

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS (P<sup>2</sup>CEM)**

**ANÁLISE QUANTITATIVA DE DANOS POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM**  
**ARAMES DE ARMADURA DE TRAÇÃO DE *RISERS* FLEXÍVEIS**  
**SUBMETIDOS A CORROSÃO POR FRESTAS EM MEIO DOCE**

**MATHEUS PORTO TRINDADE**

São Cristóvão - SE

Fevereiro de 2020

**MATHEUS PORTO TRINDADE**

**ANÁLISE QUANTITATIVA DE DANOS POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM  
ARAMES DE ARMADURA DE TRAÇÃO DE RISERS FLEXÍVEIS  
SUBMETIDOS A CORROSÃO POR FRESTAS EM MEIO DOCE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

São Cristóvão - SE

Fevereiro de 2020

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

T833a Trindade, Matheus Porto  
Análise quantitativa de danos por corrosão sob tensão em arames de armadura de tração de risers flexíveis submetidos a corrosão por frestas em meio doce / Matheus Porto Trindade ; orientador Sandro Griza. – São Cristóvão, 2020.  
97 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)  
– Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Engenharia de materiais. 2. Oleodutos submarinos. 3. Tubulações - Corrosão. 4. Aço - Corrosão. 5. Corrosão e anticorrosivos. I. Griza, Sandro, orient. II. Título.


CDU 66.026.2:620.19

“ANÁLISE QUANTITATIVA DE DANOS POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM ARAMES DE ARMADURA DE TRAÇÃO DE RISERS FLEXÍVEIS SUBMETIDOS À CORROSÃO POR FRESTAS EM MEIO DOCE”

Matheus Porto Trindade

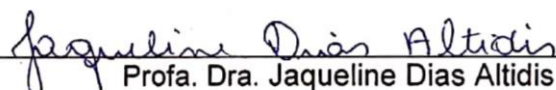
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



---

Prof. Dr. Sandro Griza



---

Profa. Dra. Jaqueline Dias Altidis



---

Prof. Dr. Carlos Otávio Damas Martins

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2020

*“O caminho é a recompensa.” (Oscar Tabárez)*

## AGRADECIMENTOS

O caminho das realizações deve ser desfrutado em sua totalidade. Durante meu tempo de mestrado eu aprendi a amar cada momento como se fosse o ápice de minha felicidade. Isso sem sombra de dúvidas foi construído com ajuda de todos que já me vinham apoiando e com aqueles que conheci e convivi no decorrer desses anos. Esse recorte de minha vida será levado em meu coração e minha memória como momentos em que todos os tons se misturaram, desde apreensão, raiva, êxtase, mas, sobretudo, alegria, foram o motor de meu dia-a-dia. A essa gama de pessoas deixo meu agradecimento.

Sou extremamente grato ao meu amado mestre, indefectível guru Sandro Griza, pela oportunidade de desenvolver um trabalho notável e me desenvolver como pessoa e profissional, possibilitando um trabalho de equipe sólido e com total autonomia. Foram dois anos não apenas dedicados ao mestrado, mas totalmente comprometidos ao crescimento do nosso laboratório e da nossa equipe.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Carlos Martins e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaqueline Altidis - minha tutora e incentivadora desde minha graduação, além de grande amiga para sempre. Agradeço pelas observações e contribuições à melhoria do trabalho.

A todos os membros da equipe técnica e administrativa do P<sup>2</sup>CEM.

Ao Fabrício e ao CENPES/PETROBRÁS pelo suporte material e científico.

Ao meu pai, Berg, pelo incentivo, suporte no dia-a-dia e notável orgulho ao me ver crescendo como pessoa e profissional. São momentos que vejo meu coroa balançar!

Agradeço a minha mãe, Ana, que, ainda que à distância, enviou remessas de amor e apoio, sem nunca deixar dúvidas de seu carinho por mim.

À minha segunda mãe, Arthiane, que de coração aberto me recebeu com muito amor e suporte nessa batalha.

Às minhas duas irmãs caçulas, Luísa e Valentina, fontes de amor, pureza e persistência.

À minha irmã mais velha, tutora, exemplo e incentivadora Mariana, pelo seu amor incondicional e inabalável, dando suporte em todos os momentos sem pestanejar.

Sou grato, apaixonado e iluminado pela minha digníssima Mikaelle Lucindo, por colocar meus pés no chão, segurar minhas mãos a todo momento e me fazer amar todo dia um pouco mais. Sem dúvida nenhuma é a pessoa mais doce, honesta e íntegra que já conheci. Amo você demais!

A todos meus familiares pela torcida e apoio ao longo dessa luta.

À minha sogra coruja, Vera, uma guerreira e entusiasta da vida acadêmica, meu sogro Edilson, um multitarefas e pai carinhoso. Às minhas cunhadas Rafa e Gabi por toda empolgação e carinho desde sempre dedicados a mim.

Aos meus amigos das antigas Noel, Alyne, Camila, Jáson, Lucas Bitto, Lukas Barbosa, Édipo por ajudarem me construir como pessoa e enviar sempre apoio.

Aos meus amigos da graduação, Pedro, León, Heytell, Raphael, Anderson, Luisinho pela parceria e acolhimento no coração.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Eliana Midori por ser uma incentivadora e grandíssima amiga que fiz durante o mestrado, abrindo as portas para nossa equipe e dando um suporte incrível para realização dos nossos experimentos. Agradeço também ao Zeca, Mércia, Fernando, Michael, Anderson e toda a rapaziada do LCNT pela boa amizade e colaboração com a maior boa vontade. Vocês são feras!

Dedico um agradecimento muito especial a minha equipe do dia-a-dia do CDTEC, nosso quartel general. Vocês são meus verdadeiros irmãos! Brenno e sua inabalável amizade, lealdade e sabedoria, Matheus Duarte, meu chapa em todos os momentos, Matheus Mariano, incansável tutor de metalografia e melhor setorista do Botafogo, Ihana, com seu coração doce e muita vontade de aprender, Lucas Fontes, fera da metalografia e do preparo de café, meus companheiros de pós-graduação, a responsável Iris, Renan mestre dos aquários e a Gustavo e Raphael pela recepção e tutoria durante trabalhos. Sou grato ao Maycon pelos repentinos suporte e amizade, ao Antelmo, Isau, Abraão, Príscylla, Matheus Oliveira, Alexandre, Larissa, Emerson, Macclarck, Silvando e a todos que contribuíram para o crescimento do CDTEC todo esse tempo. Vocês são a melhor equipe!

Resumo da Dissertação apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ANÁLISE QUANTITATIVA DE DANOS POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM  
ARAMES DE ARMADURA DE TRAÇÃO DE RISERS FLEXÍVEIS SUBMETIDOS  
A CORROSÃO POR FRESTAS EM MEIO DOCE

Matheus Porto Trindade

Fevereiro / 2020

Orientador: Sandro Griza

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

A falha de componentes de *risers* flexíveis pode ocorrer, dentre diversos fatores, em decorrência do colapso de suas armaduras de tração fabricadas em arames de aço carbono trefilado. Esses arames possuem elevada susceptibilidade a corrosão a água oceânica que, quando associada a tensionamento elevado, altas pressão e temperatura, saturação em CO<sub>2</sub> e ocorrência de frestas, incrementa a propensão a corrosão por pites. Esse mecanismo de corrosão, denominado corrosão sob tensão associado a corrosão por frestas em meio doce ocasiona falhas prematuras dos componentes de armadura, o que desperta grande interesse da indústria petroquímica de produção *offshore*. Neste trabalho foi quantificada a influência das frestas entre camada polimérica e metálica, próprias da região do anular dos dutos *riser*, na severidade de corrosão por pites em dois perfis de arames intensamente deformados a frio de aço carbono distintos. Foram realizados de ensaios de corrosão por imersão, submetendo os arames a flexão em três pontos e expondo-os a solução salina sob pressão atmosférica (1 bar) e temperatura ambiente (25 °C) e a 20 bar e 60 °C. Avaliou-se posteriormente os efeitos da corrosão puntiforme por microscopia ótica e espectroscopia Raman. Os ensaios de polarização eletroquímica e imersão a 1 bar e 25 °C não apresentaram diferenças significativas. A ocorrência de frestas e energia interna apresentaram-se como significativo potencializador da corrosão por pites, enquanto que o teor de carbono não se mostrou distintivo, demonstrado por maior número de ocorrências e profundidade dos pites, além da disposição dos depósitos de corrosão em amostras com frestas.

**Palavras-chave:** *Risers*, corrosão por frestas, corrosão sob tensão, armadura de tração.

Abstract of Thesis presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.).

QUANTITATIVE ANALYSIS OF DAMAGE BY STRESS CORROSION IN  
TENSION ARMOR WIRES OF FLEXIBLE RISERS SUBMITTED TO SWEET  
CREVICE CORROSION

Matheus Porto Trindade

February / 2020

Advisor: Sandro Griza

Department of Materials Science and Engineering

The failure of components of flexible risers can occur, among several factors, due to the collapse of their tensile armor, which are manufactured from drawn carbon steel wires. These wires have a high susceptibility to corrosion to ocean water which, when associated with high tension, high pressure and temperature, CO<sub>2</sub> saturation and occurrence of crevices, increases the propensity to pitting corrosion. This corrosion mechanism, called stress corrosion associated with sweet crevice corrosion, causes premature failure of the armor components, which arouses great interest in the offshore petrochemical industry. In this study, the influence of the crevices between the polymeric and metallic layer, typical of the annular region of the riser ducts, was quantified in the severity of pitting corrosion in two distinctly cold-formed carbon steel wire profiles. Immersion corrosion tests were carried out, subjecting the wires to three points bending and exposing them to a saline solution under atmospheric pressure (1 bar) at room temperature (25 °C) and 20 bar at 60 °C. The effects of pitting corrosion were subsequently evaluated by optical microscopy and Raman spectroscopy. The electrochemical polarization and immersion tests at 1 bar and 25 °C showed no significant differences. The occurrence of crevices and internal energy presented itself as a significant enhancer of pitting corrosion, while the carbon content was not distinctive, demonstrated by the greater frequency and depth of the pits and the arrangement of corrosion deposits in samples with crevices.

**Keywords:** Risers, crevice corrosion, stress corrosion, tensile armor wires

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Geral .....	4
2.2. Específicos.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1. Produção de petróleo <i>offshore</i> .....	5
3.2. <i>Risers</i> e umbilicais de camadas não aderentes .....	7
3.3. Corrosão .....	9
3.4. Corrosão eletroquímica e polarização .....	10
3.5. Corrosão generalizada e por pite .....	14
3.6. Corrosão sob tensão.....	16
3.7. Corrosão por frestas.....	17
3.8. Corrosão doce (CO <sub>2</sub> ) do aço carbono .....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1. Preparação de autoclave .....	25
4.2. Caracterização pré-ensaio.....	27
4.3. Ensaio de flexão em três pontos .....	28
4.4. Ensaio de corrosão por imersão em laboratório .....	30
4.5. Ensaio eletroquímico .....	33
4.6. Ensaio de CST .....	34
4.8. Análise de profundidade de pites por microscopia ótica de seção transversal....	34
4.9. Análise de área e densidade de pites .....	37
4.10. Espectroscopia Raman.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1. Caracterização pré-ensaio.....	41
5.2. Ensaio de flexão em três pontos .....	46
5.3. Ensaio de corrosão por imersão em laboratório e eletroquímico.....	46
5.3.1. Ensaio de perda de massa .....	46
5.3.2. Ensaio eletroquímico de polarização.....	48
5.3.3. Ensaio de CST a pressão atmosférica.....	51

5.4.	Ensaio de CST em meio doce.....	55
5.4.1.	Ensaio não destrutivo de partículas magnéticas por via seca.....	55
5.4.2.	Análise de profundidade de pites por microscopia ótica de seção transversal....	57
5.4.3.	Análise de área e densidade de pites .....	64
5.4.4.	Espectroscopia Raman e análise de depósitos.....	65
6.	CONCLUSÕES.....	71
7.	RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	73
8.	REFERÊNCIAS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de componentes de sistema FPSO. FONTE: Adaptado de Bai, Bai e Ruan [4].	7
Figura 2 - Camadas de <i>riser</i> flexível - seção parcial isométrica e corte transversal. FONTE: Adaptado de Bai, Bai e Ruan [4] e Dikdogmus [25].	9
Figura 3 - Curva clássica de polarização eletroquímica.	12
Figura 4 - Curva modelo de extrapolação de Tafel para sistema Fe/H <sub>2</sub> O.	13
Figura 5 - Curva de polarização para sistema aerado Fe/H <sub>2</sub> O.	14
Figura 6 - Formas apresentáveis de pites sob ótica de corte transversal. FONTE: Adaptado de Gentil [28] e ASTM [35].	15
Figura 7 - Seções transversais de processos de corrosão por frestas em: (a) juntas metálicas unidas por fixadores; (b) sob depósitos de produtos de corrosão. FONTE: Adaptado de Syrett e Begum [45].	19
Figura 8 - Morfologias e caráter protetivo de depósitos de siderita e cementita no aço carbono em meio aquoso com saturação de CO <sub>2</sub> . FONTE: Adaptado de Kermani e Morshed [36].	22
Figura 9 - Camada superficial de Fe <sub>3</sub> C preenchida com camadas parciais de FeCO <sub>3</sub> (filme não-protetivo). FONTE: Crolet <i>et al.</i> [50].	22
Figura 10 - Autoclave de ensaio em operação.	25
Figura 11 - Vista de seção de projeto da autoclave adaptada com acessórios.	27
Figura 12 - Ensaio de flexão executado em máquina de ensaios universal.	28
Figura 13 - Configuração esquemática de amostra e suporte para ensaio de flexão em três pontos. FONTE: Adaptado de ASTM (2016) [58].	29
Figura 14 - Suporte individual para flexão de amostra acompanhada com placa de polietileno. A fresta ocorre na região entre o arame livre de fita e a camada PEAD.	30
Figura 15 - Disposição das amostras após aplicação de flecha.	32

Figura 16 - Exemplo de processo de binarização e plotagem de perfil. Na sequência: microscopia da superfície; imagem binarizada; plotagem do perfil de superfície; gráfico de profundidade por distância.	36
Figura 17 - Medição de área e distribuição de pites em face superior tracionada de arame. Na sequência: microscopia original; binarização com remoção de ruídos; processamento de contornos de pites; análise de partículas com contagem e medição de áreas global e unitárias.	39
Figura 18 - Micrografia do arame 1 obtida por microscopia ótica. Ferrita (fase clara) e perlita (escura) alongadas constituem tal microestrutura.	43
Figura 19 - Micrografia do arame 2 obtida por microscopia ótica.	43
Figura 20 - Taxa de corrosão e perda de massa em ensaio de corrosão por imersão dos cupons de ambos arames.	47
Figura 21 - Curvas de tendência das taxas de corrosão por imersão extrapoladas.	48
Figura 22 - Curvas de polarização eletroquímica dos perfis de arame 1 e 2 expostos a água oceânica substituta em potencial de circuito aberto.	49
Figura 23 - Comparação de potenciais e densidades de corrente de corrosão entre amostras e literatura.	51
Figura 24 - Comparativo de taxas de corrosão equivalentes entre amostras e literatura.	51
Figura 25 - Comparativo de micrografias do arame 1 obtidas por microscopia ótica sem acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.	53
Figura 26 - Comparativo de micrografias do arame 2 obtidas por microscopia ótica sem acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.	53
Figura 27 - Comparativo de micrografias do arame 1 obtidas por microscopia ótica após acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.	53
Figura 28 - Comparativo de micrografias do arame 2 obtidas por microscopia ótica após acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.	54

Figura 29 - Resultado de ensaio de partículas magnéticas por via seca em face superior tracionada de arame 2 livre.	56
Figura 30 - Resultado de ensaio de partículas magnéticas por via seca em face superior tracionada de arame 2 com camada de PEAD.	56
Figura 31 - Seções transversais do arame 1 montado com camada de PEAD.	58
Figura 32 - Seções transversais de arame 1 montado livre.	59
Figura 33 - Perfis de varredura binarizados e plotagens de superfícies dos arames 1 ensaiados livres e com camada de PEAD. Em azul: arame 1 com PEAD; em vermelho: arame 1 livre.	60
Figura 34 - Perfis de varredura binarizados e plotagens de superfícies dos arames 2 ensaiados livres e com camada de PEAD. Em preto: arame 2 com PEAD; em amarelo: arame 2 livre.	60
Figura 35 - Profundidade média e número de observações de pites para cada configuração ensaiada.	62
Figura 36 - Pite subsuperficial elíptico formado em amostra do arame 1 com PEAD.	63
Figura 37 - Pite subsuperficial elíptico formado em amostra de arame 2 com PEAD.	64
Figura 38 - Espectros Raman característicos de depósitos em pites nos arames ensaiados com e sem camada de PEAD.	66
Figura 39 - Microscopia de pite raso com indicações de depósitos de siderita e cementita.	68
Figura 40 - Corte transversal de arame 1 com camada de PEAD e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.	68
Figura 41 - Corte transversal de arame 1 montado livre e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.	69
Figura 42 - Corte transversal de arame 2 com camada de PEAD e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.	69
Figura 43 - Corte transversal de arame 2 montado livre e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Progressão de profundidades recorde entre 1987 e 2000 em campos brasileiros pós-sal. FONTE: Adaptado de Westwood [22].	6
Tabela 2 - Composição química da água oceânica substituta. FONTE: ASTM [59].	31
Tabela 3 - Categorização qualitativa da taxa de corrosão em aço carbono para sistemas de produção de petróleo. FONTE: NACE [62].	32
Tabela 4 - Análise química dos perfis em percentual da massa total.	42
Tabela 5 - Valores de tensão de escoamento e flecha equivalente referentes aos dois arames.	46
Tabela 6 - Taxa de corrosão por imersão e categorização qualitativa conforme NACE SP0775-2018 [62].	47
Tabela 7 - Taxa de corrosão obtida por ensaio eletroquímico e categorização qualitativa conforme NACE RP0775-2005 [62].	49
Tabela 8 - Valores de frequência e profundidades médias de pites dos arames 1 e 2 e testes de significância.	63
Tabela 9 - Teste de significância entre grupos de arames distintos.	63
Tabela 10 - Sumário de avaliação de pites em termos de área e densidade.	65

## 1. INTRODUÇÃO

A exploração de reservas de petróleo e sua conseqüente produção e processamento pode se dar em grande diversidade de regiões cujo acesso eventualmente se apresenta como imenso desafio de logística e engenharia. Os oleodutos *offshore* (afastados da costa), dessa forma, apresentam-se como verdadeiras vias de energia desde o leito oceânico, representando um dos ativos mais valiosos das estruturas de exploração *offshore*, sendo responsável direta ou indiretamente por cerca de 50% dos custos de operação de um reservatório de águas profundas [1] .

Dentre as reservas de petróleo *offshore* podem-se destacar as águas profundas e ultra profundas (tecnicamente acima dos 305 e 1524 m de profundidade respectivamente) [2] cujas instalação e operação de oleodutos exige especial cuidado quanto a questões referentes a atmosferas particularmente adversas e potenciais problemas relacionados a parâmetros de pressão e temperatura, haja vista a considerável distância de ascensão do óleo cru entre o leito oceânico e a plataforma. Tais fatores, combinados a consideráveis distâncias dos reservatórios - centenas de quilômetros considerando as reservas do pré-sal brasileiras, exigem desses oleodutos elevada confiabilidade sob operação [3].

Os oleodutos flexíveis para ascensão de petróleo - denominados *risers* (do inglês ascensores) flexíveis submarinos, apresentam-se como alternativa bastante aplicada na área tendo em vista sua configuração multicomponente. Voltada à manutenção da integridade do *riser* sob a atuação conjugada dos fatores mencionados anteriormente - elevadas pressão e temperatura, esforços decorrentes da operação e ambiente corrosivo, tal arranjo, ao intercalar camadas poliméricas e armaduras metálicas, apresenta elevada eficiência na ascensão de petróleo bruto em águas profundas, se comparado a dutos de função semelhante de configuração rígida (*steel catenary risers*) [3,4].

Os benefícios acima citados, somados a elevada versatilidade em termos de instalação, manutenção e reutilização, justificam o fato de os *risers* flexíveis serem considerados o sistema padrão de condução de fluidos nas diversas unidades *offshore* do Brasil e representar cerca de 85% dos *risers* empregados em plataformas flutuantes *offshore* de todo o mundo [3,5]. Diversos estudos de caráter prático e/ou analítico foram desenvolvidos tendo em vista a viabilidade técnica e econômica da utilização de *risers* flexíveis frente a outros modelos, em termos de tensões de colapso [6], análise de elementos finitos dos esforços de flexão [7] e de tensões combinadas [8]. Segundo Sertã

[3], os *risers* flexíveis são objeto preferencial de programas de pesquisa e desenvolvimento executados pela Petrobras em conjunto com fornecedores multinacionais e centros acadêmicos.

Stadie-Frohbs e Lampe [9], em revisão de eventos envolvendo falhas em dutos *offshore*, apontam que em águas ultra profundas norte-americanas, de cenário análogo a atual fronteira nacional de exploração de petróleo *offshore*, cerca de um terço das causas de falhas de oleodutos está relacionada a corrosão. Por conseguinte, os *risers* flexíveis não são inteiramente imunes a processos de degradação e eventual colapso, eventos cujos mecanismos corrosivo [10] e de falha mecânica [11,12,13] são bastante investigados. Tais ocorrências estão ligadas a fenômenos ligados a atuação sinérgica de tensões operacionais e residuais e a susceptibilidade natural dos materiais metálicos a degradação sob o meio de água oceânica, advinda das camadas externas, saturadas de gases oriundos do óleo cru conduzido internamente, especialmente o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e o dióxido de enxofre (H<sub>2</sub>S).

Reservatórios de petróleo compostos quase que inteiramente por CO<sub>2</sub> com proporções residuais de H<sub>2</sub>S (menores que 1%) recebem a denominação de doces, sendo sua reação corrosiva regida basicamente pela formação de ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [14]. Levando em conta o cenário de produção brasileiro, a projeção nacional de crescimento da produção de petróleo é de cerca de 70% até 2020, fundamentada na exploração dos campos do pré-sal [15] cujas reservas de óleo combustível são consideradas, conforme classificação da *American Petroleum Institute* (API), como pesadas (maiores densidades relativas) e doces [14,15]. Kermani e Harrop [16] apontam que cerca de 30% das causas de falha por corrosão na indústria petrolífera estão relacionadas a meios saturados em CO<sub>2</sub>, manifestadas sob diversos mecanismos. A utilização de ligas de aço ao carbono em detrimento a ligas resistentes à corrosão, em virtude de seu menor custo global, intensifica essa susceptibilidade à degradação e ocasional falha prematura das armaduras [17].

A exposição das camadas metálicas às supracitadas condições de corrosão agressiva é propiciada pela permeabilidade de camadas poliméricas externas e internas voltadas a resistência às pressões hidrostática e de condução do fluido [4]. O espaço no qual os componentes metálicos, fabricados geralmente em ligas de aço carbono, estão localizados entre essas camadas protetivas e cumprem função basicamente estrutural é denominado anular [1,4]. Falhas relacionadas ao anular são particularmente sensíveis, visto que há propensão muito maior de colapso decorrente de corrosão acelerada desses componentes estruturais se comparados aos extremos exterior e interior do *riser*,

poliméricos e de ligas de aço inoxidável, respectivamente [4]. A severidade desse processo corrosivo está relacionada a colapsos repentinos e desastrosos de grande impacto ambiental e financeiro, fazendo jus aos estudos relacionados ao tema [12,18].

Dentre os diversos fenômenos de corrosão pertinentes aos *risers* flexíveis, pode-se destacar a corrosão sob tensão (CST) e a sua associação a corrosão por frestas, processos degradantes acelerados relacionados a óxidos de carbono e carbonetos, tensões residuais e a sobreposição de camadas - no caso componentes metálicos e poliméricos [19,20]. A CST associada a corrosão por frestas é um mecanismo intimamente ligado a corrosão localizada e decorrente formação de cavidades de pequena área, denominadas pites. A corrosão por pites se dá por fatores relacionados a aeração diferencial, problemas de repassivação e a presença de íons particularmente agressivos aos componentes do anular, corrosão esta que ocorre de forma muito mais acelerada se comparada a corrosão generalizada [19]. Dessa forma, a nucleação de fraturas decorrentes da fragilização pontual das camadas metálicas do anular consiste basicamente da combinação entre tal mecanismo de degradação e as tensões de operação do *riser* [5,12].

O objetivo deste trabalho é avaliar a corrosão por fresta entre as camadas polimérica e metálica do *riser* relacionando-a a intensidade da corrosão puntiforme, através da emulação das condições de operação do anular do *riser* em águas profundas saturadas em CO<sub>2</sub> seguida da avaliação quantitativa e qualitativa dos pites formados nos arames metálicos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

O objetivo geral do presente trabalho é fazer a análise da corrosão localizada decorrente da exposição de armaduras de *risers* flexíveis sob os parâmetros de atmosfera de águas profundas - temperaturas, altos valores de pressão e imersão em meio de significativo potencial corrosivo e saturado em CO<sub>2</sub>, com o intuito de compreender a ocorrência de CST associada a corrosão por frestas.

