas diferentes condições testadas indicaram que quase todas as amostras sofreram diferenças significativas quanto ao desgaste erosivo.

Tabela 5.8 - Taxa média de erosão com os valores estatísticos de p comparando os resultados obtidos dos ensaios para amostras do AISI 316 e 410 nas diferentes condições.

Material	Taxa média de erosão	p
316	$6,25 \times 10^{-06}$	0,7
410S	$5,92 \times 10^{-06}$	
410T	$2,96 \times 10^{-06}$	0,0006
410N	$8,94 \times 10^{-06}$	
410N	$8,94 \times 10^{-06}$	0,0011
316	$6,25 \times 10^{-06}$	
410T	$2,96 \times 10^{-06}$	0,012
410S	$5,92 \times 10^{-06}$	

A Tabela 5.8 mostra que o valor de p para os aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 410S com valor de $(p < 0,05)$, a análise de variância apontou que as taxas de erosão obtidas no grupo dos aços inoxidáveis AISI 316 e 410S não há diferenças significativas a ponto de diferenciar qual o aço que sofreu mais ou menos danos pelo mecanismo de

erosão. Esses resultados de taxas de erosão muito próximas desses aços inoxidáveis AISI 316 e 410S estão relacionados às propriedades de dureza, tendo em vista que possuem durezas, respectivamente, 234 e 236 HV. Como ora, se os testes de campo identificaram que o dano no aço inoxidável AISI 316 é predominantemente por corrosão localizada e se este possui menor resistência à erosão se comparado ao AISI 410S, então isto confirma que os danos severos vistos nas válvulas de aço AISI 410S são também predominantemente por corrosão.

De acordo com a Figura 5.27 o aço AISI 410T obteve taxa de erosão menor que os demais, em torno de 50% a menos do que o AISI 316 e AISI 410S. Esse resultado é explicado pelo fato do AISI 410T possuir dureza maior do que o AISI 410S, ou seja, 236 HV contra 395 HV. A dureza de superfície é propriedade fundamental para se avaliar a resistência a erosão de ligas dos aços inoxidáveis [55]. Nesse caso em particular prevaleceu a relação da microdureza para diferenciar a resistência aos danos por erosão nas diferentes condições das amostras ensaiadas na pesquisa. Desta maneira o aço AISI 410T tratado termicamente pode ser uma boa alternativa para melhorar a resistência ao desgaste dos componentes de válvula quando o mecanismo de desgaste dominante for a erosão e a corrosão.