### 2.2. Específicos

- Investigar o processo de corrosão relacionada a CST em armaduras metálicas a partir de frestas de *risers* de camadas não aderentes sob parâmetros operacionais controlados;
- Qualificar e quantificar a morfologia, tamanho e distribuição de defeitos oriundos de corrosão por pites sob atmosfera emulada de operação dos *risers* flexíveis, a fim de verificar se o fator “corrosão por fresta” oriundo da inserção da capa externa no experimento provocará diferenças significativas em relação ao costumeiramente executado, ou seja, o arame livre, sem a capa externa polimérica;
- Desenvolver um dispositivo do tipo autoclave viável para avaliação de processos corrosivos auxiliado por esforços estáticos.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Produção de petróleo *offshore*

As unidades de produção de petróleo *offshore*, do inglês literalmente ao largo da costa, são plataformas que possibilitam a exploração e produção de petróleo cru em reservatórios abaixo do leito oceânico [1,2]. Dessa forma, essa modalidade de produção exige aprimoramento contínuo, tendo em vista a tendência de exploração de reservatórios continuamente mais profundos, frente ao esgotamento de reservas de acesso mais simples [21].

A viabilidade da produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas representa um obstáculo aos projetos de engenharia dedicados, pois devem ser considerados muitos parâmetros relacionados ao meio, a instalação e operação e ao ambiente, exigindo no dimensionamento das estruturas a predição de fatores como os seguintes:

- carregamentos relativos ao ambiente (ondas e ventos);
- tensionamentos referentes a estocagem, içamento e transporte;
- esforços dinâmicos e estáticos nos dutos de condução de fluido e de comunicação;
- degradação de componentes relacionada a agressividade do meio (salinidade, componentes deletérios provenientes do óleo cru) [2,21].

Historicamente, considera-se o nascimento da produção *offshore* como a bem-sucedida exploração de um poço de profundidade de 5 metros no Golfo do México, ao final da década de 40. Desde então, mais de 10 mil plataformas sucessivamente mais elaboradas foram instaladas em todo o mundo, resultando em atual contribuição de um terço da produção global de petróleo bruto [22]. Chakrabarti [2] aponta que de toda a produção *offshore*, 5% provém de águas profundas (conforme posto anteriormente, de valor superior a 305 m) com projeção de se dobrar essa parcela, evidenciando a relevância e potencial econômico da produção *offshore* em águas profundas.

O Brasil, juntamente ao Golfo do México e ao oeste africano, são consideradas as valiosas fronteiras de produção *offshore* de águas profundas, em virtude das recentes descobertas de campos supergigantes (disponibilidade superior a 5 bilhões de barris de petróleo/dia) de petróleo bruto de boas densidade e teor de enxofre (óleo pesado e doce)

[2,23]. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [23], 96,4% da produção de petróleo em setembro de 2019 veio de campos *offshore*, sendo 61,2% pertencente aos campos do pré-sal cujos depósitos de hidrocarbonetos estão a cerca de 4000 m abaixo do leito oceânico. A Tabela 1 expõe o incremento na profundidade máxima dos poços de petróleo entre 1987 e 2000, mostrando aumento de 570% no período, sinalizando grande inovação na tecnologia de produção *offshore*.

Tabela 1 - Progressão de profundidades recorde entre 1987 e 2000 em campos brasileiros pós-sal.  
 FONTE: Adaptado de Westwood [22].

<b>Campo</b>	<b>Poço</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Ano</b>
Marimbá	RJS-284D	413	1987
Marlim	MRL-3	721	1991
Marlim	MRL-4	1027	1994
Marlim Sul	MLS-3	1709	1997
Roncador	RJS-436	1853	1998
200 BC	RJS-543	2778	2000

As unidades de produção *offshore* para águas profundas podem ser classificadas basicamente em flutuantes e fixas, com o fundamento de permanecer no local de operação durante todo o processo de produção de petróleo. Estruturas de caráter fixo são caracterizadas por conexões rígidas entre a plataforma e o leito oceânico, não possuindo graus de liberdade pertinentes ao movimento das águas oceânicas. Dessa forma são extremamente dependentes dos parâmetros ambientais nos quais estão instaladas. Na prática, portanto, não se faz viável ultrapassar os 500 m de profundidade.

Para valores de profundidade superiores aos contemplados por plataformas fixas, faz-se uso de unidades flutuantes de produção e armazenamento (FPSO), essencialmente embarcações com instalações de processamento ancoradas ao local de operação. As FPSOs possuem total adaptabilidade às condições climáticas, podendo se movimentar com base nas variações ambientais [2,21]. A Figura 1 expõe um diagrama com os componentes de um FPSO, mostrando os componentes de ligação entre o leito oceânico (cabeças de poço, *manifolds* e terminais) com as unidades de armazenamento.

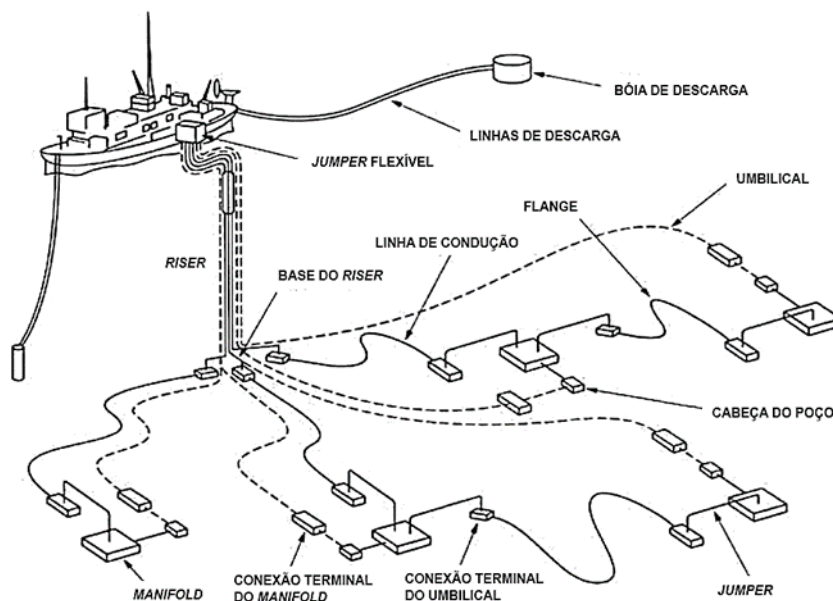


Figura 1 - Diagrama de componentes de sistema FPSO. FONTE: Adaptado de Bai, Bai e Ruan [4].

Com relação aos sistemas de transferência de fluido, no caso o petróleo bruto e auxiliares como inibidores de corrosão, fluidos de acionamento hidráulico, apresenta-se como questão fundamental a interação da plataforma com os dutos de ascensão de petróleo e condutores auxiliares. Visando possibilitar a adaptação dessas linhas ao comportamento dinâmico do oceano, a indústria *offshore* utiliza majoritariamente dutos de ascensão e comunicação (denominados *risers* e umbilicais, respectivamente) flexíveis cujo arranjo multicamadas será abordado a seguir [2,4,21].

### 3.2. *Risers* e umbilicais de camadas não aderentes

A produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas abrange não somente elementos responsáveis pela condução do fluido de extração, mas linhas auxiliares responsáveis pela injeção, sensoriamento e comunicação entre a superfície e o leito oceânico. Tais componentes são denominados *risers* e umbilicais, ambos constituídos por diversos subcomponentes de função particular e constituídos por materiais metálicos ou poliméricos [1].

Dentre as diversas configurações de dutos, podem-se destacar os *risers* e umbilicais flexíveis de camadas não aderentes. Seu principal préstimo é uma baixa sujeição a flexão axial por conta do deslizamento entre as suas camadas quando submetidas à cargas, propriedade que também permite sua estocagem por bobinamento

e, por conseguinte, a facilitação de transporte e instalação do componente em seu meio de operação [24].

A região localizada entre a capa polimérica externa e a capa polimérica interna, onde estão localizados os elementos metálicos de armadura, é denominada de anular (ou annulus) [4,24]. Essa região está particularmente sujeita a colapsos ligados a penetração de agentes degradantes por meio da capa externa - fabricada em polietileno de alta densidade (PEAD), poliamida, polietileno reticulado ou fluoreto de polivinilideno (PVDF) [24], a exemplo da água do mar e de gases ácidos através da capa interna, como ácido sulfúrico e gás carbônico, responsáveis pela elevação da acidez do meio e decorrente potencialização do processo corrosivo nos subcomponentes metálicos [4,25].

Conforme supracitado, os elementos metálicos de *risers* e umbilicais localizados no anular têm específica sujeição a processos corrosivos cuja eventual aceleração conduz a falhas repentinas de grande escala. Os subcomponentes metálicos são responsáveis pela acomodação de cargas advindas, dentre diversos esforços impostos aos dutos, da tração e flexão dos tubos e da pressão advindas do movimento oceânico e da condução do fluido respectivamente, apresentando valores bastante expressivos, conforme análises dinâmicas e estáticas empíricas ou por elementos finitos [7,18,26,27] e levantamentos operacionais e estudos de caso [5,6]. Esses elementos presentes em *risers* e umbilicais são denominados de armaduras metálicas [4,17].

As armaduras metálicas de *risers* e umbilicais flexíveis são em sua maioria arames de aço carbono de alta resistência, fabricados em fio-máquina laminado a quente submetido a transformação isotérmica de patenteamento (entre 480-500°C) e deformado moderadamente a frio até as dimensões finais [4,24]. Os arames da armadura são sempre dispostos em pares de perfis retangulares ou circulares trefilados oriundos de matrizes e bobinas sensivelmente distintas, apresentando na montagem dos *risers* e umbilicais angulações entre 30° e 55° (configuração helicoidal) com relação ao eixo longitudinal e 90° entre si com o propósito de proporcionar resistência a esforços de tração e torção [1,4,17]. As camadas de arames das armaduras metálicas de *risers* são separadas entre si e da capa polimérica externa por fitas anti-desgaste normalmente fabricadas em politetrafluoretileno (PTFE). A Figura 2 expõe a localização das armaduras metálicas de *risers* de camadas não aderentes.

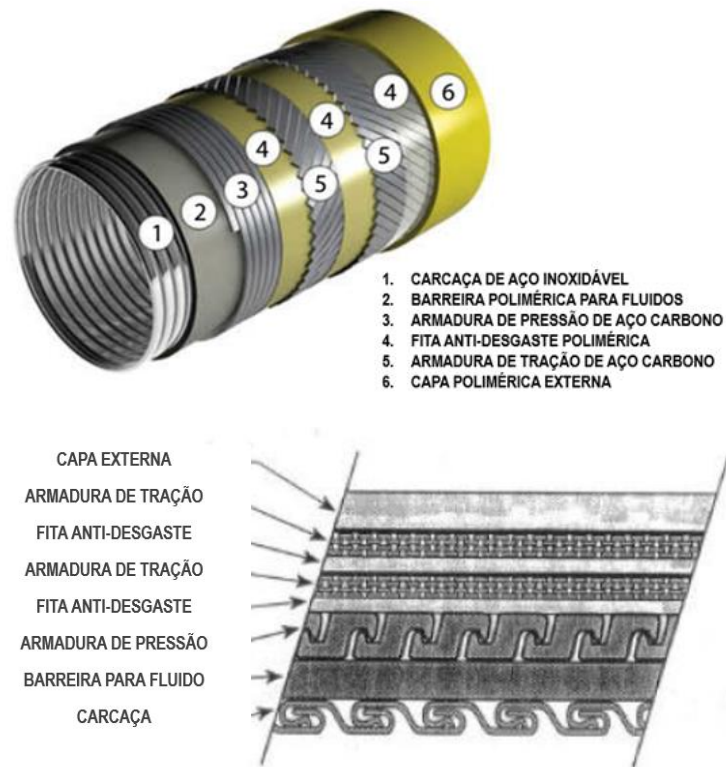


Figura 2 - Camadas de riser flexível - seção parcial isométrica e corte transversal. FONTE: Adaptado de Bai, Bai e Ruan [4] e Dikdogmus [25].

### 3.3. Corrosão

A corrosão é um processo espontâneo que implica a deterioração de um material por meio de ambiente agressivo, envolvendo ou não esforços mecânicos ou tensões residuais, através de interações físico-químicas entre o material e o ambiente [28]. Normalmente a corrosão ocorre em metais e os efeitos da deterioração espontânea ocasionam desde o desgaste até a completa inutilização do elemento corroído [28,29].

A corrosão é um processo fundamentalmente de superfície e, salvo em casos onde seja aplicada proteção específica, possui mecanismos muito bem embasados, fornecendo ampla fundamentação teórica das interações eletroquímicas [29]. O fenômeno corrosivo em metais, em termos de eletroquímica, tem como base o processo de oxirredução. Na corrosão estão envolvidos os processos de oxidação (perda de elétrons por uma espécie química) e redução (ganho de elétrons por uma espécie química). Tal processo ocorre pela conjugação de agente oxidante, presente no meio corrosivo, e redutor, representado pelo metal que cede elétrons ao meio [28].

De acordo com o relatório da *National Association for Corrosion Engineering* (NACE), a indústria energética norte-americana tem custo anual de cerca de US\$ 1,4

bilhão com problemas relacionados à corrosão, cabendo ao setor de petróleo e gás cerca de metade desse montante cujos dispêndios mais notáveis estão relacionados a dutos de produção *offshore* [30].

Dessa forma, pode-se afirmar que a corrosão é um processo inevitável na indústria de petróleo e gás podendo ter caráter externo - relacionado a parâmetros ambientais como temperatura, água oceânica, pressão e tensões operacionais, ou caráter interno, relativo a condução de fluidos e hidrocarbonetos [31].

### **3.4. Corrosão eletroquímica e polarização**

A corrosão eletroquímica metálica, de maneira simplificada, pode ser descrita como um arranjo de circuito fechado constituído por ânodo metálico, aquele que cede íons por oxidação, cátodo metálico, aquele que recebe íons por redução, e eletrólito, solução condutora dos íons [28].

A título de exemplo, pode-se considerar em uma célula eletroquímica o ferro como ânodo, material este que sofrerá degradação por oxidação. Como cátodo, pode-se considerar a platina, sendo a receptora de íons com caráter não degradante. A reação de redução do cátodo metálico comumente produz gás hidrogênio de modo a isolar o cátodo e polarizar a célula eletroquímica [28].

Agentes despolarizantes como o oxigênio, oriundo do processo de eletrólise da água, tendem a despolarizar o sistema, mantendo ativo o processo de reações anódicas e catódicas. Por se tratarem de grupos de átomos carregados eletricamente, os íons dependem de uma corrente elétrica ( $i$ ) por seu lado dependente de diferença de potencial (ddp) entre cátodo e ânodo, relação regida pela Lei de Ohm [32].

A diferença de potencial entre ânodo e cátodo é a força motora do processo de corrosão eletroquímica, sendo a taxa de corrosão dependente da densidade de corrente que passa pelo circuito. A densidade de corrente, por sua vez, está intimamente ligada a fatores geométricos dos eletrodos, a resistência do circuito e a própria diferença de potencial entre eletrodos. Qualquer perturbação relativa a esses parâmetros ocasiona alterações na taxa de corrosão [33].

A alteração do potencial do ânodo quando do início de passagem de corrente sobre ele, ou seja, variação do potencial de equilíbrio para  $i$  diferente de zero, é denominada polarização, ocorrendo tanto em ânodo quanto em cátodo. Pode-se deduzir, portanto, que

a velocidade de corrosão do ânodo é proporcional a intensidade de  $i$  e limitada pela polarização e resistência do eletrólito [33].

Outro elemento concernente a atividade de degradação do ânodo é a passivação, definida como condição particular de perda de reatividade em virtude da formação de películas protetoras por precipitação de particulados sólidos produtos da corrosão. A composição e integridade desses filmes depende tanto do material do ânodo quanto de parâmetros de ensaio e eletrólito. Em termos de polarização, pode-se dizer que a passivação se trata do incremento da polarização anódica por parte dos filmes de produtos de corrosão [32,33].

O aço, dentre diversos materiais, apresenta essa propriedade de passivação cujo processo se dá na seguinte sequência:

- aumento de densidade de corrente e de potencial (degradação da superfície);
- formação de filme passivante, alcance de potencial de passivação e densidade de corrente crítica;
- diminuição severa da densidade de corrente;
- manutenção de densidade de corrente com aumento de potencial.

O aumento intensivo do potencial de um sistema o leva a alcançar um comportamento transpassivo, também denominado de região de corrosão por pites. Esse fenômeno é geralmente ocasionado pelo incremento do teor de oxigênio e ativação do processo de corrosão localizada, servindo como valoroso indicador qualitativo de corrosão [28]. A Figura 3 mostra uma curva de polarização clássica considerando os diversos estágios descritos.

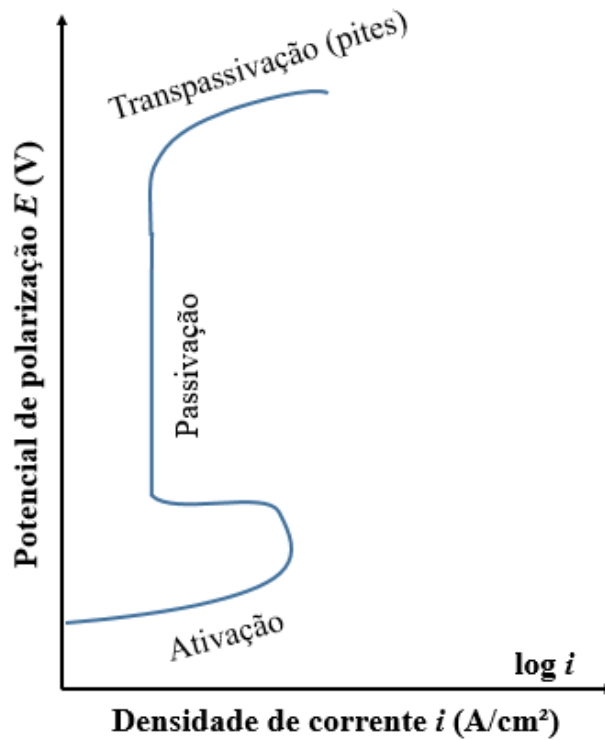


Figura 3 - Curva clássica de polarização eletroquímica.

As curvas de polarização características do aço em solução salina apresentam braços anódicos característicos da curva de polarização da reação  $Fe^{2+}/Fe$  (ionização do ferro no meio) e catódicos característicos da reação  $H^{2+}/H$  (acidificação do meio) [32].

A extrapolação de Tafel é um método para determinação da taxa de corrosão e se baseia nessas curvas de polarização catódicas e anódicas. A densidade de corrente de corrosão, indicador principal da taxa de corrosão, é obtida pela intersecção das curvas anódica e catódica do sistema, a partir da extrapolação de ambos os braços (Figura 4). Essa intersecção indica o potencial de corrosão e, por conseguinte, a densidade de corrente equivalente, ponto no qual há uma correspondência entre potenciais de oxidação e redução [33].

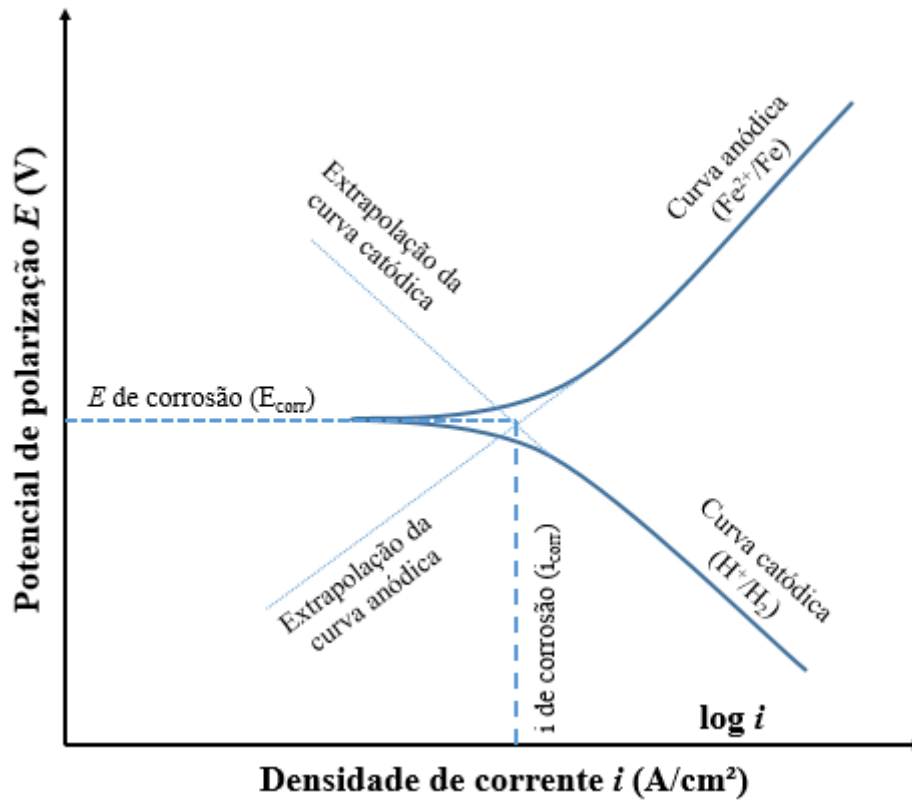


Figura 4 - Curva modelo de extrapolação de Tafel para sistema Fe/H<sub>2</sub>O.

Caso o sistema esteja aerado (polarização por concentração de O<sub>2</sub>), a análise eletroquímica por extrapolação de Tafel deve considerar uma segunda reação catódica: O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, que assume um valor invariável de densidade de corrente e representa a colinearidade da curva de polarização do sistema com sua curva vertical, representando o período de passivação (Figura 5) [34]. Nesses sistemas, a densidade de corrente será obtida pela intersecção entre a reta correspondente ao potencial de corrosão e a extrapolação da curva anódica. Subsequente a esse patamar está o potencial de corrosão e o trecho de corrosão por pites referente ao braço anódico. Para este caso é possível utilizar a curva de polarização como avaliação qualitativa de corrosão localizada.

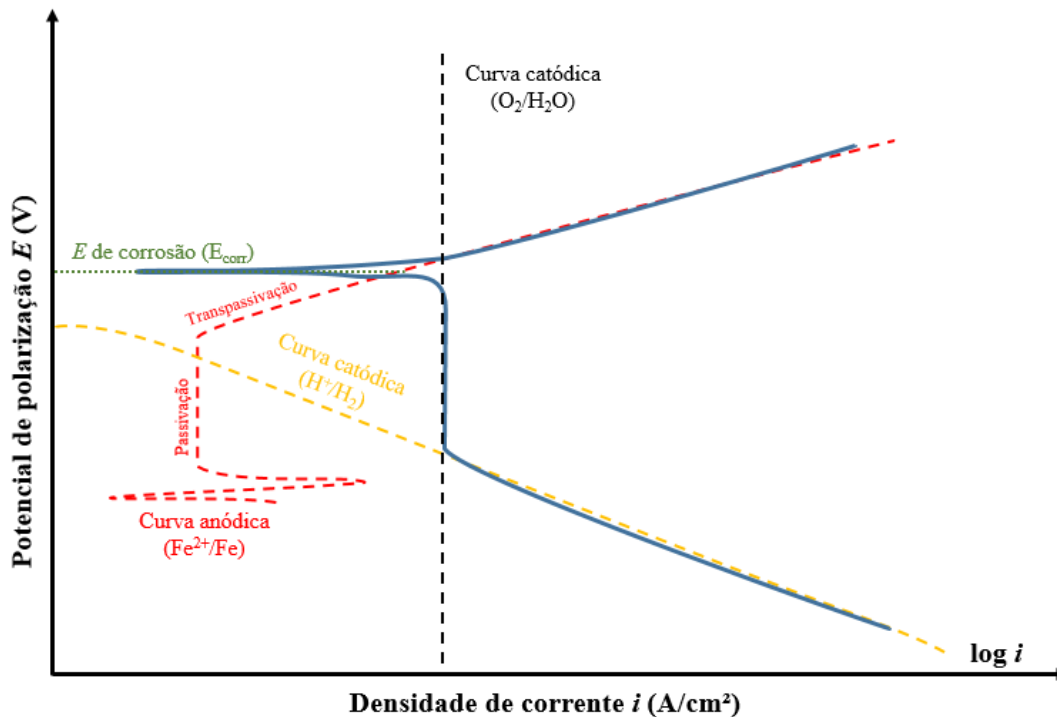


Figura 5 - Curva de polarização para sistema aerado Fe/H<sub>2</sub>O.

### 3.5. Corrosão generalizada e por pite

Segundo Gentil [28], o processo corrosivo pode se apresentar de diversas formas, levando em conta aspectos como meio, esforços mecânicos, forma, dentre outros. Duas dessas formas de corrosão notáveis são as seguintes:

- corrosão generalizada: ocorre em toda a área de superfície, ocasionando redução uniforme de espessura, levando a ser também denominada de corrosão uniforme;

- corrosão por pite: ocasiona a formação de cavidades superficiais pontuais com penetração de morfologia dispersa e razoavelmente profunda. Trata-se de uma das formas de corrosão mais lesivas, pelo fato de, apesar da pequena área unitária se comparada a outras formas de corrosão, proporcionar elevado número de concentradores de tensão e, portanto, de potenciais princípios de fratura do material. O mecanismo de corrosão por pite em metais está baseado em dois parâmetros:

- a redução de pH ocasionada pelo aumento da concentração de íons H<sup>+</sup>, levando a formação de ácidos corrosivos e consequente difusão pela superfície metálica;

- a presença de ar ou água aerada no meio e, por consequência, de O<sub>2</sub>, acarretando a formação de hidroxila e consequentemente de hidróxidos oriundos da oxidação. Os efeitos da presença de O<sub>2</sub> envolvem também a aceleração do processo corrosivo por meio

da dissolução dos produtos da corrosão por ácidos presentes na superfície (filmes) e decorrente degradação da camada superficial. A Figura 6 mostra as morfologias possíveis de pites em material quando visto sob corte transversal.

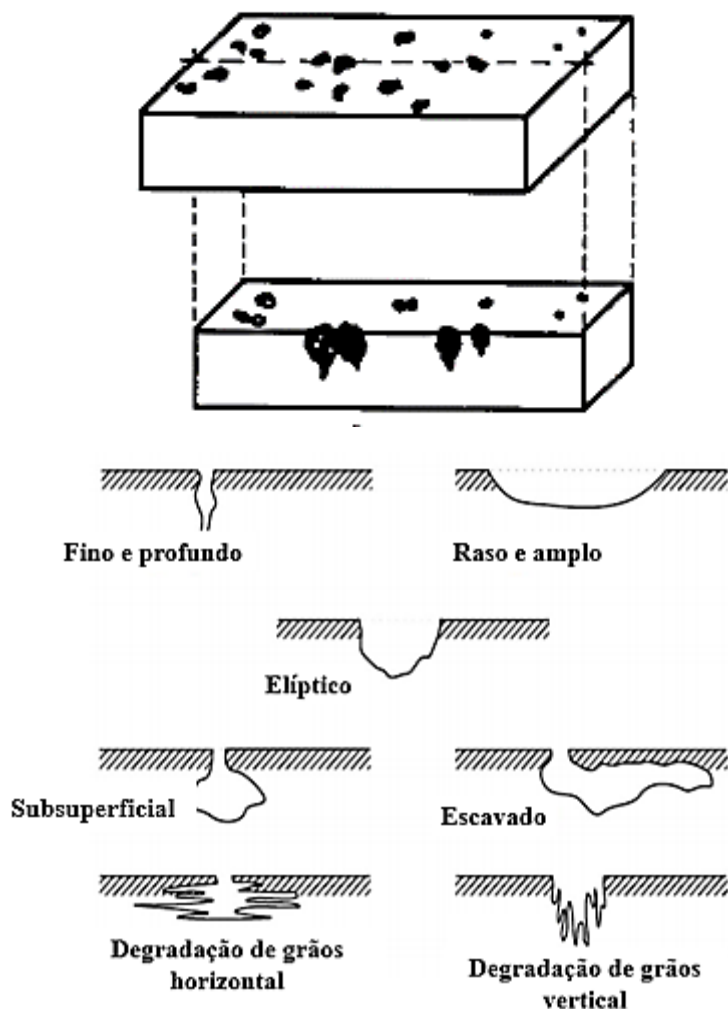


Figura 6 - Formas apresentáveis de pites sob ótica de corte transversal. FONTE: Adaptado de Gentil [28] e ASTM [35].

A corrosão por pites é o tipo de degradação localizada mais observado em componentes pertinentes aos dutos de produção *offshore*, se apresentando como mecanismo extremamente danoso e imprevisível, visto a magnitude da região corroída frente a dimensão das linhas de petróleo. A formação de pites em aços carbono se dá pela anodização pontual em áreas cujos filmes superficiais foram rompidos, seja por meios mecânicos ou em virtude da formação de camadas não-protetivas de caráter carbonáceo [31,36].

Pelo fato de a corrosão localizada puntiforme tratar-se de um potencial mecanismo de falha de difícil predição e prevenção, a avaliação qualitativa e quantitativa dos pites

tem imensa valia para o setor de produção de petróleo *offshore*, principalmente quando da avaliação de componentes que trabalham submersos em exposição a atmosferas, soluções e fluidos deletérios, a exemplo dos *risers* flexíveis.

O mecanismo de corrosão por pites, com relação a ligas resistentes à corrosão e ligas passivas como aços inoxidáveis, é muito bem definido e possui clara caracterização, desde as curvas de polarização ao passo-a-passo quanto a nucleação, estabilização e crescimento das áreas de corrosão localizada [19]. Entretanto, para aços não passivos como o aço carbono, tal mecanismo ainda não se faz tão claro, posto que tal liga não possui definições analíticas e práticas tão bem pré-estabelecidas quanto ligas inoxidáveis [36].

A investigação morfológica [37], qualitativa [38] e das consequências [39,40] relacionadas a corrosão puntiforme relacionadas a materiais e componentes da produção petrolífera têm recebido bastante atenção, posto que a corrosão localizada é a causa raiz de um longo histórico de falhas relacionadas a CST, fraturas por fadiga e fragilização por hidrogênio [20].

Pessu, Barker e Neville [41] investigaram o efeito da temperatura no comportamento da corrosão por pites em aço carbono X65 em salmoura saturada em CO<sub>2</sub>. Os ensaios ocorreram com a imersão das amostras durante 168 horas em células eletroquímicas de três eletrodos. Além dos efeitos de temperatura, foram analisados os efeitos de pH e da formação de produtos da corrosão advindos das variações de temperatura. Foi inferido que a corrosão por pites se apresenta como mecanismo dominante de corrosão na faixa dos 50°C, particularmente quando o carboneto de ferro (Fe<sub>3</sub>C) apresenta-se como componente dominante da camada de depósito da corrosão.

### **3.6. Corrosão sob tensão**

Considerado um dos modos de falha mais recorrente em materiais metálicos, a fratura, se conjugada a meios severos, pode apresentar processo de degradação que acelera e amplifica os efeitos nocivos da tensão mecânica (geração e propagação de trincas oriundas de tensões residuais), ocasionando falhas instantâneas e muitas vezes catastróficas que sequer permitem ações corretivas [42].

Essa coadjuvação entre meio corrosivo e tensão mecânica é denominada fratura assistida pelo meio, cujos principais mecanismos de falha, apesar de não serem os únicos,

podem ser principalmente relacionados a fadiga (corrosão-fadiga), a componentes de tensão estática (CST) e a fragilização por hidrogênio ou sulfetos (indução por hidrogênio ou sulfetos, respectivamente). A falha também pode ocorrer pela combinação desses mecanismos. Dentre tais mecanismos de falha, será aprofundado neste trabalho a CST. Levando em conta o elemento de tensão e conceitos da mecânica da fratura linear elástica, a fratura assistida pelo meio ocorre a valores abaixo dos fatores limite de intensidade de tensão para o material testado em ambiente inerte, parâmetro fundamental para a caracterização e predição do comportamento de uma trinca a partir de seu início cujo valor depende da geometria do corpo, da magnitude e distribuição dos esforços e da morfologia da fratura [28,42,43].

A CST é descrita por Jones [43] como a falha decorrente da interação sinérgica entre ambiente corrosivo, cargas estáticas residuais ou externas e microestrutura suscetível à degradação. A CST é um fenômeno severo e bastante destrutivo, levando em conta a atmosfera e o material empregado em componentes de instalações petroquímicas, tais como plataformas *offshore*. Tal imprevisibilidade é acarretada pelo fato da falha ocorrer sob tensões baixas (em sua maioria consideravelmente menores do que a tensão de escoamento). Portanto, os parâmetros para iniciação e propagação do processo da CST podem ser classificados nos seguintes termos [28,44]:

- microestruturais: disposição e composição dos contornos de grão, microestrutura obtida após tratamento térmico e/ou deformação plástica;
- mecânicos: tensões aplicadas e residuais, caracterizados pelos fatores de intensidade de tensões e pelas taxas de deformação;
- ambientais: temperatura e pressão, potencial hidrogeniônico (pH), composição do meio, presença de contaminantes e inibidores e os potenciais de corrosão.

### **3.7. Corrosão por frestas**

A corrosão por frestas é definida como forma de corrosão localizada na qual o eletrólito corrosivo possui acesso limitado ao substrato do material, a exemplo de pequenas lacunas (inferiores a ~3 mm) ocasionadas por acoplamentos, montagens por parafusos ou rebitemento, pontos de solda, juntas adesivas ou componentes deslizantes não-aderentes, normalmente entre materiais não-similares [45].

Na produção *offshore*, a configuração multicamadas não-aderentes dos *risers* flexíveis é um exemplo de componente onde se apresentam possibilidades de frestas cujo efeito paralelo a flexibilidade do duto é a degradação localizada, particularmente de subcomponentes em aço carbono. A intensidade do ataque se dá em função do comprimento e espessura das frestas [4,17,19].

Essa forma de corrosão se dá em virtude do estabelecimento de uma célula eletroquímica denominada célula de concentração, na qual uma diferença de potencial é criada entre a região de lacuna e a área livre devido a diferença de concentração em componentes do eletrólito [45].

O modelo mais comum de célula de concentração é a de aeração diferencial cuja concentração de oxigênio na região de frestas é inferior à região sem lacunas. Isso ocorre porque o oxigênio é consumido na superfície do metal por reações de corrosão e o oxigênio no eletrólito migra mais rapidamente às regiões do metal mais expostas do que às regiões com frestas menos acessíveis. A reação catódica - redução por oxigênio neste caso - é estimulada pela presença de oxigênio. Portanto, na região com pouco oxigênio da fresta, a reação catódica é sufocada e a reação anódica se torna dominante. No entanto, a reação catódica pode ocorrer de maneira relativamente fácil na região onde o oxigênio é mais abundante [45].

A corrosão por frestas tende a se acelerar à medida que o eletrólito tem sua acidez elevada com maior concentração de cloretos, a exemplo da água oceânica. A Figura 7 exhibe duas formas de corrosão por frestas: acoplamento rebitado e sob depósito superficial [19,45].

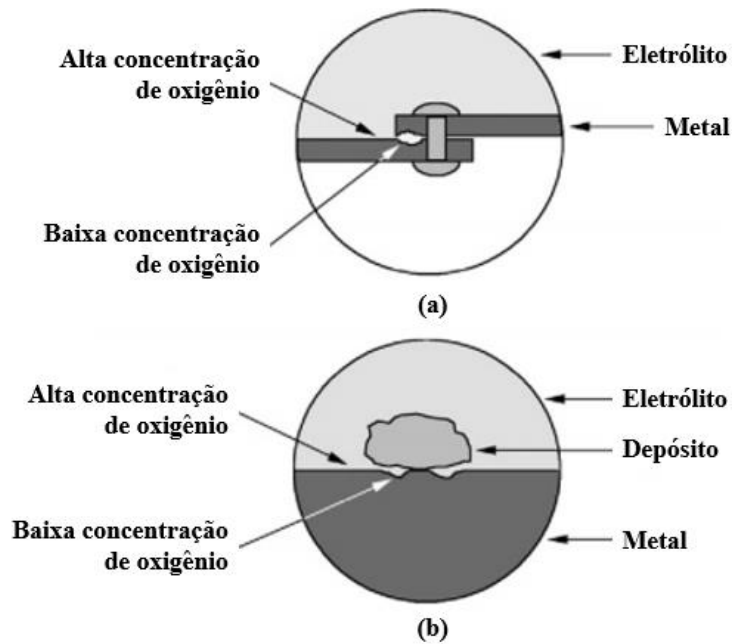


Figura 7 - Seções transversais de processos de corrosão por frestas em: (a) juntas metálicas unidas por fixadores; (b) sob depósitos de produtos de corrosão. FONTE: Adaptado de Syrett e Begum [45].

A corrosão por pites e a corrosão por frestas possuem muitas similaridades. Primeiramente, a classificação quanto a susceptibilidade à corrosão de ligas metálicas tanto por pites quanto por frestas é a mesma. É interessante notar também que aumento de concentração de cátion, e íons  $H^+$  e  $Cl^-$  dentro de pites e nas frestas, comparado ao restante do volume do eletrólito, possui relativamente a mesma grandeza [19]. No entanto, algumas distinções também se fazem notáveis: os pites podem nuclear tanto em superfícies abertas quanto em superfícies de acesso geometricamente limitado. A corrosão por frestas, como dá a entender a própria nomenclatura, está limitada a oclusões (lacunas) nas quais o material se encontra exposto a solução corrosiva [31].

Ao abalzar o processo corrosivo a soluções clorídricas e presença de frestas, como a água oceânica, convém definir a corrosão por pites como uma categoria de corrosão por frestas, dada a interrelação entre os processos quanto a acidificação localizada e degradação acelerada em regiões de corrosão puntiforme [19].

### 3.8. Corrosão doce ( $CO_2$ ) do aço carbono

O fenômeno de corrosão na produção de petróleo *offshore* se dá basicamente de forma ácida (regida pelo ácido sulfídrico -  $H_2S$ ) e de forma doce (regida pelo dióxido de

carbono) [2,21]. A corrosão doce, apesar dos diversos modelos propostos e/ou consolidados de predição analítica e empírica como os abordados por Barton *et al.* [46], Liu *et al.* [47] e Zheng *et al.* [48], ainda apresenta muitos pontos a serem esclarecidos, tanto com relação a sua cinética e mecanismos de degradação quanto com relação ao monitoramento e morfologia de falhas relacionadas a esse fenômeno [36].

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é subproduto da condução de fluidos em meio subaquático com caráter corrosivo ao aço carbono, visto sua capacidade de diminuição do pH proveniente da hidratação em ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). A ação corrosiva procedente do meio concentrado de CO<sub>2</sub> ocasiona, dentre diversas formas de corrosão, a degradação por pites. O aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> tende a inibir os efeitos de outras formas de corrosão procedentes de fragilização, como a decorrente da permissividade ao H<sub>2</sub> [28,30].

A formação de hidróxido de ferro e a migração de íons de hidrogênio levam a queda do pH, tornando o meio ácido e o efeito corrosivo mais severo. As Equações 1 a 9 ilustram a dissolução do CO<sub>2</sub> saturado no meio aquoso, a origem e efeito do ácido carbônico, a formação do carbonato de ferro (camada depositada na superfície do aço), a dissolução anódica do ferro e a redução do pH [31]:



A degradação do aço carbono relacionada a ação do ácido carbônico resulta na formação de depósitos de produtos de corrosão na superfície da liga. O aço carbono possui natural propensão a formação de filmes de carbonetos cujas características de proteção dependem de diversos parâmetros ambientais, a destacar o tipo de solução, o pH, a pressão e a temperatura e de parâmetros metalúrgicos e mecânicos, como composição

deformação a frio e tratamentos térmicos e termoquímicos empregados na fabricação do material [31].

Segundo Guraieb e Wang [49], os fenômenos de corrosão e formação de filmes passivantes ocorrem de maneira simultânea, podendo induzir a corrosão localizada e redução da efetividade de inibidores de corrosão e de formação de depósitos. Em meio doce ocorre a formação de depósitos de produtos da corrosão do aço, como siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Temperaturas superiores a  $150^\circ\text{C}$  e o incremento do pH decrescem a propensão à corrosão, uma vez que formam filmes protetivos micrométricos ao longo da superfície do substrato [49].

O carbeta de ferro, também denominado de cementita, é associado a aços carbono e média-liga e a microestruturas ferríticas e perlíticas. A fase ferrítica dissolvida durante a corrosão do aço carbono origina a deposição superficial de uma rede porosa, frágil e não aderente de caráter catódico (devido a sua alta condutividade) diretamente ligado ao aumento da taxa de corrosão do sistema, porém também constituindo uma barreira à difusão de íons cloreto na superfície metálica e a fuga de íons de ferro para a solução. Dessa forma, essa contraposição torna a influência na taxa de corrosão de depósitos simplesmente compostos por cementita praticamente irrelevante [31].

O carbonato de ferro ou siderita, é formado de acordo com as Equações 7 e 9 como precipitado decorrente da saturação de íons de Fe na solução de  $\text{CO}_2$  e água oceânica. A eficiência protetiva das camadas de carbonato de ferro é controlada pelas taxas de degradação da superfície do aço e de precipitação de  $\text{FeCO}_3$ . O desbalanço entre essas taxas pode ocasionar dois cenários extremos: a formação de camadas finas (entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ ), densas e aderentes com atributos protetivos ou o preenchimento fugaz das discontinuidades superficiais por depósitos porosos e pouco aderentes de grande espessura (entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ ) [36].

Apesar de se apresentarem como compostos de características sensivelmente distintas, a cementita e a siderita se combinam no mais comum tipo de filme passivante decorrente da corrosão em meio doce, resultado de uma composição cuja efetividade protetiva depende da ordem de precipitação das camadas de  $\text{FeCO}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Se a deposição ocorrer diretamente e aderir a superfície do aço carbono, então um filme protetor e estável é formado podendo suportar condições de alto fluxo. Por outro lado, formação inicial de uma camada de cementita na superfície seguida por preenchimento parcial de  $\text{FeCO}_3$  associado a cementita pode levar a um filme não protetor [50].

A Figura 8 mostra as diferentes configurações das camadas de depósitos e suas características protetivas, enquanto que a Figura 9 expõe microscopia ótica da superfície de aço carbono com camada superficial de cementita coberta por camadas parciais de siderita, caracterizando uma camada não-protetiva. Tal comportamento é explicado pela morfologia dos depósitos de cementita não-corroída no aço carbono, visto que para cada tratamento térmico há um mecanismo de difusão e adesão à superfície distinto [51].

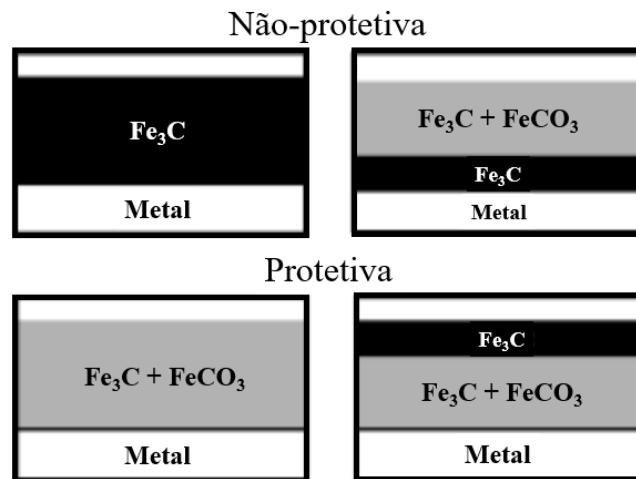


Figura 8 - Morfologias e caráter protetivo de depósitos de siderita e cementita no aço carbono em meio aquoso com saturação de  $CO_2$ . FONTE: Adaptado de Kermani e Morshed [36].

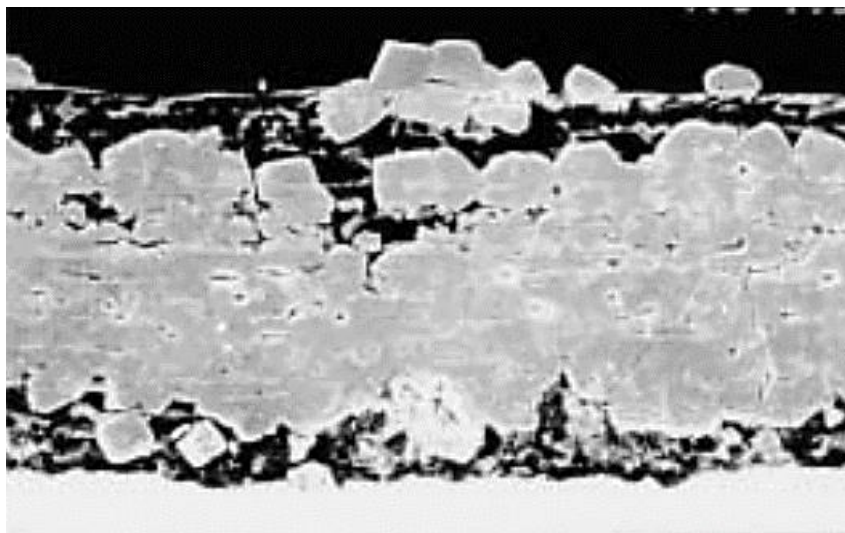


Figura 9 - Camada superficial de  $Fe_3C$  preenchida com camadas parciais de  $FeCO_3$  (filme não-protetivo). FONTE: Crolet *et al.* [50].

Com relação a temperatura do meio, os depósitos de  $FeCO_3$  e  $Fe_3C$  têm na temperatura de  $60^\circ C$  um limite de eficiência protetiva, relacionada com a morfologia dos

depósitos de produtos da corrosão. Valores inferiores a esse limite têm predominância de cementita, resultando em filmes pouco protetores [17].

A inibição e rompimento dos filmes espontaneamente formados durante a degradação do metal, principalmente os de caráter não protetivo, associados a maior presença de ácido carbônico (consequente diminuição do pH), acarretam considerável aumento da taxa de corrosão com caráter essencialmente pontual, dado que os filmes não são uniformemente degradados ou dissociados [31]. Em situações concernentes a formação de frestas e aeração diferencial, a deposição de camadas porosas, frágeis e não protetivas torna-se a morfologia mais explícita, potencializando o processo de corrosão localizada no aço carbono [19].

A elevada taxa de corrosão combinada a áreas pontuais sujeitadas ao regime corrosivo, sob influência de diversos parâmetros do meio, propicia a fragilização do material, originalmente empregado com função protetiva. Tensões residuais e operacionais comumente presentes nas armaduras metálicas não são adequadamente acomodadas sob tais condições, levando a ocorrência de microtrincas e subsequente ramificação na direção transversal do componente. Conforme anteriormente citado, tal fenômeno trata-se da fratura por CST associada ao dióxido de carbono [4].

Tagliari *et al.* [52] realizaram estudos relacionados a susceptibilidade das armaduras dos arames da armadura metálica aos fenômenos de CST e fragilização por hidrogênio em solução contendo cloreto e sob flexão. Fez-se um comparativo de desempenho de arames com microestruturas diferentes: perlita fina combinada a ferrita alinhada no estiramento a frio e martensita temperada. Com relação a CST, notou-se maior susceptibilidade por parte do arame de microestrutura martensítica temperada, relacionada a maior tendência dessa microestrutura em formar corrosão localizada, áreas particularmente susceptíveis a nucleação de trincas e consequente falha.

Levando em conta a influência de diversos parâmetros na taxa de corrosão advinda da presença de CO<sub>2</sub> em meio subaquático, diversos modelos foram propostos para prever as variações dessa taxa ao longo do tempo. Basicamente, os principais parâmetros levados em conta nessas considerações empíricas são os carregamentos, pressão total e parcial de CO<sub>2</sub>, pH e temperatura [1].

Van der Merwe [53], por exemplo, examinou a influência de meio e material na CST de amostras de aço carbono ASTM A516, bastante empregado na construção de vasos de pressão para gaseificação de carvão. O material foi confinado em autoclave sob meio constituído por água destilada saturada com concentrações variáveis de mistura

gasosa de monóxido e dióxido de carbono (meio CO- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), sendo aplicado o ensaio à baixa taxa de deformação em faixa de temperatura variando entre 25°C e 75°C. Foi concluído que o incremento da concentração da mistura CO - CO<sub>2</sub> incrementa a susceptibilidade do material a CST, cuja maior sujeição encontra-se no intervalo entre 40°C e 50°C. Em termos eletroquímicos, foi depreendido que o mecanismo mais acentuado de falha é por fratura induzida por dissolução anódica.

Já Mack [54] analisou o comportamento de aços baixa liga temperados e revenidos AISI 4130 e AISI 4140, a altas temperaturas e pressão, sob deformação constante e a diferentes concentrações de O<sub>2</sub> no meio aquoso saturado de dióxido de carbono na susceptibilidade do material a CST, por meio de experimentos à baixa taxa de deformação (BTD). Foi detectada a maior sujeição a CST a temperaturas entre 93°C e 177°C, a pressões em torno de 70 bar, apresentando menor susceptibilidade à medida que a concentração de dióxido de carbono diminui. Como conclusão, foi inferido que em meio aquoso salino em presença de dióxido de carbono ocorre o aumento notável da susceptibilidade a CST de aços baixa liga quando há o incremento do limite de escoamento (a partir de deformação a frio e tratamentos térmicos), maiores concentrações de deformações plásticas e tensões residuais e a altas temperaturas.

Bai e Bai [1] discutem que incrementos em pressão, temperatura e concentração de CO<sub>2</sub> elevam a taxa de corrosão, enquanto que a variação do pH na direção do caráter básico tende a diminuir o indicador de corrosão.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto consiste no ensaio, caracterização, análise e comparativo de resultados referentes a morfologia do processo corrosivo, metalografia e caracterização dos subprodutos provenientes da degradação de armaduras metálicas de *risers*, enviados pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRÁS).

A fase principal dos experimentos foi o ensaio de CST em autoclave. Dois modelos de arames de armadura de tração de aço carbono (denominados arames 1 e 2) foram submersos em autoclave para emulação de ambiente subaquático profundo sob pressão parcial de CO<sub>2</sub> de 20 bar e 60 °C (Figura 10), a fim de verificar a conexão entre corrosão por fresta e maior susceptibilidade a corrosão localizada. As amostras foram divididas em montagem livre e acompanhada de camada de PEAD, simulando a ocorrência de frestas nos *risers* de camadas não flexíveis.



Figura 10 - Autoclave de ensaio em operação.