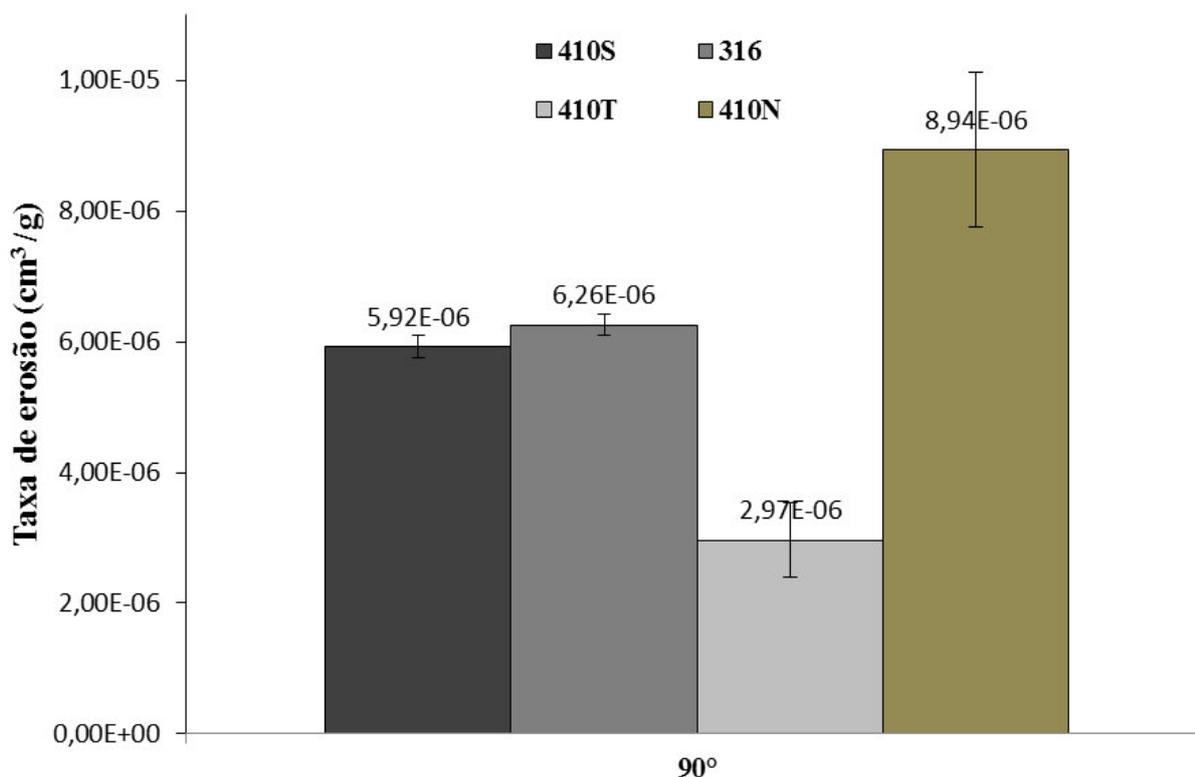


Figura 5.27 – Taxa de erosão do AISI 316 e 410 nas diferentes condições de tratamento. Velocidade de partículas de 48 m/s e ângulo de impacto de 90°, utilizando erodentes angulares de alumina eletrofundida com 376 microns.

O aço AISI 410N, que apresenta dureza de superfície maior, apresentou maior taxa de erosão (Figura 5.27). Esse resultado deve-se ao comportamento frágil da camada compósita de nitretos formada sobre a superfície e pela ação das partículas de erosão a 90°, que produzem maior taxa de erosão em materiais frágeis [55]. Isto provoca o destacamento de partículas de material da camada e contribui para o aumento da taxa de erosão do AISI 410 nitretado. Estudos de HUTCHINGS [55] evidenciaram que materiais frágeis tendem a sofrer maiores taxas de erosão em ângulo de impacto de 90° quando se utiliza erodente de alumina eletrofundida, como foi o caso utilizado na nossa pesquisa.

CAMACHO, CHÁVEZ e MÉNDEZ [58] estudaram o comportamento erosivo dos aços inoxidáveis AISI 420 (dureza de 220 HV), AISI 316 (dureza de 160 HV) e AISI 304. Para isso desenvolveram um aparato que utilizou partículas abrasivas erodentes de carbeto de silício e velocidade de impacto de 24 m/s. Resultado obtido da taxa de erosão para ângulo de incidência de 90° do aço AISI 316 foi de $4,9 \times 10^{-04}$, enquanto neste trabalho o desgaste erosivo encontrado foi da ordem de $6,26 \times 10^{-06}$ visto na Figura 5.27. Essa diferença pode estar relacionada a fatores, tais como: dureza da partícula erodente, menor velocidade de impacto, tempo de exposição das amostras e tamanho das partículas. A experiência do autor revelou também que o aço martensítico AISI 420, que tem propriedades similares às do AISI 410, tem maior resistência aos danos erosivos do que a liga austenítica AISI 316. Esse comportamento não foi observado nesta pesquisa, pois o resultado estatístico entre as taxas de erosão das ligas AISI 316 e 410S mostrou que não existem diferenças significativas quanto aos desgastes erosivos em ambas as ligas, portanto não se pode afirmar que a taxa do AISI 410S é maior do que a do aço AISI 316.

O comportamento erosivo para os aços AISI 316 e AISI 410 também foi estudado por SINGH, TIWARI e SUNDARARAJAN [64] que também utilizaram ângulo de impacto de 90°, mas usando partículas abrasivas de carbeto de silício. No seu estudo a taxa de erosão dos aços inoxidáveis AISI 304, AISI 316 (dureza de 160 HV) e AISI 410 (dureza 360 HV) foram semelhantes às de nossa pesquisa. Resultados apontaram que a taxa de erosão do AISI 410 foi menor em torno de 12 a 15% em comparação ao AISI 304 e 316, o que confirma a melhor resistência do AISI 410S aos danos ocasionados pela erosão.

Os resultados dos ensaios de campo apontam que as válvulas fabricadas a partir do aço AISI 410 apresentam danos generalizados e baixo desempenho, ao contrário as

válvulas fabricadas a partir do aço AISI 316 obtiveram desempenho melhor e com características de danos localizados. Fica evidente que o mecanismo de erosão não é o mecanismo predominante para ocasionar os danos nas válvulas aplicadas nos poços injetores do campo de Carmópolis, pelo menos ao longo do período estudado e nas condições estudadas.

Alterações na composição da água podem provocar alterações nos resultados de acompanhamento. As conclusões observadas no estudo devem ser feitas levando em conta o curto prazo dos acompanhamentos, ou seja, não podemos dizer que o uso de um material mais resistente à corrosão na água que foi usada resistirá à erosão em longo prazo.

Alguns pontos devem ser apresentados para finalizar as discussões da presente dissertação. Não foram considerados outros fatores como pressão e fluxo nos ensaios de corrosão. A pressão é fator importante, pois é sabido que o aumento de pressão ou temperatura aumenta a taxa de corrosão. No entanto, uma vez que os estudos tiveram caráter comparativo, podemos esperar que a tendência seja a mesma para pressões maiores, ou seja, o aço AISI 316 resistirá mais do que o AISI 410, independentemente da rota de fabricação deste último. Os testes de corrosão foram feitos sem aeração, justamente para amplificar o efeito da estagnação como visto em campo, apesar de que a aeração pode produzir resultados de taxa de corrosão distintos dos vistos no presente estudo. Mais uma vez, porém, a tendência deve ser a mesma para as ligas estudadas.

6 – CONCLUSÕES

Nesta dissertação, o objetivo de se estudar os mecanismos predominantes de danos nos materiais AISI 316 e 410 nas diferentes condições foram alcançados através da análise e comparação dos resultados do acompanhamento de campo e de laboratório, em que permitiram inferir as seguintes conclusões:

- O dano predominante que ocorre nas válvulas de injeção de água nos poços de Carmópolis é predominantemente por corrosão, atribuído principalmente pelas características morfológicas da superfície das amostras de campo e pelo comportamento corrosivo e erosivo observados em laboratório.

As válvulas de aço inoxidável AISI 410 duram dois meses em média, enquanto as válvulas de AISI 316, no universo de 100% das amostras instaladas, aproximadamente 30% podem vir a falhar no período de até cinco meses.

O uso de aço inoxidável AISI 410 sem adequado tratamento térmico para microestrutura de martensita revenida não é recomendado para o uso na indústria quando predominar os mecanismos de corrosão e erosão.

As válvulas de AISI 410 sofrem severo dano generalizado em diversos componentes, com destaque para os que recebem a frente de água e para elementos internos como pistão.

As válvulas de AISI 316 apresentam corrosão por pites em sua superfície e severa corrosão localizada em regiões de estagnação do fluido, o que provoca aeração diferencial.

As amostras do aço inoxidável AISI 410T tratado termicamente apresentaram maior resistência ao desgaste por erosão quando comparados com as demais amostras estudadas.

Os teores dos íons cloreto e da salinidade são os parâmetros dominantes para ocasionar os danos corrosivos nos aços inoxidáveis AISI 316 e 410 nas diferentes condições.

Os resultados indicam que o AISI 410 tem baixa resistência à corrosão em relação ao aço AISI 316 para aplicação no fluido da pesquisa, pois foi observada uma perda de massa acentuada nos ensaios em laboratório e dano severo no teste de campo com as amostras desses materiais.

O dano predominante nas amostras estudadas é por corrosão de acordo com o comportamento das amostras estudadas nesta pesquisa.

O aço inoxidável austenítico AISI 316 é o que resiste mais a corrosão nas condições da água de injeção utilizada no campo de petróleo de Carmópolis em Sergipe.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos de alternativas de ligas para reduzir os danos por pites e corrosão localizada das válvulas são recomendados, a fim de aumentar o tempo de sobrevivência das válvulas nos campos de Carmópolis, uma vez que mesmo as válvulas de aço AISI 316 apresentam baixo desempenho.

Estudos de alternativas geométricas para a região de montagem das válvulas ao mandril poderiam ser feitos, a fim de reduzir a possibilidade de danos por estagnação do fluido. Uma alternativa muito simples seria a introdução de furos oblíquos na base do chanfro do mandril, logo acima da primeira gaxeta (ver Figura 7.1), para que a água possa escoar sob pressão reduzindo a possibilidade de estagnação.