### 4.1. Preparação de autoclave

Originalmente a autoclave não possuía nenhuma entrada para regulagem e monitoramento de parâmetros de temperatura e pressão e não fora aplicada pintura que

assegurasse proteção da região interna contra a degradação corrosiva [55]. Assim sendo, foram dimensionados os componentes necessários para o correto funcionamento da autoclave, incluindo os procedimentos de usinagem e caldeiraria indispensáveis para adequada montagem dos itens adicionais, permitindo o acoplamento ao corpo da autoclave por meio de adição de roscas cônicas padrão NPT ou paralelas tipo BSP. Findadas as modificações estruturais do conjunto, procedeu-se a pintura de todo o corpo da autoclave de acordo com a norma N-2037 - Pintura de Equipamentos Submersos em Água do Mar, consistindo na aplicação de 2 demãos de tinta epóxi na cor cinza Munsell sem solventes, tolerante a superfícies molhadas.

Seguidamente aos processos de usinagem, caldeiraria e pintura, realizou-se a instalação dos componentes diretamente apensados à autoclave. Os acessórios instalados foram resistência de 1000 W rosca 1.1/4" BSP com corpo de cobre, manômetro de 70 bar e duas válvulas de segurança com abertura em 40 bar conectados a cruzeta e *nipple* de rosca 1/4" NPT, termopar tipo K de Ø6 mm e rosca 1/2" NPT. Para conexão da linha de dióxido de carbono, foi usinada uma entrada consoantes ao diâmetro da linha advinda dos cilindros, de Ø1/4" fabricada em aço inoxidável austenítico, com padrão NPT.

Como itens de regulagem, sensoriamento e segurança, foram acrescentados um termostato de alimentação convencional J/K/T, contator tripolar de 9A, dois disjuntores de 10A, autotransformador 500 VA e válvulas de retenção, esfera e reguladoras de pressão conectadas às linhas de dióxido de carbono e argônio. A Figura 11 apresenta uma vista de seção do projeto da autoclave já adaptada com os acessórios descritos anteriormente.

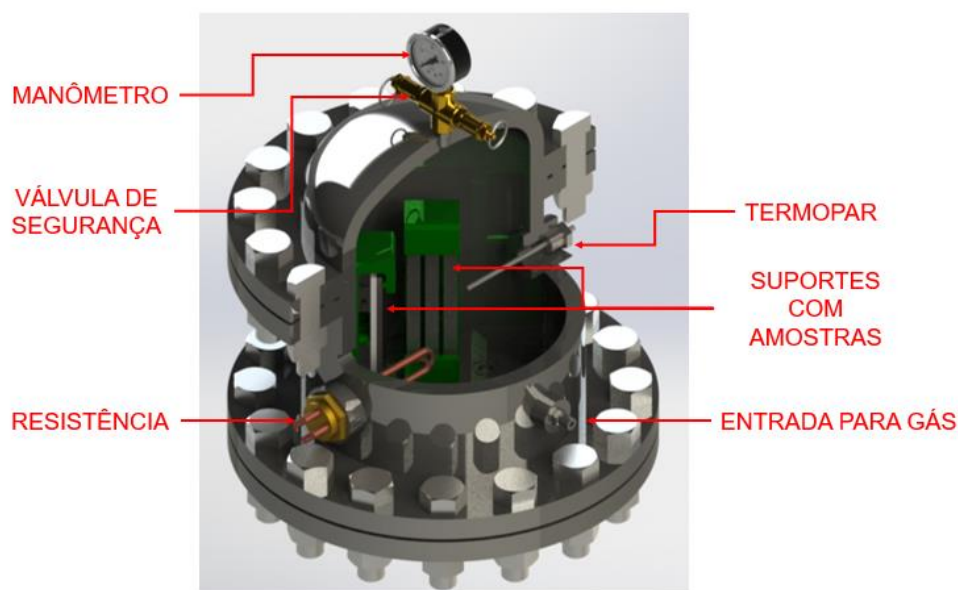


Figura 11 - Vista de seção de projeto da autoclave adaptada com acessórios.

## 4.2. Caracterização pré-ensaio

Visando diferenciar dois perfis de armadura de tração - arames 1 e 2, quanto a propriedades mecânicas, superficiais, microestruturais e a composição química, procederam-se ensaios preliminares de microdureza e rugosidade, microscopia ótica e espectrometria de emissão ótica.

Em ambos os perfis foi realizada análise química por espectrômetro de emissão ótica estacionário (Foundry Master XPert Oxford) como técnica analítica para determinação da composição elementar dos aços.

A análise metalográfica por microscopia ótica foi utilizada para investigação microestrutural das amostras, permitindo examinar o arranjo dos grãos após passar pelos processos de conformação mecânica a frio durante a fabricação dos perfis.

Precedente a cada rodada de ensaios, foram analisadas duas amostras de cada perfil de armadura. A preparação das amostras para o ensaio micrográfico envolveu o lixamento até 1200 Mesh, seguido de polimento. Após o polimento, as amostras foram atacadas através de solução reveladora de Nital a 2% (2% ácido nítrico diluído em álcool) por 1 segundo e submetidas a análise de microestrutura em microscópio ótico (Axio Lab.A1 Zeiss). Obtidas as metalografias de cada arame, uma análise de histograma foi realizada com o auxílio do *software* Fiji-ImageJ, a partir da binarização das micrografias

de cada arame e análise do percentual de área referente a microestrutura perlítica, levando em conta o contraste desse constituinte com a fase ferrítica [56].

O procedimento de ensaio de microdureza foi realizado em microdurômetro Vickers (Future Tech FM-800) a partir da aplicação de carga de 1000 gf durante 15 s. Foram realizadas dez medições de microdureza em cada perfil, aproveitando as amostras empregadas na microscopia ótica.

Amostras dos perfis também foram submetidas a análise de rugosidade na escala  $R_a$  a 0,5 mm/s em extensão de 4,8 mm em rugosímetro compacto (Mitutoyo SJ-410), visando caracterizar superficialmente ambos os perfis, sendo realizadas dez medições para cada.

#### **4.3. Ensaio de flexão em três pontos**

Foram ensaiadas três amostras de cada um dos modelos de arame para armadura de tração de acordo com a norma ASTM E290-14 [57], que prevê métodos e parâmetros para ensaio de flexão em três pontos para materiais dúcteis. Considerou-se os valores de espaçamento entre os apoios como 130 mm, largura de 14 mm e espessura de 6 mm, valores próprios aproximados de ambas as amostras. Os ensaios foram realizados em máquina de ensaios universal (Instron 3385H cal.390R) como mostra a Figura 12.

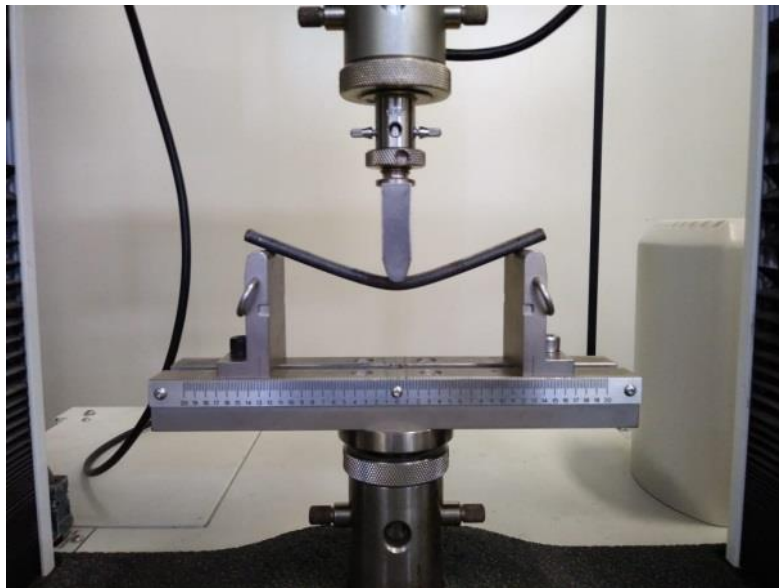


Figura 12 - Ensaio de flexão executado em máquina de ensaios universal.

As amostras foram flexionadas até alcançarem valores de deflexão no regime plástico de cerca de dez vezes o valor de deflexão na região elástica. Obtidos os valores de carga e deflexão para cada exemplar, foi gerada a curva característica de tensão por deformação específica, tal que a deformação específica para cada ponto é inferida pela Equação 10 [57]:

$$\varepsilon = \frac{6*y*h}{L^2} \quad (10)$$

onde  $\varepsilon$  é a deformação específica (mm/mm),  $y$  é a flecha (mm),  $h$  é a espessura da amostra (mm) e  $L$  é a distância entre os pontos inferiores (mm).

As amostras para os testes de CST foram preparadas em dispositivos apropriados. Os perfis foram submetidos a totalidade da tensão de escoamento por meio de suportes em aço inoxidável para aplicação de flexão em três pontos, obedecendo os procedimentos previstos na norma ASTM G39 [58] de configurações de flexão para sistemas de tensão estática, conforme mostra a Figura 13.

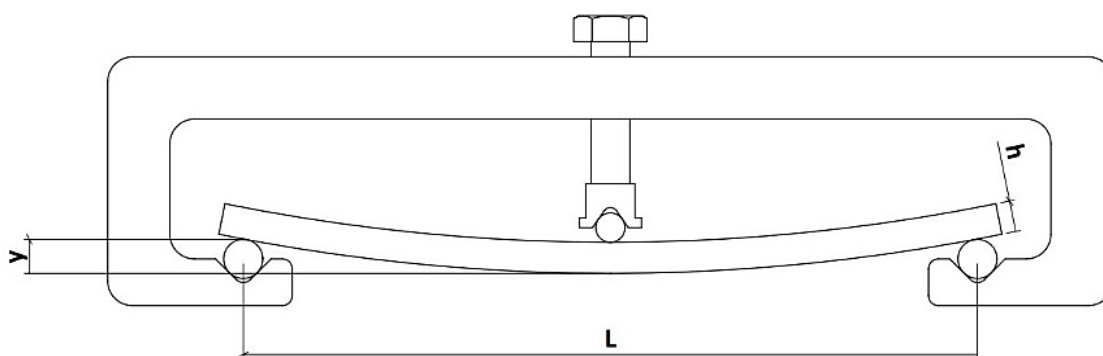


Figura 13 - Configuração esquemática de amostra e suporte para ensaio de flexão em três pontos.  
FONTE: Adaptado de ASTM (2016) [58].

As amostras de ambos os perfis foram cortadas no comprimento de 150 mm sendo fletidas livres ou acompanhadas de camada de PEAD de dimensões iguais às da amostra de arame, posicionada em contato com a face de tração da amostra. A flecha sob três pontos equivalente a tensão de escoamento foi calculada de acordo com norma [57], sendo aplicada e mensurada com o auxílio de máquina de medir por coordenadas tridimensionais (Mitutoyo Crysta-Apex S 574). A disposição das amostras é mostrada na Figura 14. A ocorrência de frestas está associada a exposição direta de parte da armadura a atmosfera corrosiva, devido a permeação da capa polimérica e a degradação da fita anti-desgaste.

O presente trabalho simula essa situação a partir da montagem dos arames nos suportes. A formação das frestas nas amostras é ocasionada pela aplicação de fita de PTFE em suas extremidades (cerca de um terço do comprimento total), emulando a camada de fitas anti-desgaste localizada entre as camadas poliméricas e a armadura metálica de tração dos *risers*.

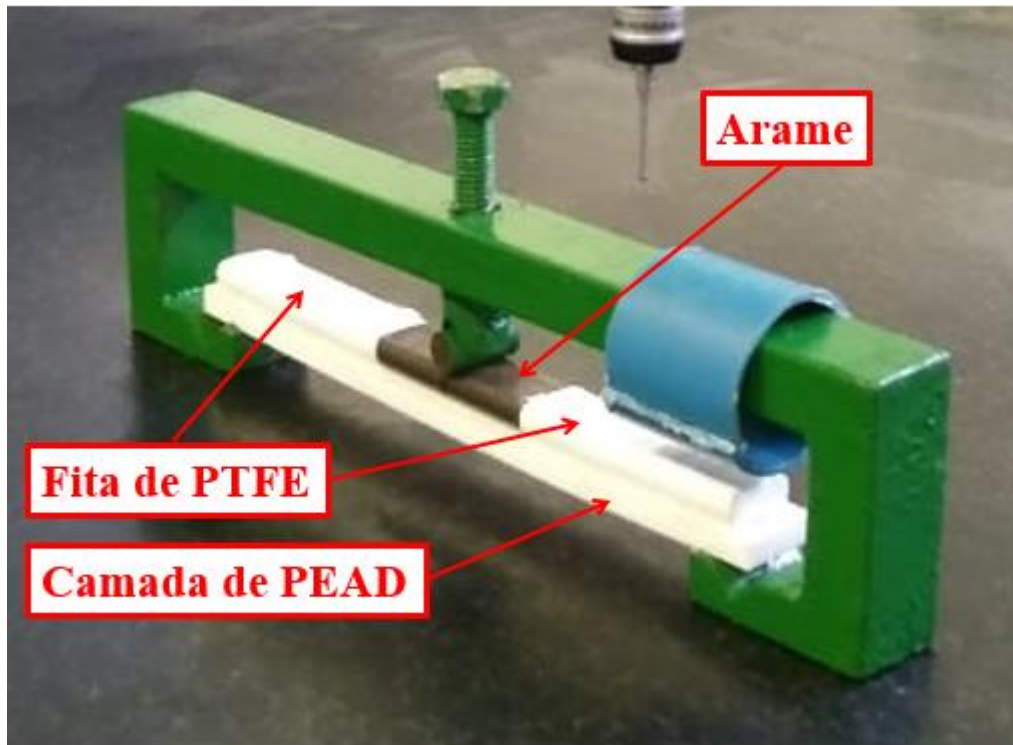


Figura 14 - Suporte individual para flexão de amostra acompanhada com placa de polietileno. A fresta ocorre na região entre o arame livre de fita e a camada PEAD.

#### 4.4. Ensaio de corrosão por imersão em laboratório

Com o intuito de determinar a taxa de corrosão e avaliar qualitativamente o processo de corrosão por frestas de ambos os perfis, foram realizadas três modalidades de ensaios envolvendo imersão no meio corrosivo anteriormente mencionado, preparado conforme a norma ASTM D1141-98 [59] cuja composição é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da água oceânica substituta. FONTE: ASTM [59].

<b>Composto</b>	<b>Concentração (g/L)</b>	<b>Composto</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
NaCl	24,53	NaHCO <sub>3</sub>	0,201
MgCl <sub>2</sub>	5,20	KBr	0,101
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,09	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,027
CaCl <sub>2</sub>	1,16	SrCl <sub>2</sub>	0,025
KCl	0,695	NaF	0,003

*pH ajustado em 8.2.*

Os perfis foram submetidos ao ensaio de corrosão por imersão em laboratório conforme os procedimentos previstos na norma ASTM G31-12 [60]. Preparou-se três cupons de cada perfil com dimensões de (26 x 15 x 6) mm, respeitando as proporções geométricas indicadas pela norma, por meio do corte das amostras com o auxílio de cortadora metalográfica (Fortel CFIII).

Todas as peças foram lixadas até 1200 Mesh, recebendo gravações individuais para posterior identificação. Antes da imersão os cupons foram pesados em balança analítica de precisão (Sum Yau FA2004C).

Os cupons foram amarrados a um travessão e imersos em um béquer contendo água oceânica substituta obedecendo a proporção entre solução e área superficial total, estabelecida como 0,2 mL/mm<sup>2</sup>. O ensaio foi realizado dentro de capela de exaustão de gases a temperatura e pressão ambientes, sem aeração ou agitação.

Os cupons permaneceram em imersão durante 21 dias, sendo novamente pesados após 168, 312 e 480 horas, obedecendo o mínimo de 150h de ensaios previstos por norma [60], para obtenção dos valores de perda de massa. Antes de cada pesagem, as amostras foram decapadas conforme a norma ASTM G1-03 [61]. De posse da área superficial total e da perda de massa de cada cupom, foi possível obter os valores de taxa de corrosão, em mm/ano, por meio da equação 11 [60].

$$taxa = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (11)$$

onde K é uma constante para taxa de corrosão de valor  $8,76 \times 10^4$  para a unidade em mm/ano, T é o tempo de exposição em horas, A é a área em cm<sup>2</sup>, W é a perda de massa

em g após a limpeza da amostra já ensaiada e D é a densidade do material em g/cm<sup>3</sup> (para o aço carbono emprega-se 7,86 g/cm<sup>3</sup>).

Dispondo das taxas de corrosão de cada perfil, foi possível também categorizar qualitativamente a severidade da corrosão, de acordo com a norma NACE SP0775-2018 [62], mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Categorização qualitativa da taxa de corrosão em aço carbono para sistemas de produção de petróleo. FONTE: NACE [62].

<b>Severidade</b>	<b>Taxa Média de Corrosão (mm/ano)</b>
Baixa	<0,025
Moderada	0,025-0,12
Alta	0,13-0,25
Severa	>0,25

Simultaneamente ao ensaio de corrosão por imersão dos cupons, foi realizado ensaio de corrosão por imersão dos perfis submetidos a totalidade da tensão de escoamento por meio de suportes em aço inoxidável para aplicação de flexão em três pontos, obedecendo os procedimentos previstos na norma ASTM G39 [58], conforme mostra a Figura 15, com aplicação de fitas de PTFE nas extremidades da amostra para indução de frestas entre camadas. As amostras foram divididas entre montadas com PEAD e livres.



Figura 15 - Disposição das amostras após aplicação de flecha.

Todos os perfis montados no suporte e submetidos a 100% da tensão de escoamento foram imersos em recipiente contendo água oceânica substituta também

obedecendo a proporção de 0,2 mL/mm<sup>2</sup> [60]. O ensaio se estendeu por 400 horas após as quais procedeu-se a avaliação dos processos de corrosão por pites, conforme estabelece a norma ASTM G 46-94 [35].

Tal investigação ocorreu por meio de subseqüentes inspeções visual e metalográfica, determinando a extensão e aparente localização dos pites. As inspeções ocorreram com auxílio de microscópio ótico (Axio Lab.A1 Zeiss). Dessa forma, foi possível estabelecer comparativos de amostras não acabadas e após sofrerem lixamento até 800 Mesh, permitindo observar o efeito qualitativo de CST associada a corrosão por frestas nesse determinado sistema.

#### **4.5. Ensaio eletroquímico**

A avaliação da taxa de corrosão por meio de técnica eletroquímica foi realizada visando obter parâmetro comparativo de susceptibilidade a corrosão dos perfis estudados. Ambos os perfis foram cortados como cupons com dimensões semelhantes às peças ensaiadas por meio de corrosão por imersão e receberam acabamento em suas faces por meio de lixamento manual até granulação 600 Mesh. Os ensaios ocorreram através do *software* Nova 2.1.3 ligado a potenciostato (Autolab PGSTAT100). Foi considerado um sistema de potencial de circuito aberto para obtenção da curva de polarização de sistema aerado, conforme proposto por Panossian *et al.* [34]. A curva foi obtida por meio da somatória das curvas de polarização de ramo anódico (Fe<sup>2+</sup>/Fe), catódico (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) e a curva de polarização por concentração da reação O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, referente ao meio aerado (sem purga).

A área superficial de 0,57 cm<sup>2</sup> das amostras foi exposta em 20 mL de solução de água oceânica substituta [59] em célula convencional de três eletrodos na qual o eletrodo prata cloreto de prata saturado (Ag/AgCl) serviu de eletrodo de referência e como contra-eletrodo foi empregado fio de platina. O escaneamento foi realizado a taxa de 1 mV/s incrementando o potencial na direção positiva. As taxas de corrosão desejadas, em mm/ano, foram determinadas pelo método de extrapolação.

#### **4.6. Ensaio de CST**

Após a aplicação do tensionamento desejado, todos os suportes devidamente montados e demarcados foram introduzidos na autoclave, em posição vertical. A adição de água do mar sintética análoga a empregada nos ensaios de imersão e eletroquímico foi realizada, até preenchimento do volume interno da autoclave e, por conseguinte, a submersão dos dispositivos de ensaio. Posteriormente o substrato foi aquecido por meio de resistência de imersão até a temperatura de 60°C ( $\pm 2$  °C) cujo sensoriamento foi realizado por termopar de imersão. Em seguida, foi executada a purga da autoclave por meio de válvula de alívio manual, para a substituição de atmosfera de ar atmosférico pela atmosfera constituída apenas de pressão parcial de gás carbônico, para proporcionar a pressão de trabalho desejada, fixada em 20 bar, por meio de válvula reguladora de pressão. Durante a primeira semana o ensaio ocorreu sob pressão atmosférica.

Após a conclusão do ensaio, com duração total programada de três meses (2190 h), foram realizadas análises voltadas à detecção dos mecanismos de falha, morfologia dos defeitos (pites) e composição dos subprodutos provenientes do processo de CST.

#### **4.7. Ensaio não-destrutivos de partículas magnéticas**

O ensaio de partículas magnéticas foi realizado em cada um dos arames ensaiados, com o intuito de detectar a ocorrência de trincas superficiais e subsuperficiais, através de aparelho portátil de magnaflux (Serv-end SEY-101-A) por via seca.

#### **4.8. Análise de profundidade de pites por microscopia ótica de seção transversal**

Após a conclusão do ensaio de CST na autoclave foram realizadas análises referentes a ocorrência de pites, a partir de microscópio ótico (Zeiss Axio Scope.A1 + Canon EOS 1000D) dos cortes longitudinais de três amostras de cada subgrupo, sendo a região de avaliação a superfície tracionada. O comprimento analisado para cada subgrupo foi de 54 mm (~40% do comprimento total de uma amostra) cujas frequência e profundidade dos pites foram determinadas por análise da seção longitudinal com o auxílio do *software* de processamento de imagens *Fiji-ImageJ*, a partir da binarização com remoção de ruídos e plotagem de perfil de intensidade de pixels por distância,

posteriormente convertido em profundidade por distância, utilizando o *software* Microsoft Excel 2016.

Para estabelecimento dos limites da região de interesse, foram considerados como extremos da região de análise os dois maiores vales e picos da superfície investigada. Uma ilustração do método aplicado é mostrada na Figura 16.

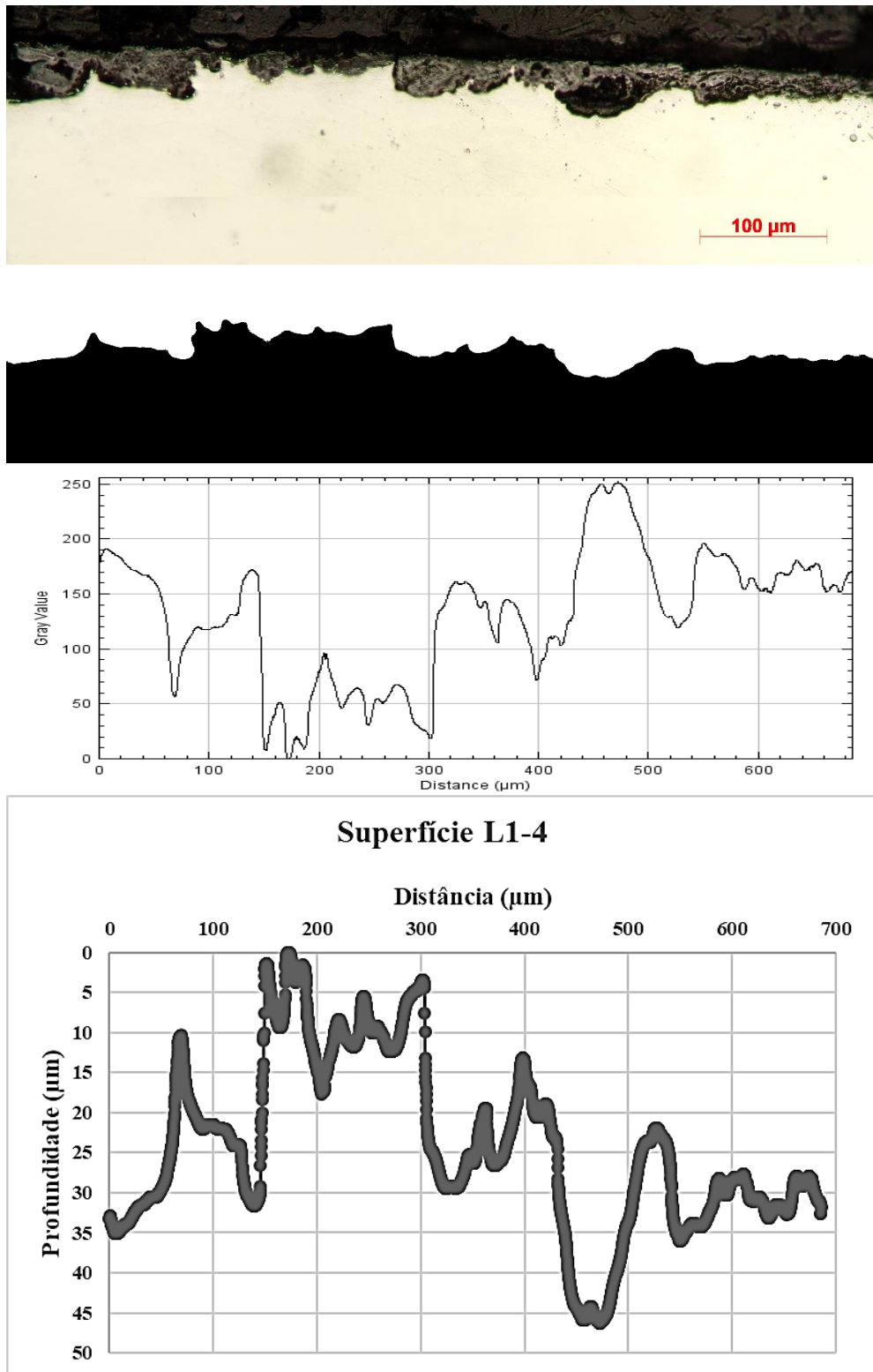


Figura 16 - Exemplo de processo de binarização e plotagem de perfil. Na sequência: microscopia da superfície; imagem binarizada; plotagem do perfil de superfície; gráfico de profundidade por distância.

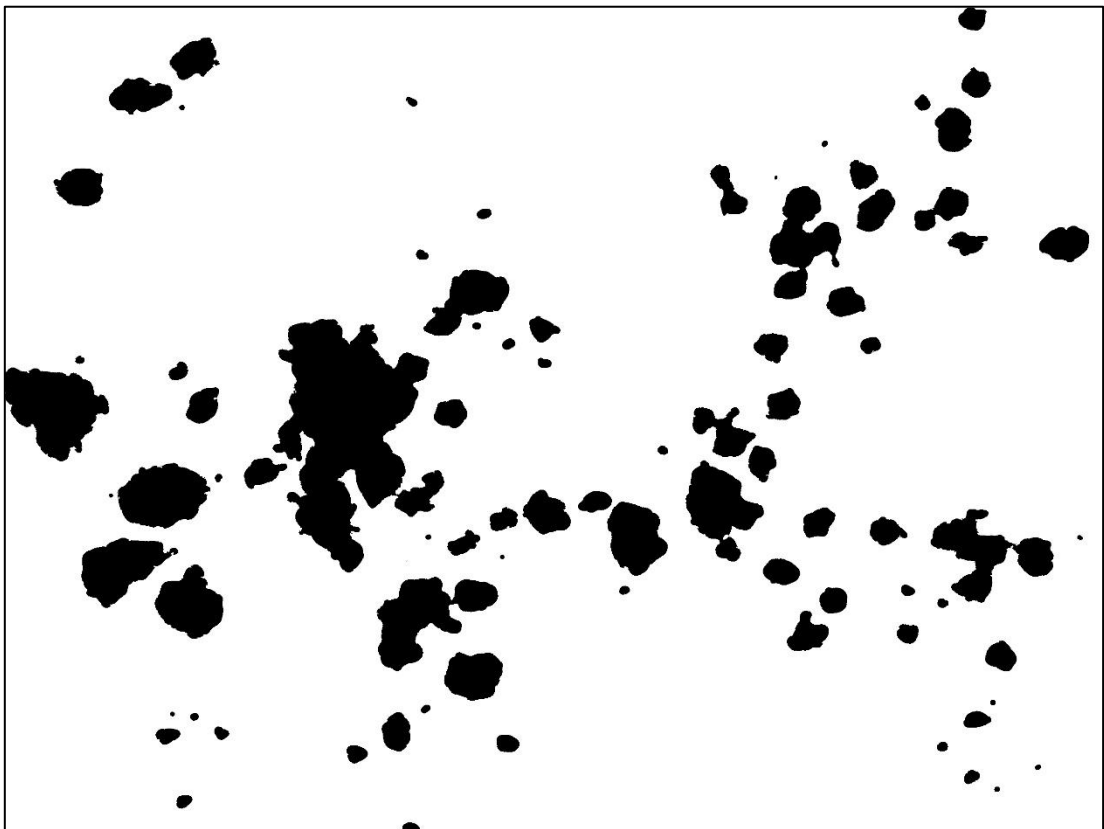
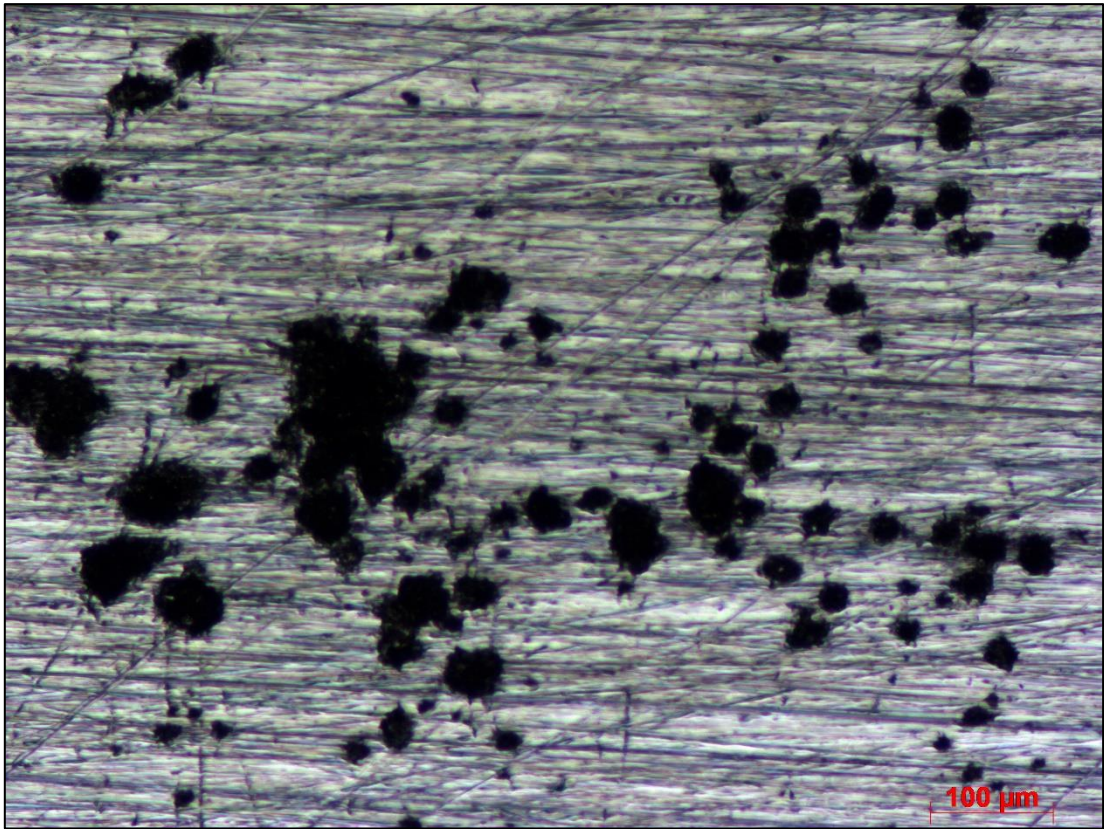
Dos dados obtidos pela análise de superfície foram extraídos os valores de profundidade média e ocorrência de pites, considerando como defeitos puntiformes geometrias cuja profundidade é igual ou superior a dimensão de abertura na seção

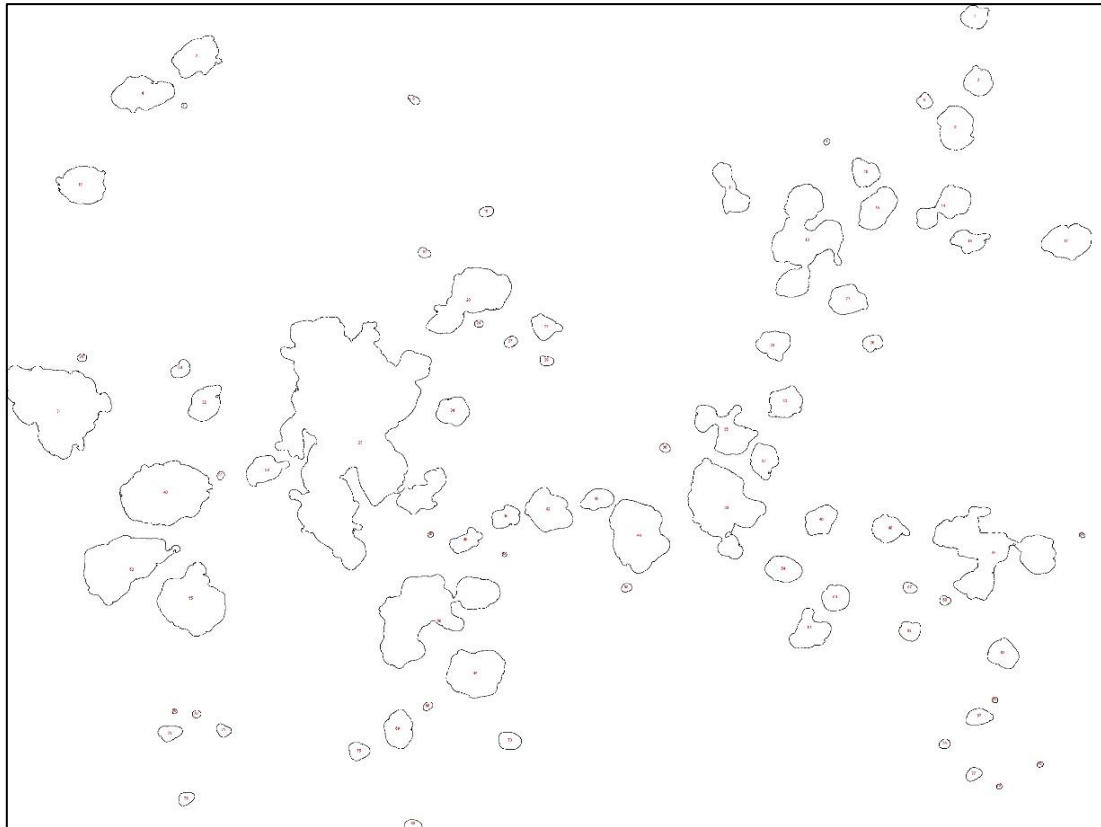
transversal, permitindo elucidar diferenças com relação ao processo corrosivo nas superfícies dos arames 1 e 2 quando em configuração de frestas.

Foi realizado o teste não-paramétrico de comparação de correlação coincidente de Mann-Whitney *post hoc* com auxílio do *software* Paleontological Statistics (PAST), a fim de validar o comparativo entre profundidades de pites. Analisou-se diferença significativa entre as medianas dos valores de profundidade de pite entre cada subgrupo independente, especificando por análise de pares entre os quais há interligação através de relação de causa e efeito. Foi estabelecido nível de significância de 0,05 (5%) cujos valores inferiores (p-valores) obtidos nos testes rejeitam a hipótese nula de não existência de diferença entre profundidades de pites de arames com e sem configuração de frestas.

#### **4.9. Análise de área e densidade de pites**

Foi realizada a medição de área e cálculo de densidade de pites na região tracionada dos arames visando estabelecer mais um parâmetro comparativo entre os perfis de corrosão puntiforme, com o auxílio do *software* de processamento de imagens Fiji-ImageJ, novamente utilizando ferramentas de binarização e remoção de ruídos e posterior demarcação de contornos externos. Tal procedimento foi seguido pela contagem de pites e medições individual e global de área, em termos absolutos e percentuais, conforme recomendação da norma ASTM G46-94 [35]. Foram consideradas como região de análise extensões de 4,7 mm por subgrupo. Para melhorar o contraste entre os pites e a superfície metálica do arame nas microscopias óticas, as regiões tracionadas foram lixadas até 600 Mesh. A sequência de processos descrita é exemplificada na Figura 17.





Summary				
File Edit Font				
Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area
SNAP-163947-0014-BINARIZADA.jpg	80	67493.925	843.674	11.075

Results	
File Edit Font Results	
	Area
1	332.647
2	904.210
3	421.791
4	1060.058
5	119.396
6	49.469
7	15.622
8	841.599
9	20.457
10	402.326
11	624.256
12	961.491
13	2909.269
14	826.845
15	749.479
16	80.837
17	884.249

Figura 17 - Medição de área e distribuição de pites em face superior tracionada de arame. Na seqüência: microscopia original; binarização com remoção de ruídos; processamento de contornos de pites; análise de partículas com contagem e medição de áreas global e unitárias.

#### **4.10. Espectroscopia Raman**

Espectroscopias referentes aos filmes passivantes de todos os subgrupos avaliados foram obtidas com o propósito de caracterizar o tipo de depósito de corrosão presente no interior dos pites. Posteriormente foi realizado comparativo com espectros já conhecidos de possíveis minerais constituintes das camadas, mais especificamente siderita e cementita.

Todos ensaios de espectroscopia Raman foram realizados em microscópio Raman compacto (Brüker Optics Senterra R200-785) integrado a *software* OPUS 6.5 com módulo espectrométrico de laser de 785 nm e potência de 100 mW. O microscópio utilizado foi o Olympus BX51 de luz refletida e objetiva de 20x com precisão de posicionamento de 0,1  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado o tempo de integração de 50s e foi avaliado intervalo de deslocamento Raman entre 88 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização pré-ensaio

As caracterizações preliminares aos ensaios de perda de massa, eletroquímicos, e de CST dos arames da armadura de tração de *risers* permitiram vislumbrar aspectos concernentes a propriedades mecânicas, textura, microestrutura e composição química. Esses resultados possibilitaram a discussão mais aprofundada do processo corrosivo tanto sob a ótica quantitativa quanto qualitativa.

Inicialmente, os resultados da análise química por espectrometria de emissão ótica são mostrados na Tabela 4. Os perfis apresentam composição química de aço alto e médio carbono comerciais respectivamente, cujas composições expõem teores percentuais de manganês e percentuais residuais de outros elementos de liga [63]. Em virtude de seu teor de carbono, esses aços possuem boa resistência ao desgaste, propriedade essencial ao processo de fabricação e operação dos arames de armadura de tração de *risers* flexíveis.

Ochoa *et al.* [48] e Al-Hassan *et al.* [64], por exemplo, investigaram a influência dos tratamentos térmicos no aço carbono quanto a resistência à corrosão em solução salina saturada em CO<sub>2</sub>, evidenciando taxas de corrosão de aços médio carbono recozidos inferiores aos temperados e revenidos. Tal diferença expõe a correlação entre tratamentos térmicos, propriedades mecânicas e corrosão cujas particularidades serão discutidas nos tópicos a seguir.

Posto que os arames de armadura de tração de *risers* demandam elevados valores de resistência à tração combinados a elevada dureza e ductibilidade, pode-se inferir que tais componentes possuem elevada energia interna, oriunda da combinação dos processos de intensa laminação a frio para obtenção dos perfis de arame. O incremento da energia está intimamente ligada com a atividade corrosiva do metal, visto que ambos são fenômenos de superfície [65], correlação que oferece mais uma justificativa a elevada propensão dos arames *riser* aos processos de degradação generalizada e localizada.

Tabela 4 - Análise química dos perfis em percentual da massa total.

<b>Perfil</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>
Arame 1	0,60 a 0,75	0,1 a 0,35	0,6 a 1	<0,025	<0,025	<0,07
Arame 2	0,30 a 0,38	0,1 a 0,35	0,6 a 1	<0,025	<0,025	<0,07

Ao combinar as características operacionais dos arames de tração dos *risers* com sua composição química, espera-se encontrar em suas metalografias microestruturas de composição e geometria próprias de perfis intensamente deformados com estrutura ferrito-perlítica.

As micrografias dos arames 1 e 2 obtidas via microscopia ótica são mostradas nas Figuras 18 e 19. Em ambas amostras é possível visualizar estrutura severamente alongada - disposição característica de aços conformados a frio para fabricação de perfis longos e esbeltos de alta resiliência, próprios dos arames de armadura de tração. Conforme esperado, é possível observar ferrita pró-eutetóide (em branco) combinada a colônias de perlita (mais escuras), condição específica de aços hipoeutetóides, conforme previsto por Colpaert [56]. Verificou-se morfologia distinta da tipicamente lamelar das regiões perlíticas e equiaxial da ferrita, dando lugar a grãos alongados com bandas de deformação caracterizadas pelas linhas pretas. Conforme esperado, a distinção entre fases se dá basicamente por contraste sem delineamento claro das lamelas. De acordo com Brandaleze [66] e Zhang et al. [67], arames de aço alto carbono (0,84% C) apresentaram decréscimo de espaçamento interlamelar perlítico em sua periferia de 200 nm para 50 nm após moderada laminação a frio (~70% de redução de área de seção transversal).

A título de comparação, as metalografias obtidas (Figuras 18 e 19) apresentaram grande semelhança com a microestrutura de aço carbono com 70% de deformação a frio exposta no capítulo de *Metalografia e Microestruturas de Aços Carbono e Baixa Liga do ASM Handbook Volume 9* [68]. Microestruturas de arames de tração estudados por Tagliari *et al.* [52] também apresentaram seção longitudinal com atributos semelhantes. Essas características são típicas do processo de conformação a frio moderada, próprias das etapas de acabamento superficial e dimensional de perfis estruturais. Os arames analisados apresentam elevadas precisão dimensional e esmerado acabamento superficial, aspectos discutidos adiante [69].

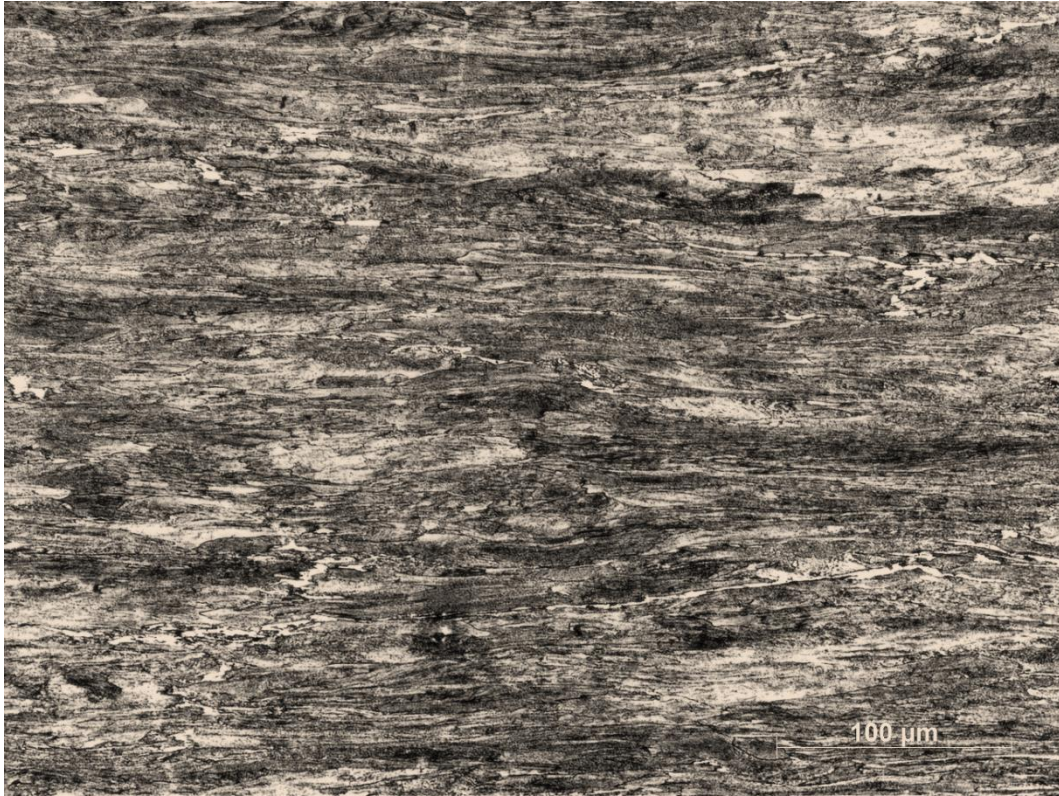


Figura 18 - Micrografia do arame 1 obtida por microscopia ótica. Ferrita (fase clara) e perlita (escura) alongadas constituem tal microestrutura.

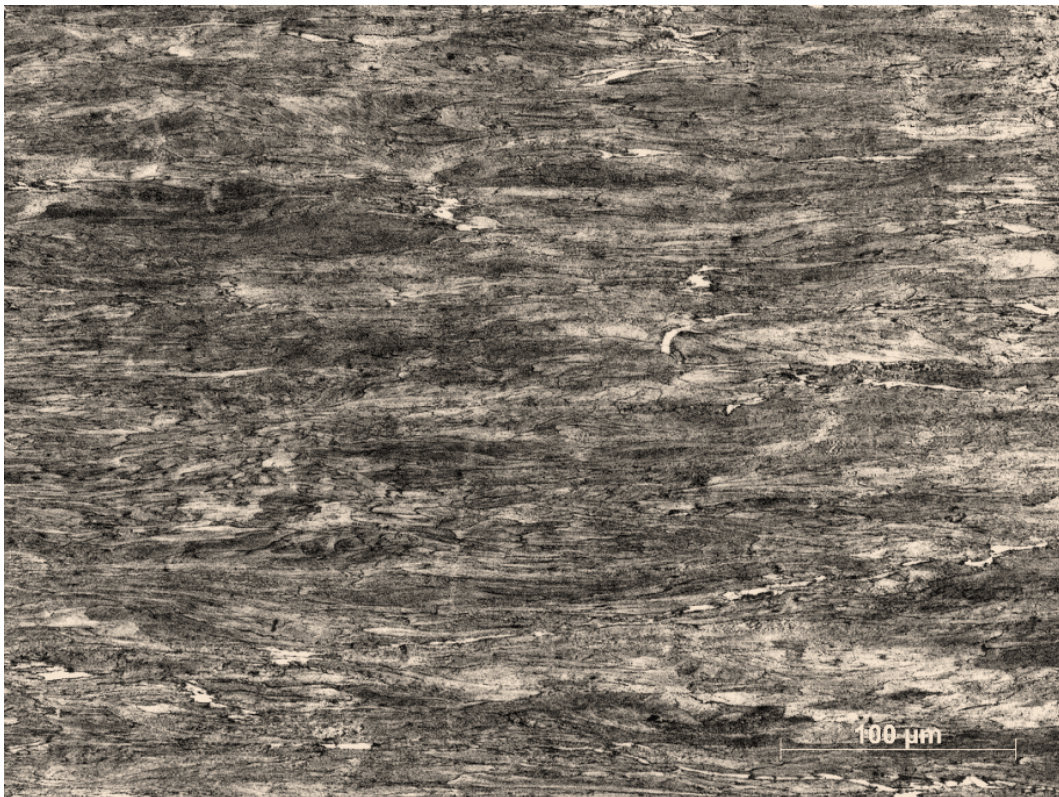


Figura 19 - Micrografia do arame 2 obtida por microscopia ótica.

Fang *et al.* [70] obtiveram resultados referentes a intensa deformação a frio de arames de aço médio carbono (0,35% C) de barras laminadas a quente de 10 mm de diâmetro para dimensões de cerca de 2,2 mm (redução de 95%). Assim como verificado nas Figuras 18 e 19, foi notado alongamento da ferrita pró-eutetóide, expostas nas micrografias da seção longitudinal. Porém foi verificada deformação mais intensa da ferrita pró-eutetóide com relação a perlita, resultando em defeitos de escala micrométrica com consequência direta na não-homogeneidade dos valores de resistência a tração entre as duas fases. Essa constatação ajuda a explicar a tendência de arames estruturais, como as armaduras de tração de *risers*, a apresentar baixa tolerância a danos mecânicos. Desse modo é bastante relevante a atuação sinérgica desses esforços mecânicos e da susceptibilidade a corrosão dos arames de aço carbono em atmosfera agressiva.

A quantidade de ferrita pró-eutetóide e perlita em um aço comum ao carbono recozido é totalmente previsível, podendo ser medido diretamente no diagrama de equilíbrio através da regra da alavanca. Ocorre que a quantidade dessas fases pode mudar em função da quantidade de deformação a frio e tratamentos termomecânicos em geral, desde que fora do equilíbrio termodinâmico. Um tratamento mais severo que resulte em mais perlita pode ter impacto na corrosão, independentemente do teor de carbono da liga.

Após processamento de imagem foi verificado que a microestrutura perlítica (regiões de tons próximos ao preto) correspondia a cerca de 30% e 60% da área da metalografia dos arames 1 e 2, respectivamente. Como esperado [68], a ferrita se apresentou como maior constituinte para o arame 2. Ray e Mondal realizaram um processamento de imagens de metalografias para a avaliação quantitativa de área relativa de colônias de perlita em estruturas ferrítico-perlíticas de aços carbono recozidos com 0,18 e 0,63% C. Os aços carbono apresentaram volumes percentuais entre 20 e 70%, condizentes com os valores experimentais referentes aos arames de *riser* analisados.

Ochoa *et al.* [51], utilizando também o *software Fiji ImageJ*, verificaram a predominância de ferrita na microestrutura de aço carbono API 5L X42 (0,21% C) submetidos a diferentes tratamento térmicos, dentre eles a normalização, recozimento e têmpera e revenimento. Os percentuais de volumes referentes a perlita apresentaram valores sensivelmente próximos aos 27%, permitindo estimar um percentual de cerca de 3% de cementita via diagrama de fase Fe-Fe<sub>3</sub>C.

Os valores de microdureza Vickers encontrados para cada perfil são os seguintes:

- Arame 1:  $320 \pm 3$  HV
- Arame 2:  $367 \pm 3$  HV

A análise de variância dos resultados apontou diferença significativa nos valores de dureza das amostras, tal como esperado, posta a diferença de teor de carbono avaliada pela análise química. A magnitude dos resultados encontrados coincide com valores próprios de processo de intensa deformação a frio aplicados a aços carbono [63]. Esse endurecimento se dá basicamente pelo processo de encruamento, caracterizado pelo trabalho a frio dos processos de conformação a frio para obtenção dos arames de tração característicos de arames e perfis esbeltos. Ao longo do processo de deformação a frio o endurecimento do aço é acompanhado pelos aumentos de limite de resistência a tração e limite de escoamento [69] sendo também observado um aumento de dureza de cerca de 115% do perfil originalmente laminado a quente [71], indicadores essenciais para análise de desempenho das armaduras de tração de *risers*, posto que a operação destes componentes apresenta valores próximos destes limites. As análises subsequentes, portanto, consideram tensões de operação na armadura do *riser* em seu limite máximo de elasticidade.