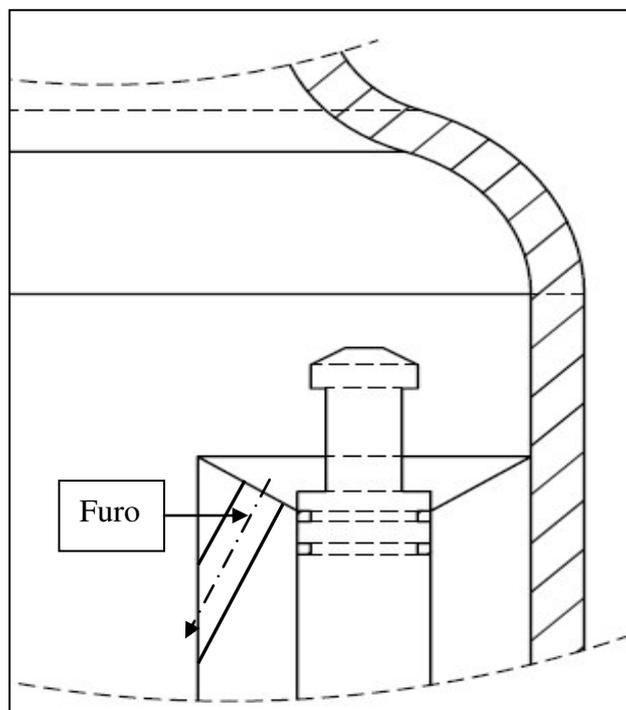


Figura 7.1 – Esquema ilustrativo de sugestão de melhoria para evitar danos por estagnação da água de injeção.

Seriam interessantes estudos através de testes de corrosão por potencial eletroquímico em meio simulado do eletrólito que ocorre em campo (pressão, temperatura, etc.), a fim de obter resultados rápidos da taxa de corrosão de diferentes ligas alternativas.

O aprimoramento de projeto através da seleção de outras ligas mais resistentes é um caminho indicado para especificação para as válvulas que ficam imersas na água de injeção do campo de Carmópolis.

É importante realizar estudo do comportamento em desgaste do aço inoxidável AISI 316 na condição aerada em meio ao fluido empregado nesta pesquisa, com intuito de avaliar a influência do oxigênio no ambiente em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HORSE, A., **Oil Politics**. 1 ed. Londres, Routledge Internacional, 2012.
- [2] NASCIMENTO, C.A., MORO, L. F. L., “Petróleo: Energia do Presente, Matéria Prima do Futuro”, **Revista USP**, Vol. 89, São Paulo, Maio, 2011.
- [3] WANG, J., DONG, M., ASGHARI, K., “Effect of Oil Viscosity on Heavy-Oil/Water Relative Permeability Curves”. In: **International Symposium of the Society of Core Analysts**, pp. 1-12, Austin, Texas, USA, 18-21 September, 2011.
- [4] SOHRABI, M. S., KECHUT, N. I., RIAZI, M., JAMIOLAHMADY, M., IRELAND, S., ROBESON, G., “Coreflooding Studies to Investigate the potential of Carbonated Water injection as Strategy for Improved Oil Recovery and CO₂ Storage”. In: **Symposium of the Society of Core Analysts**, v. 91, pp. 27-30, Aberdeen, Scotland, August, 2012.
- [5] ALIZADECH, A. H., KHISHVAND, M., IOANNIDIS, M.A., PIRI, M., “Multi-scale Experimental Study of Carbonated Water-injection: An Effective Process for Mobilization and Recovery of Trapped Oil”, **Fuel**, Vol. 132, pp. 219-235, September, 2014.
- [6] HE, L., XIAOHAU, P., KAI, L., FUCHAO, S., LICHEN, Z., QUINHAI, Y., “Current Status and Trend of Separated Layer Water Flooding in China”, **Petroleum Exploration and Development**, Vol. 40, pp. 733-737, China, 2013.
- [7] CIVAL, F., “Reservoir Formation Damage”. Elsevier, 3th, September, 2015.
- [8] GANAT, T.A., HRAIRI, M., FARJ, M., HAWLADER, M. N. A., “Development of a Novel Method to Estimate Fluid Flow rate in Oil Wells Using Electrical Submersible Pump”, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Vol. 135, pp. 466-475, November, 2015.
- [9] <https://www.google.com.br/maps/place/Carmópolis,+SE/@-10.6453028>, Acesso em 08/2016.
- [10] <https://www.weatherford.com/weatherford/groups/web/documents/weatherfordcorp/WFT113083.pdf>. Acesso em 06/2014.
- [11] MUKHTYAR, V. A., SHASTRI, Y., GUDI, R. D., “Improved Stable, Optimal Production in Gas Lift Wells: Exploiting Additional Degrees of Freedom”. In: **International Symposium on Dynamics and Control of Process Systems**, vol. 43, n. 32, pp. 421-426, Mumbai, India, October, 2013.