As medidas de rugosidade superficial obtidas são as seguintes:

- Arame 1:  $0,5 \pm 0,04 \mu\text{m}$
- Arame 2:  $1,2 \pm 0,05 \mu\text{m}$

De acordo com a análise de variância, os valores de rugosidade apresentaram diferença significativa. Ambos perfis apresentaram valores de rugosidade característicos de perfis deformados a frio. O arame 1 apresentou rugosidade superficial tipo polida própria de classe N5, inerente a aplicações de exigência máxima de qualidade superficial e de sujeição a alta pressão não desmontáveis. O arame 2 apresentou valores típicos de textura polida pertinentes a classe N6, de menor exigência superficial que a anterior, porém própria de superfícies expostas a elevados deslizamento e pressão, situação presenciada na montagem e operação de tubos *riser* de camadas não-aderentes [72].

Takahashi *et al.* [73] avaliaram a influência da rugosidade na resistência a corrosão do aço carbono SAE 1020. Foram observados valores de taxa de corrosão inferiores em perfis de rugosidade correspondentes a perfis semipolidos ( $\sim 0,7 \mu\text{m}$ ), quando comparados a perfis de superfície semi-acabada ( $\sim 4,0 \mu\text{m}$ ). No entanto, em termos de corrosão localizada, foram verificados diversos indicadores de corrosão localizada em forma de pites e microtrincas, caracterizadas por defeitos pontuais de adesão das camadas de óxido. Apesar da superfície ser notavelmente menos eletroquimicamente ativa, há maior propensão a defeitos localizados de filmes protetivos.

## 5.2. Ensaio de flexão em três pontos

Os valores de tensão de escoamento e flecha equivalente aplicados nas amostras de arames 1 e 2 obtidos via ensaios de flexão em três pontos são expostos na Tabela 5. Tratam-se de valores severamente maiores que os observados em aços apenas laminados a quente, que apresentam tensões de escoamento entre 300 e 400 MPa [71], revelando um notável incremento na resistência às solicitações mecânicas via intensa deformação a frio.

A diferença entre tensões de escoamento dos dois arames e, por conseguinte, da flecha equivalente aplicada no suporte para ensaio, foi de cerca de 30%, justificável pelo teor de carbono distinto de cada arame.

Conforme mencionado anteriormente, Tagliari *et al.* [52] realizaram análises sob ambiente corrosivo de arames de armadura semelhantes aos do presente trabalho. As propriedades mecânicas para as amostras perlítico-ferríticas foram tensão de escoamento de 1266 MPa e dureza de 393 HV, condizentes com os valores obtidos para as amostras estudadas.

Tabela 5 - Valores de tensão de escoamento e flecha equivalente referentes aos dois arames.

Perfil	Tensão de escoamento média (MPa)	Flecha equivalente aplicada (mm)
Arame 1	1364 ± 70	4,7 ± 0,2
Arame 2	957 ± 57	3,5 ± 0,2

## 5.3. Ensaios de corrosão por imersão em laboratório e eletroquímico

### 5.3.1. Ensaio de perda de massa

As perdas de massa e taxas de corrosão médias medidas nos cupons de imersão, acompanhadas de suas respectivas categorizações qualitativas quanto a taxa de corrosão generalizada de aços carbono são mostradas na Figura 20 e detalhadas na Tabela 6. O aumento no tempo de imersão proporcionou sucessivos incrementos na taxa de corrosão média para ambos os perfis e a linha de tendência por ajuste logarítmico resultou em propensão de crescimento das taxas de corrosão.

Tabela 6 - Taxa de corrosão por imersão e categorização qualitativa conforme NACE SP0775-2018 [62].

Perfil	Tempo de imersão (h)	Perda de massa média (mg)	Taxa de corrosão média (mm/ano)	Categoria qualitativa de corrosão
Arame 1	168	5,8 ± 1	0,02973	Moderada
	312	19,1 ± 2	0,05263	Moderada
	480	30,7 ± 3	0,05503	Moderada
Arame 2	168	5,6 ± 0,0	0,02798	Moderada
	312	17,2 ± 1	0,04637	Moderada
	480	30,3 ± 1	0,05291	Moderada

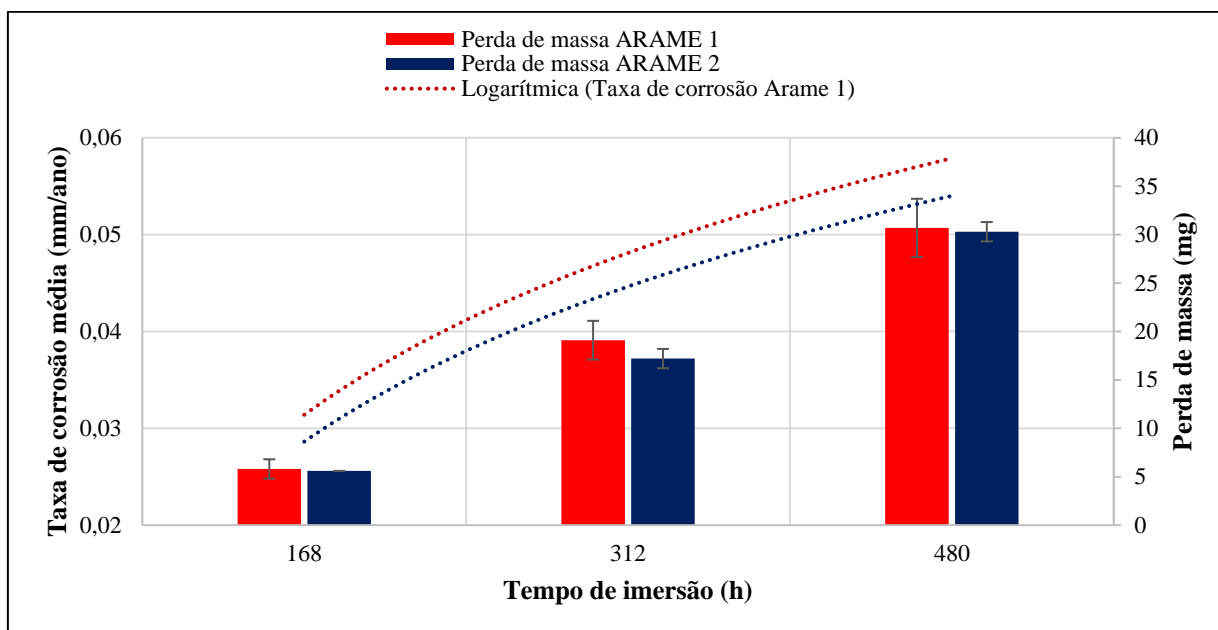


Figura 20 - Taxa de corrosão e perda de massa em ensaio de corrosão por imersão dos cupons de ambos arames.

Após verificação por análise de variância, verificou-se que os arames não apresentaram diferença significativa de resultados para este ensaio, o que é compatível com as discussões acerca de composição química, metalografia e rugosidade realizadas anteriormente. Nor Asma et al. [74] avaliaram a influência do acabamento superficial na taxa de corrosão em solução de NaCl saturada em CO<sub>2</sub> sob condição estática de aço carbono BS 970 (0,14% C). Para tal, os cupons foram polidos com lixas de granulação 60, 240, 400, 600, 800 e 1200 Mesh. As taxas de corrosão não apresentaram diferenças consideráveis entre si e não tiveram variação considerável com o aumento do tempo de imersão, assim como as linhas de tendência logarítmicas aplicadas às curvas dos dois arames do presente trabalho. Infere-se dessa forma que a obtenção de perdas de massa e taxas de corrosão a partir deste tipo de ensaio não está necessariamente relacionada com a rugosidade superficial, tendendo a apresentar curvas bastante semelhantes para quaisquer valores de acabamento superficial proporcionados por lixas dentro do intervalo de granulação comumente utilizado.

Comparando a categorização da NACE [62] com as curvas de tendência obtidas nos ensaios de corrosão por imersão, conclui-se que para obtenção de taxas de corrosão altas (0,13 mm/ano) é necessário um período de ensaio de cerca de dez meses. Já para haver equivalência com os resultados obtidos por polarização eletroquímica, mais detalhados posteriormente, seria necessária a imersão por cerca de trinta meses. Esses comparativos são expostos na Figura 21. Conclui-se deste experimento, portanto, que é necessário um intervalo superior de ensaio para determinar curvas características de perda de massa e taxa de corrosão, o que limita os ensaios de corrosão por imersão neste intervalo a aplicação de curvas de tendência.

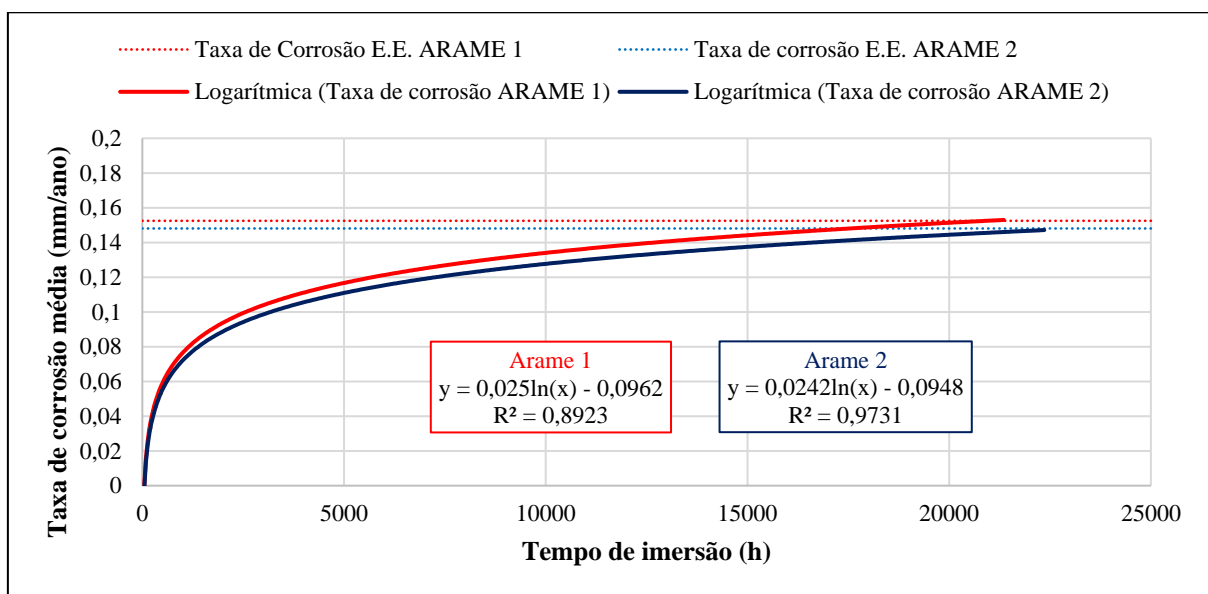


Figura 21 - Curvas de tendência das taxas de corrosão por imersão extrapoladas.

### 5.3.2. Ensaio eletroquímico de polarização

A Figura 22 mostra as curvas de polarização obtidas. Após a extrapolação de Tafel das curvas de polarização foi possível determinar a taxa de corrosão generalizada dos arames em sistema aerado com varredura rápida. As densidades de corrente e potenciais de corrosão dos arames apresentaram valores muito próximos (Tabela 7), caracterizando materiais com comportamento semelhante quanto a degradação em água oceânica, tanto em relação ao início do processo corrosivo quanto a sua velocidade. As taxas obtidas se enquadram na categoria prevista pela NACE [62] de alta susceptibilidade a corrosão.

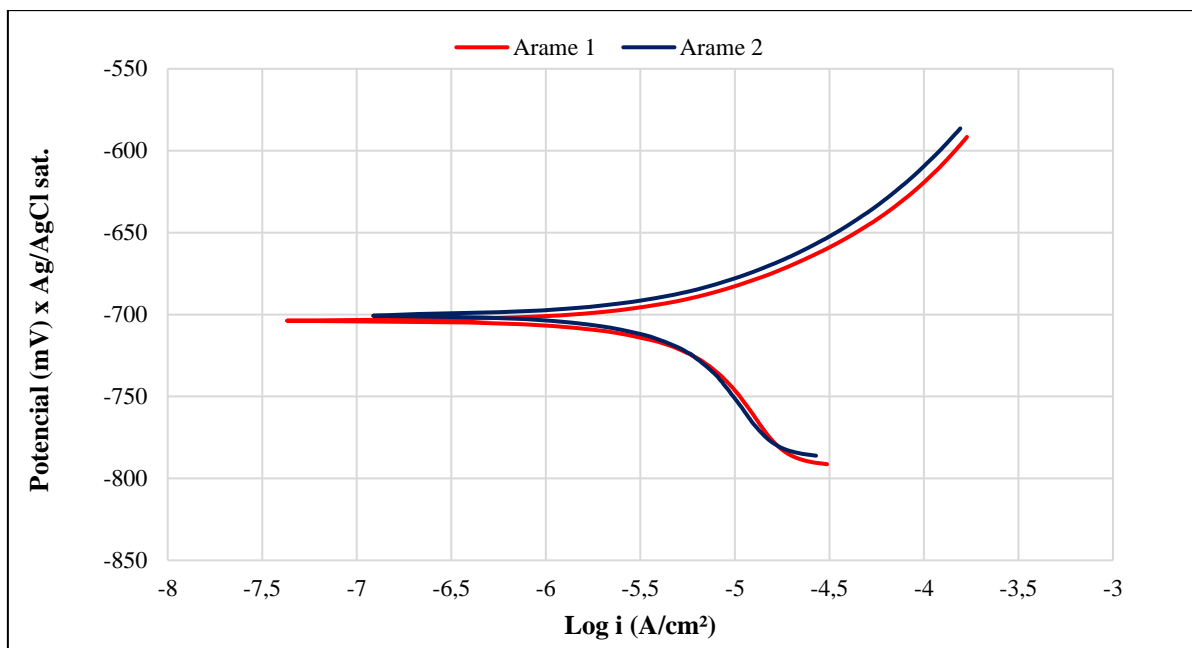


Figura 22 - Curvas de polarização eletroquímica dos perfis de arame 1 e 2 expostos a água oceânica substituída em potencial de circuito aberto.

Tabela 7 - Taxa de corrosão obtida por ensaio eletroquímico e categorização qualitativa conforme NACE SP0775-2005 [62].

Perfil	Taxa de corrosão média (mm/ano)	Potencial de corrosão (mV/Ag/AgCl)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Categoria qualitativa de corrosão
Arame 1	$0,15249 \pm 1,00 \times 10^{-3}$	-703,82	7,2	Alta
Arame 2	$0,14808 \pm 5,03 \times 10^{-3}$	-700,3	7,4	Alta

Em virtude da velocidade de varredura e a não purga do sistema, nota-se uma inflexão no braço catódico da curva resultante de polarização, característica da interferência da reação catódica  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  referente a aeração do meio. O advento da oxigenação tende a deslocar o potencial e a densidade de corrente para valores mais positivos [34].

Em virtude da alta taxa de varredura durante esse ensaio de polarização eletroquímica, foi verificada a ausência de potenciais críticos de formação de pites, bastante evidente em curvas de polarização sob varreduras mais lentas (décimos de volt por segundo). Essa sensibilidade das curvas de polarização em aços carbono salienta a abordagem de Kermani *et al.* [17] e Papavisanam [75] em que a corrosão puntiforme para esses aços deve ser abordada de maneira distinta à clássica (formação de filme passivo, iniciação de pites e propagação). A abordagem alternativa enfatiza os ciclos de repassivação e falha das camadas superficiais até o momento em que os pites entrem em

fase de propagação a taxas superiores à de reconstrução de precipitados protetivos, com severas variações de pH no decorrer desse processo.

Para a faixa de potencial analisada (entre -1,2 e -0,4 mV) é possível considerar o sistema como Fe/H<sub>2</sub>O, posto que tanto cátion sódio quanto ânion cloreto não participam das reações do eletrodo de aço [34]. Dessa forma, é possível expandir a comparação de potenciais e velocidades de corrosão dos arames estudados com resultados de outros aços carbono e aços liga presentes na literatura (Figura 23). Valores equivalentes de taxa de corrosão baseados nos resultados de densidade de corrente expostos nos trabalhos comparados são mostrados na Figura 24, com base em tabelas de fatores de conversão de mA.cm<sup>-2</sup> para mm/ano [76,77].

Foi possível constatar maior velocidade de corrosão, porém com valores bastante próximos, na comparação com a curva de polarização obtida para aço carbono ASTM 1008 normalizados e laminados a quente [34], justificável, dentre outros pontos, pela maior energia interna presente na estrutura deformada a frio.

Tagliari *et al.* [52] obtiveram valores de potencial de corrosão praticamente iguais com aumento sensível da densidade de corrente indicando relativa semelhança com as amostras analisadas.

Com relação a influência do teor de carbono e elementos de liga, notou-se valores sistematicamente maiores da densidade de corrente para aços ferramenta AISI H10 modificados (0,36% C; 2,96% Cr; 2,86% Mo; 0,41% V) [78] com necessidade de tratamentos termoquímicos de nitretação para adequar os parâmetros eletroquímicos a patamares mais aceitáveis.

Estudos realizados por Obot *et al.* (2019) [79] se basearam em ensaios eletroquímicos em cupons de aço carbono API 5L X60 (0,26% C) em solução de NaCl saturada em CO<sub>2</sub> em célula de três eletrodos análoga a realizada aqui. Para condições estáticas, foram obtidos valores de densidade de corrente superiores, evidenciando o efeito da corrosão doce em aço carbono na velocidade de corrosão. A saturação de CO<sub>2</sub> tanto nos sistemas CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O quanto em sistemas CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> ocasiona aumentos significativos nas taxas de corrosão, diretamente relacionadas a variação das densidades de corrente, quando comparada a sistemas Fe/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>.

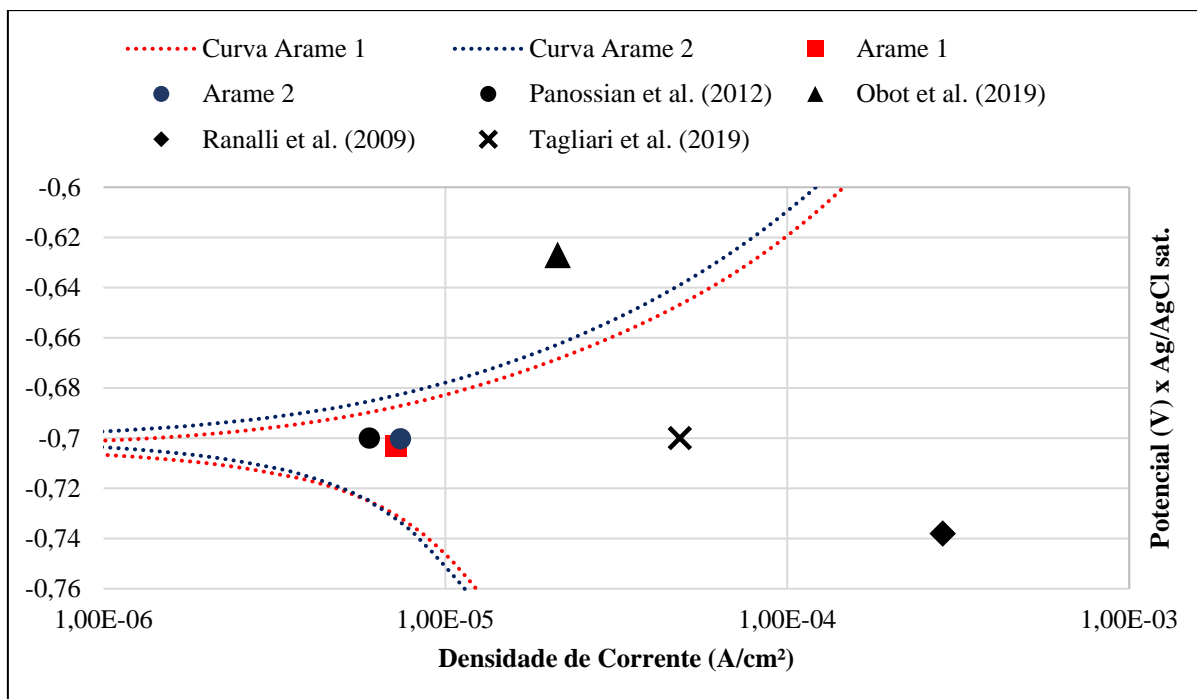


Figura 23 - Comparação de potenciais e densidades de corrente de corrosão entre amostras e literatura.



Figura 24 - Comparativo de taxas de corrosão equivalentes entre amostras e literatura.

### 5.3.3. Ensaio de CST a pressão atmosférica

Comparativos entre micrografias das regiões tensionadas dos arames ensaiados em montagens livres e com camada de PEAD (Figuras 25 a 28) mostram notável diferença com relação a indicadores de corrosão localizada. As amostras montadas com camada de PEAD apresentaram diversos pontos de corrosão puntiforme distribuídos em “colônias”, o que sugere uma influência do fator “corrosão por fresta” na maior

intensidade do processo corrosivo localizado. A diferença entre o desempenho dos arames livres e montados com PEAD pode ser explicada como uma combinação entre os fatores de acidificação do meio, acúmulo de íons cloreto e rugosidade superficial.

As Figuras 27 e 28 apresentam as amostras após lixamento até 800 Mesh da região tensionada, visando tornar mais evidente a maior densidade de magnitude de pites oriundos de corrosão por frestas associada a CST. Assim como verificado por metalografia, análise química e ensaios de rugosidade e dureza, não há grande discrepância entre os arames 1 e 2 quanto a corrosão localizada quando tensionados com a camada de PEAD. Como se trata de imersão sob parâmetros análogos ao ensaio de polarização eletroquímica, a imersão dos arames tensionados apresentou concentração de pites dentre gotículas com a cor alaranjada, característica de formação de filme de óxido.

Uma vez que o tempo total de imersão foi semelhante ao dos ensaios de perda de massa, depreende-se que os filmes de óxido de ferro foram formados precocemente e em virtude de tensionamento associado ao efeito oclusivo das frestas. Para aferições de parâmetros de corrosão generalizada, tais quais as curvas de polarização eletroquímica anteriormente obtidas, é possível realizar a aproximação com um sistema  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ , assim sendo para o ensaio de CST associado a frestas a pressão atmosférica. Como a fresta é considerada um subsistema com concentrações de impurezas, íons e saturação próprios, é possível observar maior severidade com relação a corrosão localizada. A formação e aprofundamento de pites nas regiões de oclusão do sistema está ligada justamente a saturação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e formação antecipada de precipitado pouco coeso e frágil. Para os ensaios preliminares de imersão, considera-se a formação de óxido de ferro muito mais rapidamente degradado sob maiores concentrações de  $\text{O}_2$  na solução oclusa pela fresta [80,81].

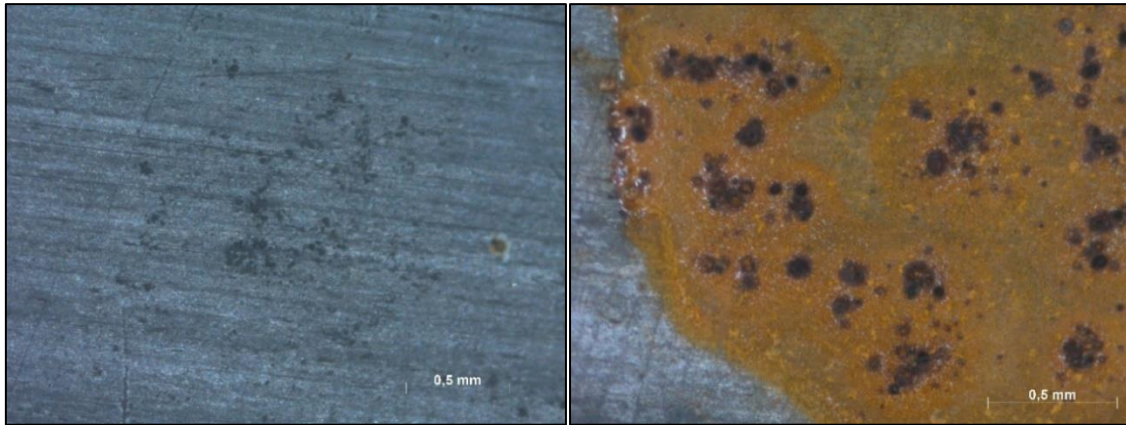


Figura 25 - Comparativo de micrografias do arame 1 obtidas por microscopia ótica sem acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.