- [12] http://www.tassaroli.com.ar/po/petroleo/petroleo_valvulas.pdf. Acesso em 07/2014.
- [13] OBADELE, A. B., ANDREWS, A., SHONGWE, M. B., OLUBAMBI, P. A., “Tribocorrosion Behaviours of AISI 310 and AISI 316 Austenitic Stainless Steels in 3.5% NaCl Solution”, **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, pp. 239-246, March, 2016.
- [14] SILVA, C. C., FARIAS, P. J., SANTANA, B. H., “Evaluation of AISI 316L stainless steel welded plates in heavy petroleum environment”, **Materials & Design**, Vol. 30, n. 5, pp. 1581-1587, May, 2009.
- [15] MARIANO, N. A., PIRES, A. C., MUROLO, J. P., KURI, S. E., “Avaliação da Resistência à Corrosão em aço Inoxidável Martensítico do Tipo Cr-Ni em Meio Marinho Sintético Simulando Atividades em Águas profundas”, **Revista Escola de Minas - Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 1, pp. 135-139, Ouro Preto, Março 2006.
- [16] LI, C.X., BELL, T., “Corrosion in Properties of Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3,5% NaCl and HCl Aqueous Solutions”, **Corrosion Science**, vol. 48, n. 3, pp. 2036-2049, May 2006.
- [17] FINNIE, I., “Some reflections on the past and future of erosion”, **Wear**, vol. 186, n. 1, pp. 1-10, July 1995.
- [18] LOPEZ, D., FALLEIROS, A., TSCHIPTSCHIN, N., “Corrosion – erosion behavior of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels”, **Wear**, v. 263, n. 1-6, pp. 347 – 354, Sep. 2007.
- [19] GARZON, C. M., TSCHIPTSCHIN, A. P., “New high temperature gas nitriding cycle that enhances the wear resistance of duplex stainless steels”, **Journal of Materials Science**, vol. 39, pp. 7101 – 7105, Jun. 2004.
- [20] KRAUSS, G., **Steels - Processing structure and performance**. 5 ed. Ohio, EUA, ASM International, 1997.
- [21] ROBERGE, P. R., **Handbook of Corrosion Engineering**. 2 ed. New York, McGraw-Hill, 1999.
- [22] SILVA, C. C., FARIAS, J. P., SANTANA, H. P., “Evaluation of AISI 316 Stainless Steel Weld Plates in Heavy Petroleum Environments”, **Materials & Designs**, Vol. 30, n. 5, pp. 1581-1587, May, 2009.
- [23] LO, K. H., SHEK, C.H., LAI, J. K. L., “Recent Developments in Stainless Steels”, **Materials Science and Engineering**, v. 65, n. 4 – 6, pp. 39-104, May, 2009.

- [24] COLOMBIER, L., HOCHMANN, J., **Stainless and Heat Resisting Steel**, 2 ed., França, Edward Arnold Ltda, 1967.
- [25] LULA, R.A., **Stainless Steel**. 1 ed. New-York, American Society for Metals, 1986.
- [26] MARIANO, N. A., MUROLO, J.P., " Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência à corrosão da liga 12Cr1,8Ni0,1C". **Revista Matéria**, v.11 n. 2, pp. 138 - 145, Rio de Janeiro, 2006.
- [27] SEDRICKS, A. J., "**Corrosion of Stainless Steels**", 2 ed. New York, Interscience Publication, 1996.
- [28] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5601: **Aços inoxidáveis - Classificação por composição química**, 2011.
- [29] LESLIE, W. C., **The Physical Metallurgy of Steels**, 1 ed. New York, McGraw-Hill, 1981.
- [30] DAVIS, J. R., **Stainless Steel - ASM Special Handbook**. 2ed. Ohio, EUA, ASM International, 1996.
- [31] ANDRÉS, C. G. C., CARUANA, G., ALVAREZ, L. F., "Control of $M_{23}C_6$ in 0,45C-13Cr Martensitic Stainless Steel by Means of Three Representative Heat Treatment Parameters", **Materials Science and Engineering**, Vol. 241, n° 1-2, pp. 211-215, Jan. 1998.
- [22] IWABUCHI, Y., "Intergranular Failure Along Prior Austenite Grain Boundary of Type CANM Stainless Cast Steel". **Materials Challenges and Renewable Energy**, v. 224, pp. 1-12, Feb. 2010.
- [33] CHAKRABORTY, G., DAS, C.R., ALBERT, S, K., BHADURI, A. K., PAUL, V. T., PANNERERSELVAN, G., DASGUPTA, A., "Study on tempering behaviour of AISI 410 stainless steel", **Materials Characterization**, vol. 10, pp. 81–87, Feb. 2015.
- [34] UHLIG, H. H., REVIEW, R. W., **Corrosion and corrosion control**, 3 ed. New York, Willey, 1985.
- [35] GUILHERME, H. L., ROVERE, C. A. D., KURI, S. E., OLIVEIRA, M. F., "Resistência à corrosão de Juntas Dissimilar Soldada pelo Processo TIG Composta pelos Aços Inoxidáveis AISI 316 e AISI 444", **Soldagem e inspeção**, v. 19, n. 1, pp.-42-50, São Paulo, Jan-Mar, 2014.
- [36] EDENHOFER, B., JORITZ, D., RINK, M., "Carbuzing of steels". In: Eric J. Mittemeijer and Marcel A. J. Somers (eds), **Thermochemical Surface Engineering of Steels**, 1ed., Chapet 13, New York, USA, Woodhead publishing, 2015.

- [37] CHIAVERINI, V., “**Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**”, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7 ed. São Paulo, 1996.
- [38] BINCLETO, A.V.L., NASCENTE, P. A. P., ”Modificação e caracterização da superfície do aço inoxidável martensítico AISI 410”. In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, pp. 6088 – 6095, São Paulo, Brasil, 21 a 25 de novembro de 2010,
- [39] GAVRILJUK, V.G., BERNS, H., **High Nitrogen Steels : Structure, Properties, Manufacture, Applications**. 1ed, Berlin, Springer-Verlag, 1999.
- [40] OSPINA, C. M. G., TSCHIPTSCHIN, A. P., LIMA, N. B., “Revenimento de aços martensíticos 12% Cr nitretados em alta temperatura”, In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, vol. 14, pp. 2801-2812, São Paulo, Dezembro, 2000.
- [41] MESA, D.H., TORO, A., TSCHIPTSCHIN, A.P., “The Effect of Testing Temperature on Corrosion-Erosion Resistance of Martensitic Stainless Steels”, **Wear**, v. 255, n. 1-6, pp. 139-145, agosto-setembro, 2003.
- [42] MALISKA, A.M., KLEIN, A. N., SOUZA, A. R., “Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si”, **Surface and Coating Technology**, v. 70, n. 2 – 3, pp. 175-179, Jan, 1995.
- [43] PYE, D., **ASM American Society for Metals – Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**, 1 ed., Ohio, USA, ASM internacional, Dez, 2003.
- [44] TOTTEN, G.E., HOWERS, M.A.H., **Steel Heat Treatment Handbook**, 2 ed., New York, Marcel Dekker, 1997.
- [45] RANALLI, G. A., PALLONE, A. S. N., PEREIRA, V. F., OLIVEIRA, R. G., MARIANO, N. A., “Efeitos da Nitretação por Plasma com Pós-oxidação e por Banho de Sal na Resistência à Corrosão de um Aço Ferramenta”, **Revista Matéria**, v. 14, n. 2, pp. 814 – 823, julho, 2009.
- [46] SPEIDEL, M.O., “Properties and Applications of High Nitrogen Steels”. In: **Proceeding of the 1º International Conference on High Nitrogen**, V. 4, pp. 92 – 96, London, 1989.
- [47] ESPITIA, L.A., VARELA, L., PINEDO, C.E., “Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel”, **Wear**, vol. 301, pp. 449-456, April-May, 2013.