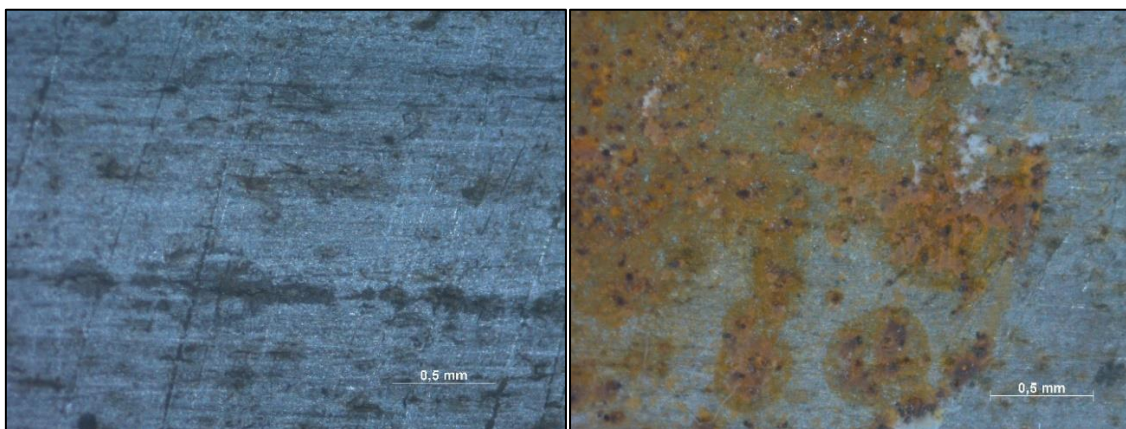


Figura 26 - Comparativo de micrografias do arame 2 obtidas por microscopia ótica sem acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.

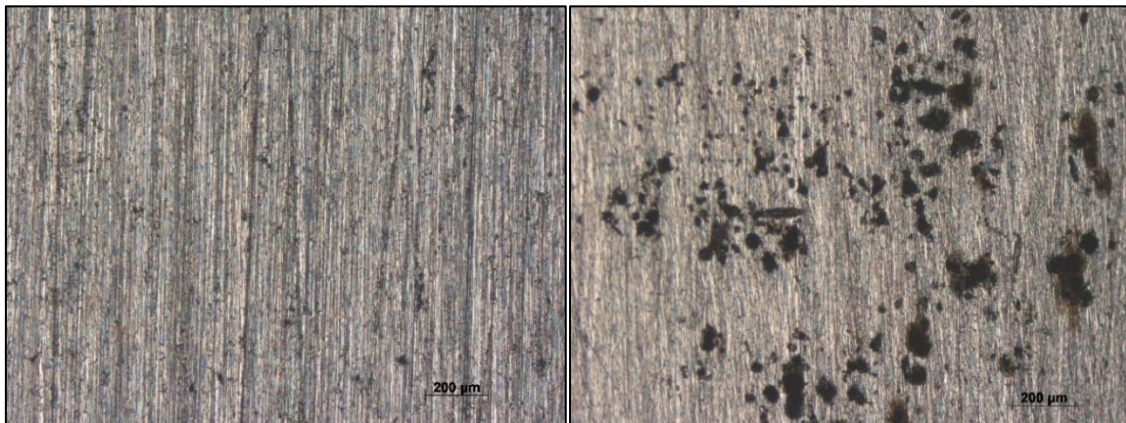


Figura 27 - Comparativo de micrografias do arame 1 obtidas por microscopia ótica após acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.

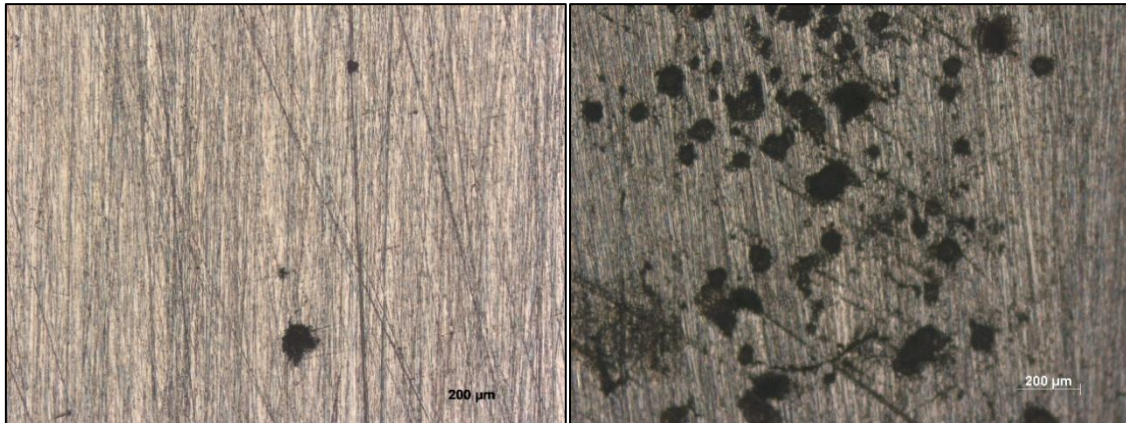


Figura 28 - Comparativo de micrografias do arame 2 obtidas por microscopia ótica após acabamento por lixamento. À esquerda: amostra imersa livre; à direita: amostra imersa com camada de PEAD.

Diversos estudos relacionando rugosidade e taxa de corrosão apontam que aços carbono com acabamento polido são particularmente mais vulneráveis a corrosão localizada e generalizada, ainda que para grande maioria dos metais ferrosos e não-ferrosos o aumento da rugosidade represente também maiores taxas de corrosão [82,83]. Toloei *et al.* [84] comparou a severidade da corrosão entre amostras de aço carbono em solução de ácido sulfúrico desgastadas com lixas de granulação 60, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800 e 1200 Mesh cujos menores valores indicam maior rugosidade superficial. Avaliações das curvas de polarização apontaram crescimento da taxa de corrosão com a diminuição da rugosidade, notável por praticamente dobrar de valor quando comparadas as lixas 60 e 1200 Mesh.

Expandindo esse estudo para os arames de tração estudados, pode-se concluir que as armaduras de aço carbono apresentam considerável vulnerabilidade a corrosão localizada já que como indicado anteriormente, são fabricadas com acabamento superficial equivalente a lixas intermediárias (~ 400 Mesh) [85]. A associação desse fator com a ocorrência de frestas é um potencializador de corrosão localizada, pois há tendência de saturação precoce de íons de ferro no sistema e consequente deposição incongruente de óxidos e carbonato de ferro cujos rompimentos pontuais são diretamente relacionados a severidade e distribuição da corrosão por pites.

Yang *et al.* [86] compararam flutuações inversamente proporcionais da densidade de corrente e do potencial de corrosão, quando atingida a fase de corrosão por pites em aço carbono A516-70 (0,35% C) em solução de íons cloreto. Ao longo do tempo de imersão, as flutuações foram se apresentando mais frequentes, tal como indicam as curvas de polarização de superfícies passivadas de aço carbono. Ao mesmo tempo se observaram

pontos de corrosão localizada de caráter fino e profundo (filiforme) próprios da corrosão por frestas. A instabilidade dos sinais de densidade de corrente, acompanhada por progressivamente mais frequentes e intensos picos de corrente indica taxas de corrosão distintas do restante do sistema com valores severamente superiores aos observados para corrosão generalizada. Esse parâmetro é fundamental para o entendimento do efeito das frestas na degradação de aços carbono e foi amplamente expandida para meios mais agressivos, tais como as soluções salinas sob altas pressões e saturadas em CO<sub>2</sub>, conforme sumarizado por Barker *et al.* [87] e avaliado pelo presente trabalho.

## **5.4. Ensaio de CST em meio doce**

### **5.4.1. Ensaio não destrutivo de partículas magnéticas por via seca**

Os ensaios não-destrutivos de partículas magnética por via seca não detectaram nenhum defeito superficial ou subsuperficial que remetesse a trincas, indicando apenas algumas colônias de pites (principalmente em amostras ensaiadas na configuração de frestas), conforme mostram as Figuras 29 e 30. Dessa forma, infere-se que ensaios não-destrutivos convencionais, por certo, não conduzem a resultados muito expressivos, visto sua resolução frente a magnitude dos defeitos puntiformes superficiais, normalmente de resolução micrométrica. Entretanto, a aplicação desse ensaio permite inferir que não se formaram trincas nas amostras, sendo este o resultado mais importante do ensaio.



Figura 29 - Resultado de ensaio de partículas magnéticas por via seca em face superior tracionada de arame 2 livre.



Figura 30 - Resultado de ensaio de partículas magnéticas por via seca em face superior tracionada de arame 2 com camada de PEAD.

#### **5.4.2. Análise de profundidade de pites por microscopia ótica de seção transversal**

A análise de profundidade de pites por plotagem de superfície, conforme processo descrito anteriormente, possibilitou diferenciar a susceptibilidade quanto a corrosão por pites sob água oceânica saturada em CO<sub>2</sub> relativa a arames de armadura de tração montados livres e com camada de PEAD. Após a microscopia da superfície da seção transversal de cada uma das amostras avaliadas, foi possível traçar o perfil de degradação dos arames. Algumas seções representativas das microscopias avaliadas são mostradas nas Figuras 31 e 32. Desde já é possível observar distinções entre arames montados com camada de PEAD e livres, notáveis por geometrias de pites elípticas e subsuperficiais escavadas, à medida que os arames montados livres apresentam menor frequência de aparição de cavidades e pites muito mais rasos, caracterizando um processo de degradação menos agressivo.

A avaliação sob a ótica de corte transversal corrobora com o que encontramos em ensaios sob pressão atmosférica cujas amostras montadas com camada de PEAD apresentaram notável corrosão localizada. A influência direta da geometria de fresta, portanto, é um elemento diretamente ligado a intensificação da corrosão puntiforme. Quanto a diferença entre os arames 1 e 2, tal como observado nos ensaios eletroquímicos, não houve diferença notável na degradação localizada dos arames montados com PEAD. Essa correspondência é salientada pela análise estatística apresentada posteriormente.

Estudos abordando os efeitos corrosivos em sistema aquoso saturado em CO<sub>2</sub> associado a CST são bastante recentes, porém possuem resultados convergentes sob a ótica eletroquímica. Hua *et al.* [88] avaliaram taxas de corrosão generalizada e por pites em aço carbono UNS G15130 (0,12% C), com acabamento superficial de lixa 800 Mesh (semipolido) - parâmetros semelhantes aos dos ensaios eletroquímicos executados aqui nos arames de tração. Os ensaios foram realizados a uma pressão parcial de CO<sub>2</sub> de 80 bar a 35 °C e apresentaram taxa de corrosão generalizada de 0,1 mm/ano cuja magnitude se equipara a dos valores de corrosão generalizada encontrados nos ensaios eletroquímicos dos arames 1 e 2 (Figura 24). O efeito da saturação de CO<sub>2</sub> observado reside basicamente na taxa de corrosão por pites, com valores próximos a 1 mm/ano. Perfilometrias executadas nessas amostras apresentaram pites finos e profundos - na ordem de 10 µm, após exposição por 48 h ao sistema. Valores análogos foram observados

por Farelas *et al.* [89], contemplando o efeito direto da saturação de CO<sub>2</sub> na severidade da corrosão localizada.

Li *et al.* [81] avaliaram os efeitos sinérgicos da ocorrência de frestas e do tensionamento de amostras de aço carbono API N80 (0,42% C) sob solução aquosa saturada de CO<sub>2</sub>. Foram verificados incrementos na taxa de corrosão e densidade de corrente e deslocamento negativo do potencial de corrosão quando aplicadas tensões próximas ao escoamento do material. Quanto ao efeito combinado de tensão e fresta, foi detectado por perfilometria notável aprofundamento das cavidades de corrosão nas regiões de fresta, praticamente dobrando o valor de profundidade quando aplicado tensionamento próximo ao escoamento.

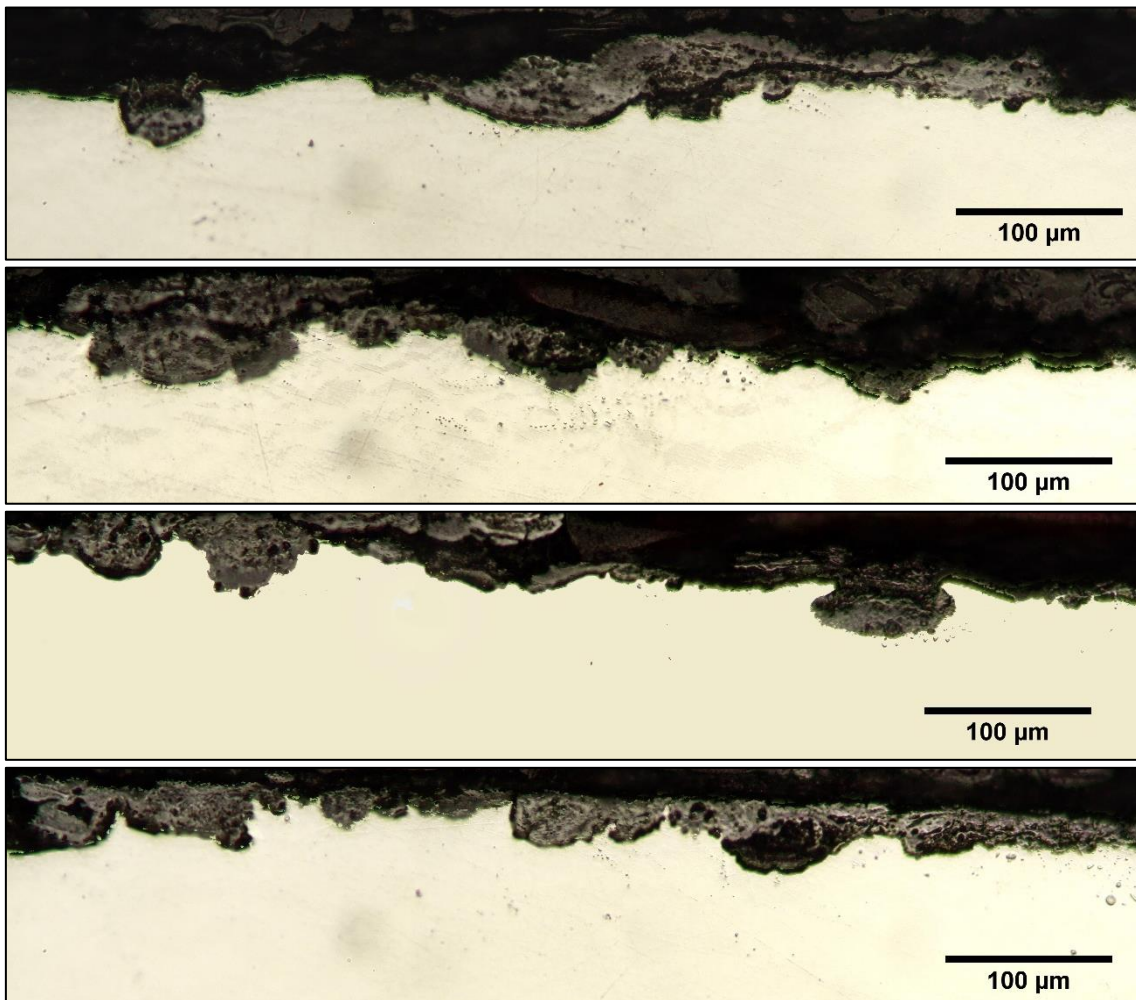


Figura 31 - Seções transversais do arame 1 montado com camada de PEAD.

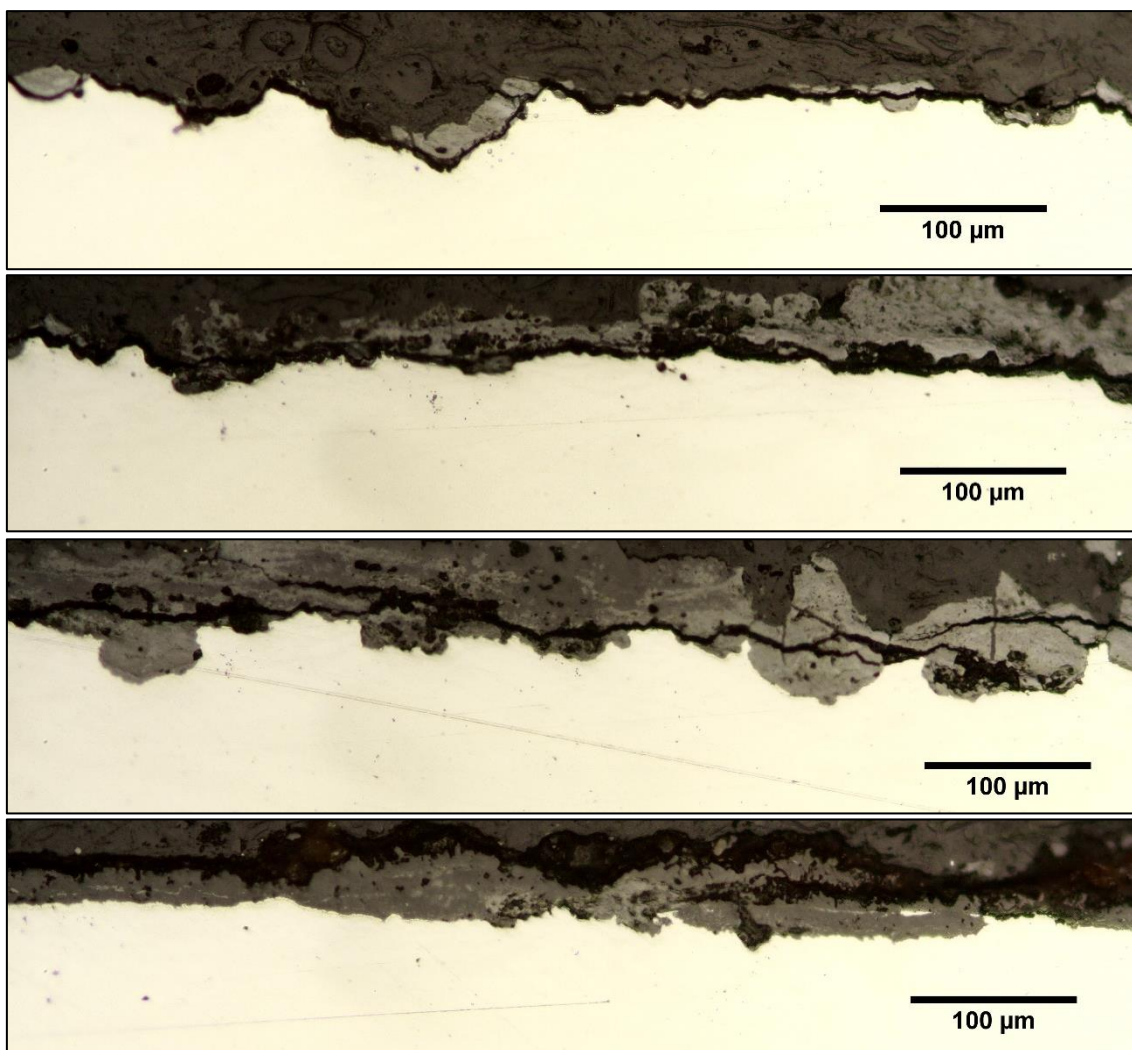


Figura 32 - Seções transversais de arame 1 montado livre.

A binarização das microscopias combinada à ferramenta de plotagem de superfície permitiu obter valores de largura e profundidade das cavidades decorrentes da corrosão. Destas plotagens foi possível avaliar a frequência, geometria e penetração de pites e, por conseguinte, o potencial efeito da fresta na degradação de arames de armadura de tração. As Figuras 33 e 34 mostram o perfil de varredura de cada um dos arames montados com PEAD e livres e comparativo entre as plotagens de superfícies das suas seções transversais, indicados nas mesmas cores. Assim como observado anteriormente pelas micrografias, é possível verificar superfícies severamente mais acidentadas em se tratando dos arames montados com PEAD. A ocorrência de valores de profundidade entre 60 e 80 µm principalmente para amostras com PEAD evidencia o efeito deletério da configuração de frestas quanto a CST nas condições de pressão e temperatura e em solução saturada de CO<sub>2</sub>.

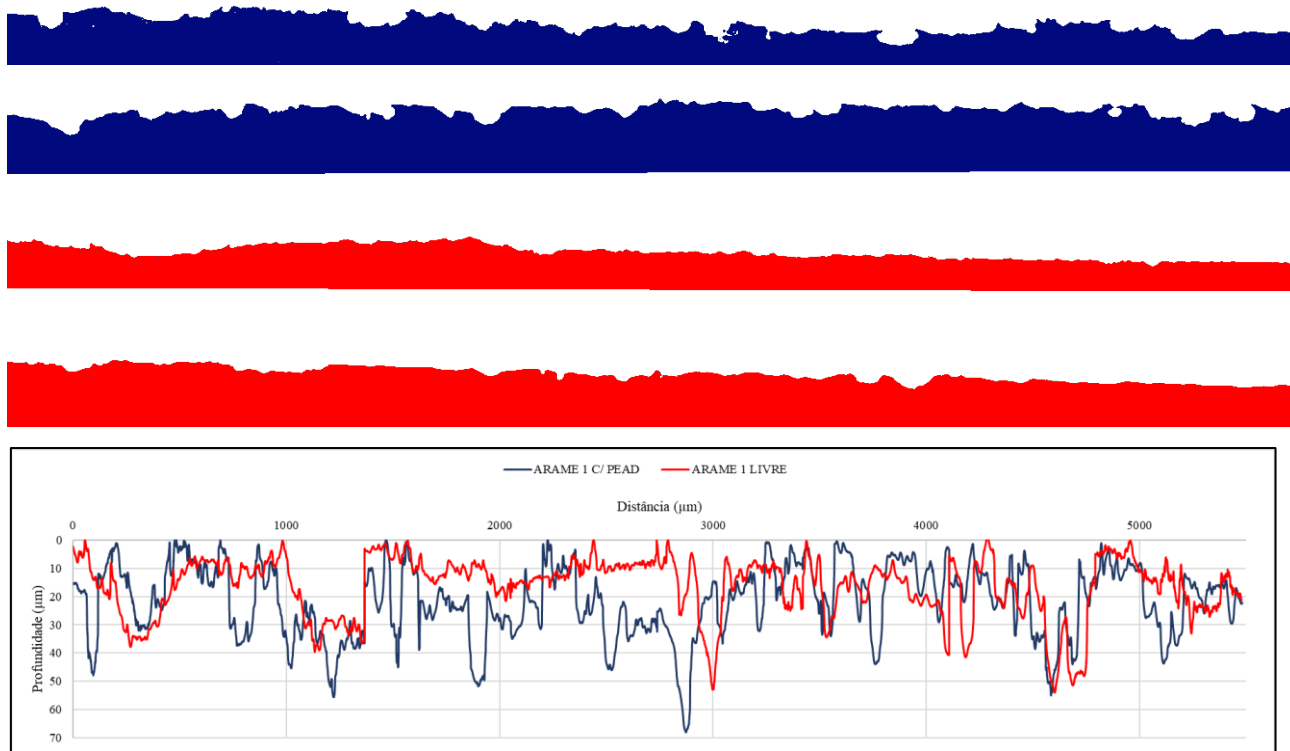


Figura 33 - Perfis de varredura binarizados e plotagens de superfícies dos arames 1 ensaiados livres e com camada de PEAD. Em azul: arame 1 com PEAD; em vermelho: arame 1 livre.

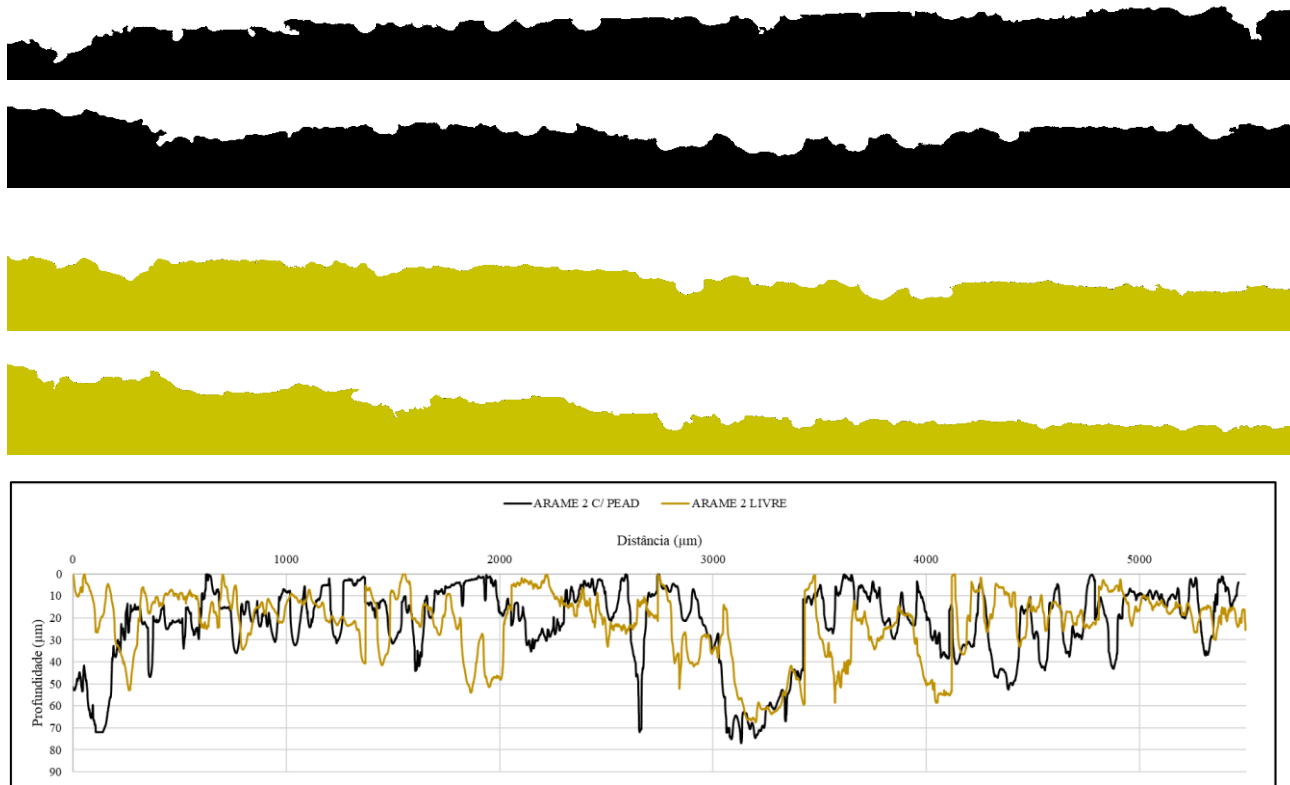


Figura 34 - Perfis de varredura binarizados e plotagens de superfícies dos arames 2 ensaiados livres e com camada de PEAD. Em preto: arame 2 com PEAD; em amarelo: arame 2 livre.