- [48] PINEDO, C. E., MONTEIRO, W.A, “Tratamento térmico e de nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico”, **Metarurgia e Materiais e Minerais**, vol. 8, n. 2, pp. 86-90, Abril, 2011.
- [49] ZUN GAHR, K. H., **Microstructure and wear of materials**. New York, ed.1, Elsevier, 1987.
- [50] P. BERGMANN, C. P., VICENZI, J., **Protection against Erosive Wear using Thermal Sprayed Cermet: A Review**. New York, Springer, 2011.
- [51] BERTHIER, Y., “Experimental Evidence For Friction And Wear Modeling”. **Wear**, V. 139, n. 1, pp. 77 – 92, July 1990.
- [52] KLEIS, I.; KULU, P. **Solid Particle Erosion**. Ed. 1. Londres, Springer, 2008.
- [53] MISRA, I., FINNIE, I., “On the size effect in abrasive and erosive wear. University of California, Berkely”, **Wear**, v.65, n. 3, pp. 359 – 373, California, 1981.
- [54] ANAND, K., HOVIS, S.K., CONRAD, H., SCATTERGOOD, R. O., “Flux effect in solid particle erosion”, **Wear**, V. 118, pp. 243 -249, April, 1987.
- [55] HUTCHINGS, I.M., “Mechanical and metallurgical aspects of the erosion of metals”, **Wear**, pp. 393 – 427, 1979.
- [56] AMINULI, S. M., FARHAT, Z. T., “Effect of Impact Angle and Velocity on Erosion of APIX42 Pipeline Steel Under Hight Abrasive Feed Rate”, **Wear**, V. 311, n. 1-2, pp. 180-190, March, 2014.
- [57] SUNDARAJAN, G., ROY, M., “Solid particle erosion behavior of metallic materials at room and elevated temperatures”, **Tribology International**, v. 30, n. 5, pp. 339-359, May, 1997.
- [58] CAMACHO, L.R.J., CHÁVEZ, M.A., MÉNDEZ, M.V.J., “Solid particle erosion of AISI 304, 316 and 420 stainless steels”, **Wear**, vol. 301, n. 1-2, pp. 398–405, April-May. 2013.
- [59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM G76 – 02: **Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets**, 1996.
- [60] STACHOWICH, G. W, BATCHELOR, A.W., **Engineering Tribology**. 3 ed., Amsterdam, Elsevier, 2004.
- [61] BHUSHAN, B., **Principles And Applications Of Tribology**. 2 ed. Ohio, Wiley-Interscience, 2013.

- [62] DIVAKAR. M., AGARWAL, V. K., SINGH. S. N., “Effect of the materials surface hardness on the erosion of AISI 316”, **Wear**, v. 259, n. 1-6, pp. 110 – 117, Aug. 2005.
- [63] YAO, J., ZHOU, F., ZHAO, Y., YIN, H., LI, N., “Experimental Investigation of erosion of stainless steel by two-phase jet impingement”, **Procedia Engineering**, v. 102, pp. 1083 – 1091, April, 2015.
- [64] SINGH, T., S.N. TIWARI, G. SUNDARARAJAN, “Room Temperature Erosion Behaviour of 304, 316 and 410 Stainless Steels”, **Wear**, v. 145, n. 1, pp. 77-100, April, 1991.
- [65] AHMAD, Z., **Principle of Corrosion Control**. 1 ed. San Francisco, USA, Elsevier, 2006.
- [66] SPEIGHT, G. J., **Handbook of Offshore Oil and Gas Operations**. 1 ed. Waltham, USA, Elsevier, 2015.
- [67] MARTINS, J. I. F. P. A., “Corrosão: a outra perspectiva de abordagem”, **Revista Corrosão e Proteção de Materiais**, V. 31, n. 60 -64, Jul – dez, 2012.
- [68] VAFAEIAN, S., FATTAH, A., “Effect of Solution pH on the Electrochemical Behavior of AISI 304 Austenitic and AISI 430 Ferritic Stainless Steels in Concentrated Acidic Media”, **Egyptian Journal of Petroleum**, V. 24, n. 3, pp. 333 – 341, July, 2015.
- [69] ATASHIN, S., M. PAKSHIR, YAZDANI, A., “Synergistic Investigation into the marine Parameters Effect on the Corrosion Rate of AISI 316 Stainless Steel”, **Materials & Designs**, V. 32, n. 3, pp. 1315 – 1324, March, 2011.
- [70] CUI, Y., LIU, S., SMITH, K., HU, H., TANG, F., LI, Y., YU, K., “Stainless Steel Corrosion Scale Formed in Reclaimed Water: Characteristics, model, for scale growth and metal element release”, **Journal of Environmental Sciences**, Available online 5 April 2016.
- [71] FONTANA, M. G., GREENE, N. D., **Corrosion Engineering**. 2 ed., New York, McGraw-Hill Book Company, 1978.
- [72] JONES, D., **Principles and prevention of Corrosion**, 2 ed. New York, Macmillian Publishing company, 1992.
- [73] CAINES, S., KHAN, F., SHIROK, J., “Analysis of Pitting Corrosion on Steel Insulation in Marine Environments, **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 26, n. 8, pp. 1466 – 1483, Nov. 2013.
- [74] SANDVIK STEEL, **Corrosion Handbook Stainless steels**, 2 ed. Sandviken, Suécia, Sandvikens Tryckeri, 1999.

- [75] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM G31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.
- [76] MANSFELD, F., “Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves”, **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, pp. 3178-3186, December, 2005.
- [77] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM G 102: **Calculation of Corrosion Rates and Related Information Electrochemical Measurements**, 1989.
- [78] BATCHELOR, A.W., STACHOWIAK, G., **Engineering Tribology**, 2 ed. Burlington, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [79] OCHOA, D. M. L., **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento**. Tese de D.Sc., PPEMM/ USP, São Paulo, Brasil, 2007.
- [80] TORO, A., TANAKA, D. K., TSCHIPTSCHIN, A. P., “Corrosion-erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater-quartz slurry”, **Wear**, v. 251, n. 1-12, pp. 1257-1264, October, 2001.
- [81] MENG, H., HU, X., NEVILLE, A., “A systematic erosion–corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design”, **Wear**, v. 263, n. 1-6, pp. 355-362, September, 2007.
- [82] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR 188/5: **05: Ensaio de Dureza Vickers - Materiais Metálicos**, 1999.
- [83] PETROBRAS, N-1451: **Água e Fluido aquoso – Determinação da alcalinidade. Rev. C**, 2006.
- [84] ASM HANDBOOK, **Heat Treating**, ASM International, vol. 4, New York, USA, 1991.
- [85] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS STANDARD RP 0775: **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**, 2005.
- [86] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM G5: **Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**, 2014.
- [87] SOUZA, E. D., “**Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação de água produzida de poços petrolíferos**”. Dissertação M.Sc., P²CEM/ UFS, São Cristóvão, Sergipe, Brasil, 2010.

- [88] SEGUI, P. N., **Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo**. Dissertação de M.Sc., UFES, Vitória, Espírito Santo, Brasil, 2009.
- [89] SCHLUTER, H. E. P., **Caracterização e amostragem da água produzida do campo de Fazenda Belém, Bacia Potiguar, em níveis de potabilidade**. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- [90] GRUYTER, J. D., MERTENS, S. F. L., **“Corrosion due to differential aeration reconsidered”**. Vol. 506, pp. 61-63, Jun, 2009.
- [91] CÁCERES, L., VARGAS, T., HERRERA, L., “Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions”, **Corrosion science**, v. 51, n. 5, pp. 971-978, May, 2009.
- [92] JABALEIRA, R. S., CAMPO, E. A. D., NAVA, J. G. C., TAMAYO, J. M. M., VILLAFANE, A. M., “Corrosion Behaviour of 1018, 410 and 800 Steel in Synthetic Wastewater”. **Portugalia e electrochimica Acta**, V. 24, n. 4, pp. 393-404, Nov. 2006.
- [93] SPIRANDELLI, B., FERNADES, F. A. P., CASTELLETTI, L. C., “Resistência a corrosão por imersão do aço AISI 316 nitretado e nitrocimentado por plasma”. In: **Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície**, pp. 9-12, São Paulo, Brasil, 8-10 Abril, 2015.
- [94] SILVA, C.S, JÚNIOR, J. M. B., EUFRÁZIO, J. P. S., “Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos de torre de destilação de petróleo”. In: **3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás**, pp. 1-6, Salvador, Brasil, 02 a 05 Setembro 2005.