Conforme supracitado, os dados extraídos da plotagem da superfície do corte transversal possibilitaram a aferição de frequência de pites e suas respectivas profundidades médias, parâmetros essenciais na avaliação da extensão dos efeitos da corrosão puntiforme. Em ambas as comparações, foi verificada maior frequência de pites nas seções transversais quando montados com camada de PEAD, resultado consolidado pelas análises de área percentual. A profundidade média dos pites nos arames montados livres não superou a faixa dos 30  $\mu\text{m}$ , valor superado pelas amostras montadas com PEAD (Figura 35).

Os resultados após análise de significância por testes de Mann-Whitney comprovam a significância entre a diferença de profundidades de pites entre os arames acompanhados e não-acompanhados de camada polimérica, evidenciando notável potencial de pontos de fratura por CST (Tabela 8), ainda que nenhuma das amostras tenha apresentado nucleação de trinca e/ou fratura durante o ensaio.

Também foi possível verificar que os arames 1 e 2 não apresentam diferença significativa entre suas distribuições de valores de profundidade, podendo-se afirmar que se tratam de perfis de comportamento análogo quanto a susceptibilidade a corrosão puntiforme, apesar de serem modelos distintos (Tabela 9). Ou seja, teor de carbono e rugosidade superficial não são determinantes de formação de pites, dentro dos limites estabelecidos no presente trabalho. Podemos concluir, portanto, que não houve diferença significativa na corrosão entre arame 1 e 2 porque a energia interna de deformação dos arames é mais importante para a corrosão que o teor de carbono.

De acordo com Hu *et al.* [90] a corrosão por frestas do aço carbono em solução salina saturada de  $\text{CO}_2$  está relacionada com o consumo de espécies catódicas, tais como  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dentro da fresta, promovendo um efeito indesejado de corrosão galvânica, na qual a superfície oclusa pela fresta é preferencialmente corroída em comparação com o restante da superfície do aço, o que resulta em degradações localizadas severas. Basicamente a superfície sob a fresta atua como ânodo e a superfície livre atua como cátodo, explicando a superfície mais acidentada das amostras de arame com PEAD.

O consumo das espécies catódicas ocasiona a elevação de pH no sistema, conforme apresentado por Panossian *et al.* [34] e dentro da fresta, conforme Li *et al.* [80]. Além disso, é presenciado incremento na concentração de íons  $\text{Cl}^-$  e aeração diferencial na fresta cujos efeitos, combinados com a elevação do pH, levam a deslocamentos negativos do potencial de corrosão, quando comparado com o restante da superfície.

O mecanismo descrito acima, se atuasse sozinho, resultaria em corrosão severa das superfícies oclusas e praticamente nenhuma corrosão das áreas livres. No entanto, associado a esse mecanismo está a acidificação localizada das cavidades puntiformes e efetividade dos filmes passivantes [50]. A acidificação dos pites, relacionada a hidrólise dos íons de ferro, ocasiona a elevação da concentração de  $Fe^{2+}$  e a compensação do consumo de  $H^+$ . No sistema avaliado nos ensaios - saturado de  $CO_2$  em regiões de frestas, prevalece o mecanismo de corrosão galvânica, característico de sistemas desaerados [91]. No entanto o oxigênio resultante dos processos de hidrólise é responsável pela reativação das cavidades dos pites e consequente aprofundamento.

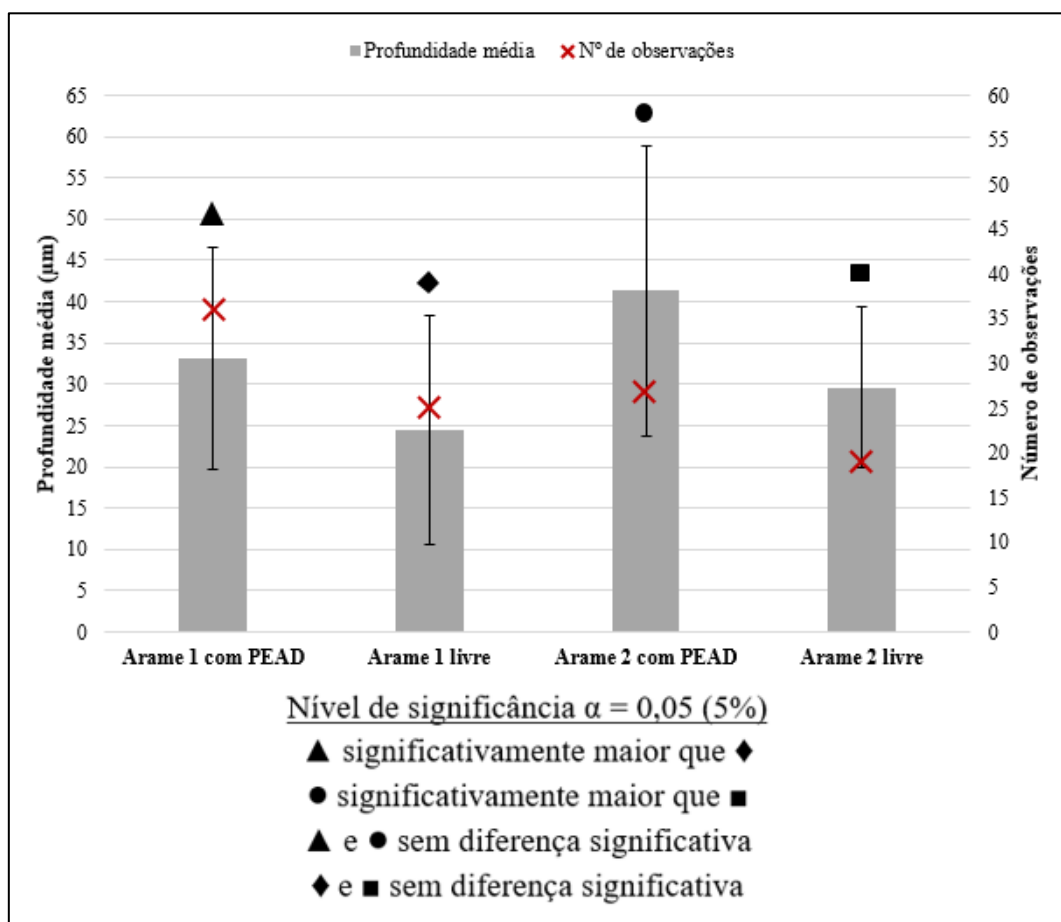


Figura 35 - Profundidade média e número de observações de pites para cada configuração ensaiada.

Tabela 8 - Valores de frequência e profundidades médias de pites dos arames 1 e 2 e testes de significância.

Perfil	Nº de pites	Média e Desvio ( $\mu\text{m}$ )	p-valor (Mann-Whitney)	Significância (p-valor < 5%)
Arame 1 com PEAD	36	33,2 $\pm$ 13,4	0,01697	Sim
Arame 1 livre	25	24,4 $\pm$ 13,9		
Arame 2 com PEAD	27	41,3 $\pm$ 17,5	0,01180	Sim
Arame 2 livre	19	29,6 $\pm$ 9,7		

Tabela 9 - Teste de significância entre grupos de arames distintos.

Perfil	p-valor (Mann-Whitney)	Significância (p-valor < 5%)
Arame 1 com PEAD	0,0998	Não
Arame 2 com PEAD		
Arame 1 livre	0,07946	Não
Arame 2 livre		

Levando em consideração questões de morfologia e depósitos dentro dos pites, pôde-se verificar a presença proeminente de pites largos e rasos e subsuperficiais elípticos [35], expostos nas Figuras 36 e 37. Vale ressaltar que a preponderância de tais morfologias se dá em virtude da posição vertical a qual foram ensaiados os arames, disposição análoga a de operação dos *risers*.



Figura 36 - Pite subsuperficial elíptico formado em amostra do arame 1 com PEAD.

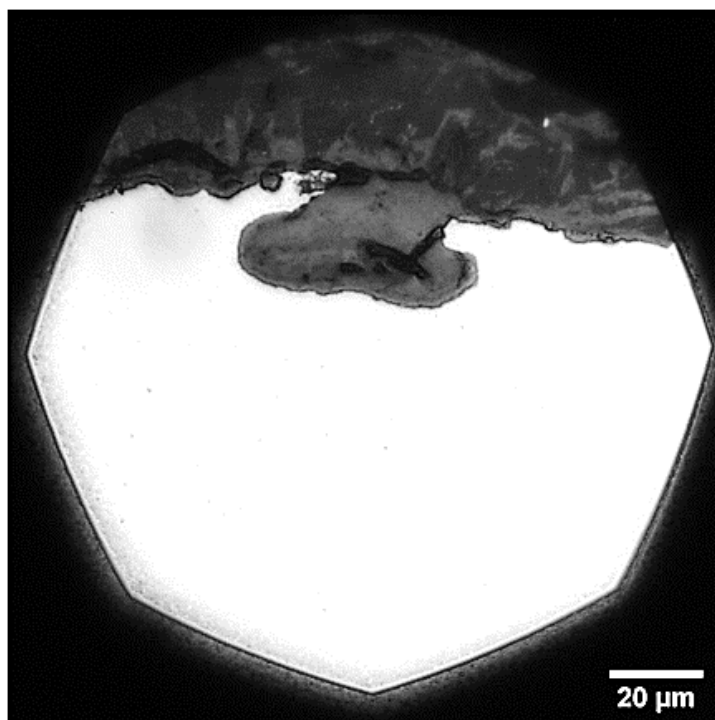


Figura 37 - Pite subsuperficial elíptico formado em amostra de arame 2 com PEAD.

#### 5.4.3. Análise de área e densidade de pites

Com relação às análises de frequência, áreas absolutas e percentuais e de densidade, foi verificada considerável superioridade dos valores relativos aos arames ensaiados com configuração de frestas, principalmente em termos de área total e percentual, conforme mostra a Tabela 10. Ainda que não se trate de parâmetro primário quando da avaliação de susceptibilidade a fratura por CST associada a frestas [35], a distribuição de pites é indicador notável da tendência a saturação de defeitos puntiformes e aprofundamento das cavidades superficiais, esse sim fator essencial à avaliação de potenciais falhas em operação a partir da nucleação de trincas em elementos de aço carbono [35], servindo como mais um elemento a predição de vida útil de *risers* de camadas não-flexíveis [4].

Tabela 10 - Sumário de avaliação de pites em termos de área e densidade.

Perfil	Contagem	Área Total ( $\mu\text{m}^2$ )	Área Média ( $\mu\text{m}^2$ )	Área Percentual	Densidade (pites/ $\text{m}^2$ )
Arame 1 com PEAD	322	773000	2400	16 %	$6,7 \times 10^7$
Arame 1 livre	318	55475	175	1%	$6,58 \times 10^7$
Arame 2 com PEAD	474	595000	1255	12%	$9,81 \times 10^7$
Arame 2 livre	214	33250	155	1%	$4,43 \times 10^7$

Esse resultado, portanto, mostra o motivo do interesse do setor petrolífero *offshore* em resultados que permitam melhor compreensão do processo corrosivo em armaduras de *risers* em ambientes tão agressivos.

A título de comparação, Guo *et al.* [37] estudaram a evolução dos pites em amostras de aço carbono (liga AISI 1045) imersas em solução salina, empregando, dentre outros métodos de análise, a observação direta da densidade de pites (número total de pites por área), profundidade média e relação profundidade por abertura radial do pite, evidenciando penetração de cerca de 1  $\mu\text{m}$  após período de 3,7 h. Essa observação denota período característico de saturação de pites, onde o processo restringe-se basicamente ao incremento de profundidade relativa a fragilidade das camadas de depósito características do meio de imersão.

Tal resultado também estabelece que, em aços carbono sob solução salina, não há necessariamente correlação entre a área superficial do pite e sua profundidade, ainda que ambos parâmetros ilustrem potencial susceptibilidade a corrosão puntiforme associada a CST.

#### 5.4.4. Espectroscopia Raman e análise de depósitos

A análise estrutural dos depósitos por espectroscopia Raman verificou já esperada composição de siderita associada a cementita, típica de aços carbono ferrítico-perlíticos em operação suboceânica sob pressão parcial de  $\text{CO}_2$  [36,92]. O comparativo entre os picos de deslocamento Raman detectados nas amostras e espectros de siderita [93] e cementita [94] (Figura 38) presentes na literatura permite inferir a presença dessas duas estruturas características nas cavidades superficiais, visto a coincidência entre pontos de maior intensidade para ambas as configurações de arames ensaiadas.

Para o caso da siderita, há a coincidência com relação a intensidade a  $1088 \text{ cm}^{-1}$  do modo de estiramento simétrico dos íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [93]. No que diz respeito a

cementita ocorre a coincidência nos picos correspondentes as bandas D e G - formas amorfas e cristalinas do grafite respectivamente, obtidos a partir da análise de amostra de cementita Nucor (90% cementita e 8% óxido de ferro) [94]. Segundo Gronebaum e Pluschkell (1996) [95], a banda D do grafite ocorre para valores de deslocamento Raman próximos aos  $1300\text{ cm}^{-1}$  e corresponde a espécies amorfas ligadas de carbono  $\text{sp}^2$ , sendo a fase predominante no cementita Nucor e, portanto, o pico de maior relevância para comparação.

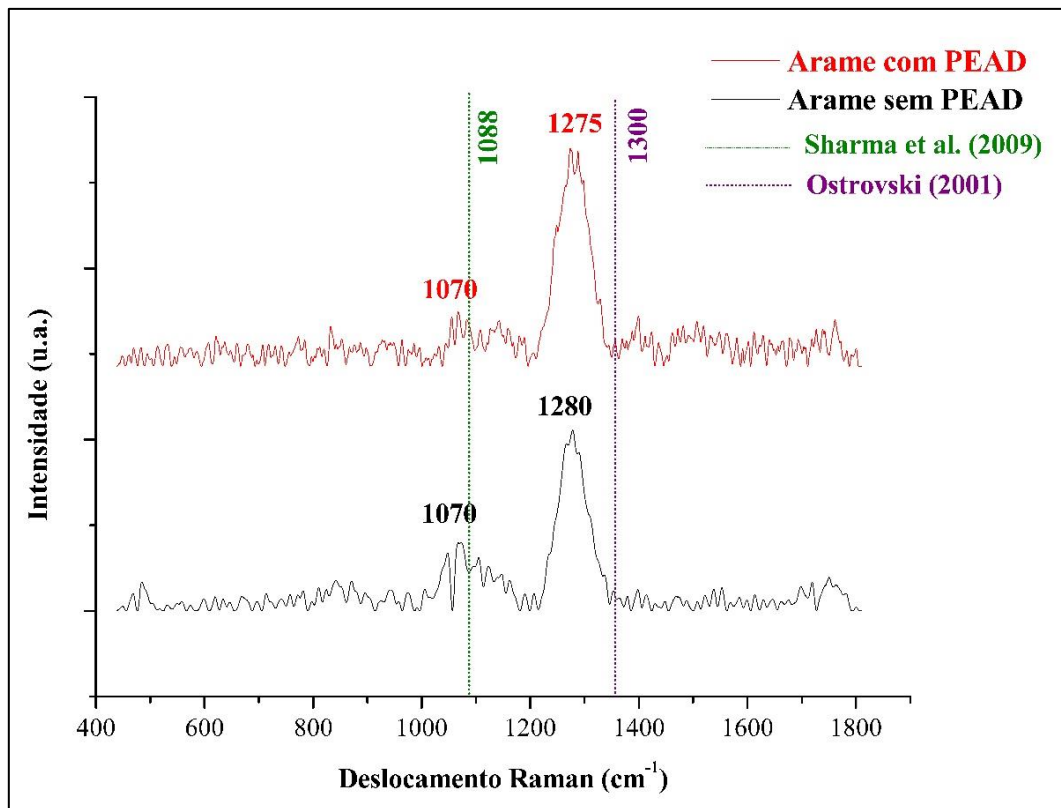


Figura 38 - Espectros Raman característicos de depósitos em pites nos arames ensaiados com e sem camada de PEAD.

Dugstad *et al.* [96] apresentaram resultados da emulação de eventual falha da camada polimérica externa e conseqüente ingresso de água do mar no anular, em contato direto com a armadura de tração de aço carbono. Foram estudadas as propriedades da camada passivante de filmes de siderita quando expostas a água oceânica aerada. Foi demonstrado que a formação do filme de siderita, decorrente de sua supersaturação na solução do sistema, reduziu em cerca de cem vezes a taxa de corrosão do material. Porém, após a aeração do meio, foram constatados danos superficiais ao filme, resultando na

formação de filme poroso e ativo de óxidos e cementita, incrementando a taxa de corrosão a taxas superiores às anteriores a formação de filmes de siderita.

O potencial efeito da aeração diferencial e corrosão por frestas nas amostras estudadas pelo presente trabalho pode ser relacionada a esses resultados, visto o arranjo dos depósitos dentro das cavidades puntiformes nas quais houve precipitação de siderita sobre finas camadas superficiais de cementita (~5  $\mu\text{m}$ ), caracterizando filme pouco aderente e frágil, conforme verificado por Berntsen *et al.* [97] em seu estudo de relação entre saturação de siderita e filmes de cementita.

Tal configuração foi notada nos arames 1 e 2 montados com PEAD, enquanto que em arames livres os depósitos de carboneto de ferro aderiram diretamente ao substrato metálico, sugerindo, portanto, intermitência do aprofundamento dos pites. A Figura 39 expõe um pite raso e largo com depósito de siderita associado a filme de cementita enquanto que as Figuras 40 a 43 exibem disposições dos depósitos para cada um dos subgrupos ensaiados. Levando em consideração as proposições de Kermani e Morshed [36] e Crolet *et al.* [50] é possível justificar a maior propensão a aprofundamento das cavidades, detectada pela plotagem da seção transversal de superfície ao analisar a ordem de justaposição dos depósitos de siderita e cementita na superfície das amostras.

Para os arames montados com PEAD (Figuras 40 e 41), é possível observar a consolidação de filme de cementita (na cor preta) e deposição de camadas parciais de siderita (em cinza claro) associada a mais deposições de cementita, característico de camada não-protetiva. Em contrapartida, ao observar as microscopias dos arames montados livres (Figuras 42 e 43), pôde-se observar camada de siderita consolidada associada a deposições parciais de cementita, disposição singular de camadas protetivas.

Muñoz *et al.* [98] e Dugstad [99] abordam que a temperaturas próximas aos 60 °C a solubilidade da siderita é alta e, portanto, a taxa de deposição é baixa, sendo o incremento dessa precipitação diretamente ligado ao aumento do pH. No entanto, em virtude das reações de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com íons carbonato e bicarbonato e ao processo de aeração diferencial, a tendência é a acidificação pontual da interface e incremento da taxa de corrosão sob a forma de cavidades puntiformes, conjuntura que potencializa eventuais falhas em operação das armaduras de tração de *risers* flexíveis em águas profundas, diminuindo, por conseguinte, sua vida útil.

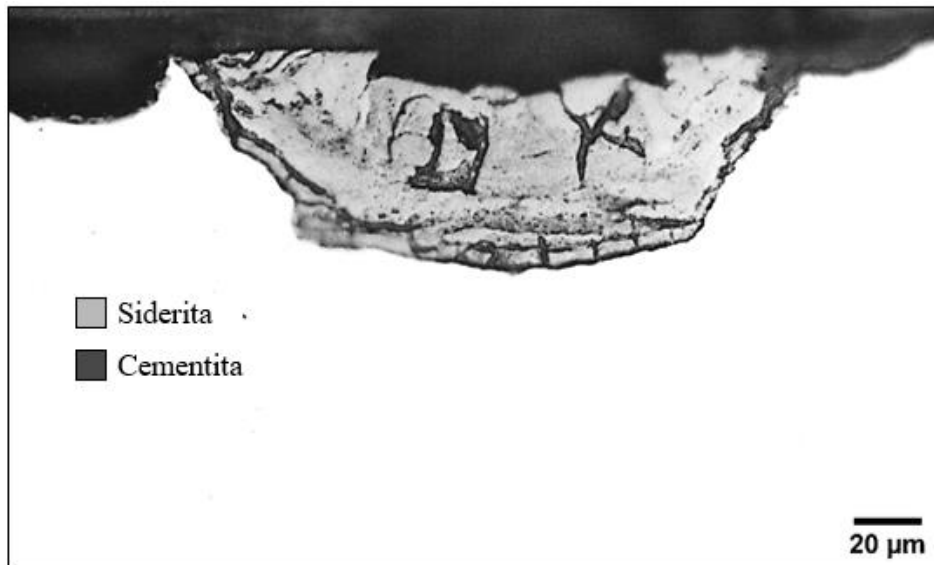


Figura 39 - Microscopia de pite raso com indicações de depósitos de siderita e cementita.

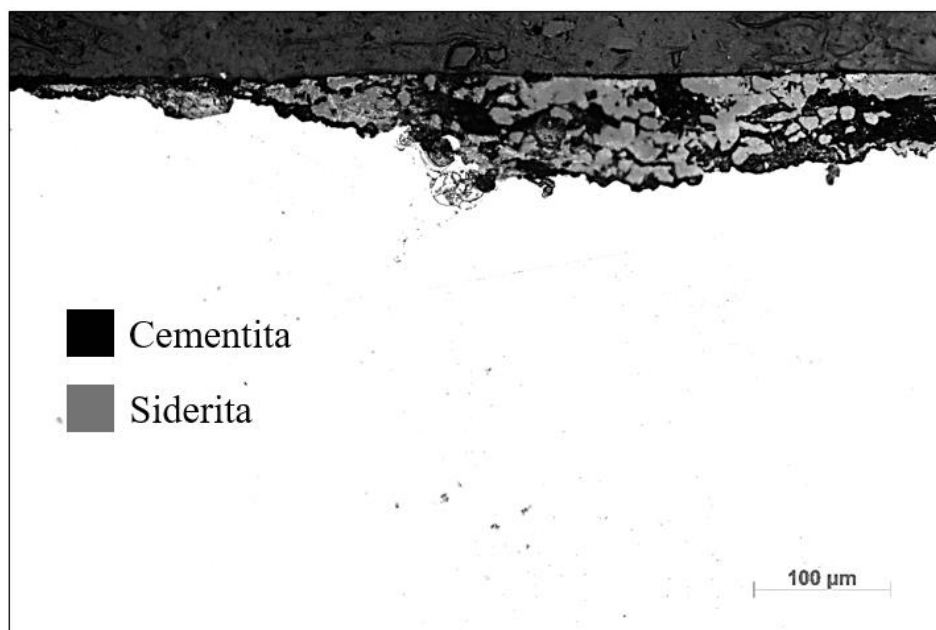


Figura 40 - Corte transversal de arame 1 com camada de PEAD e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.

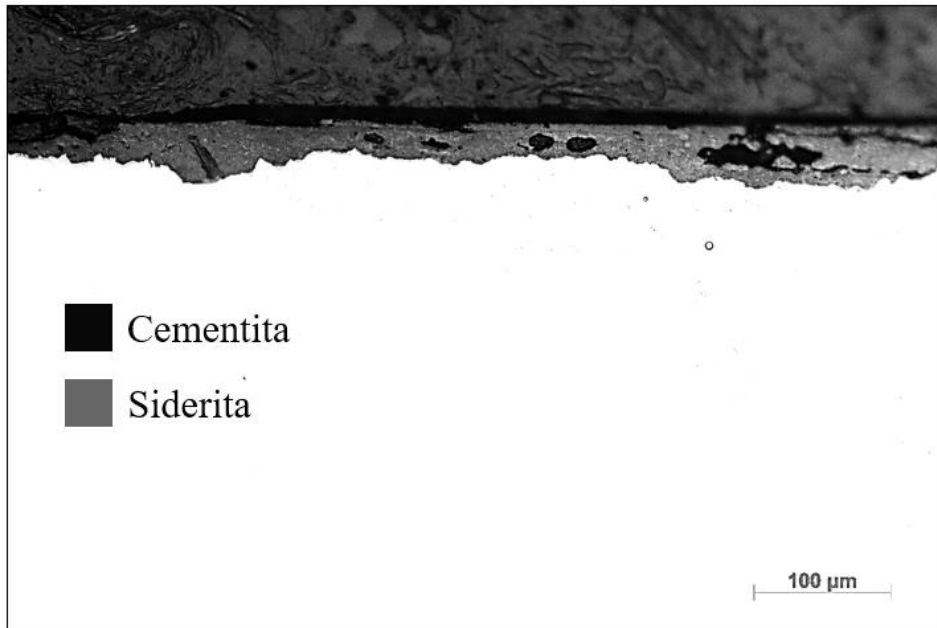


Figura 41 - Corte transversal de arame 1 montado livre e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.

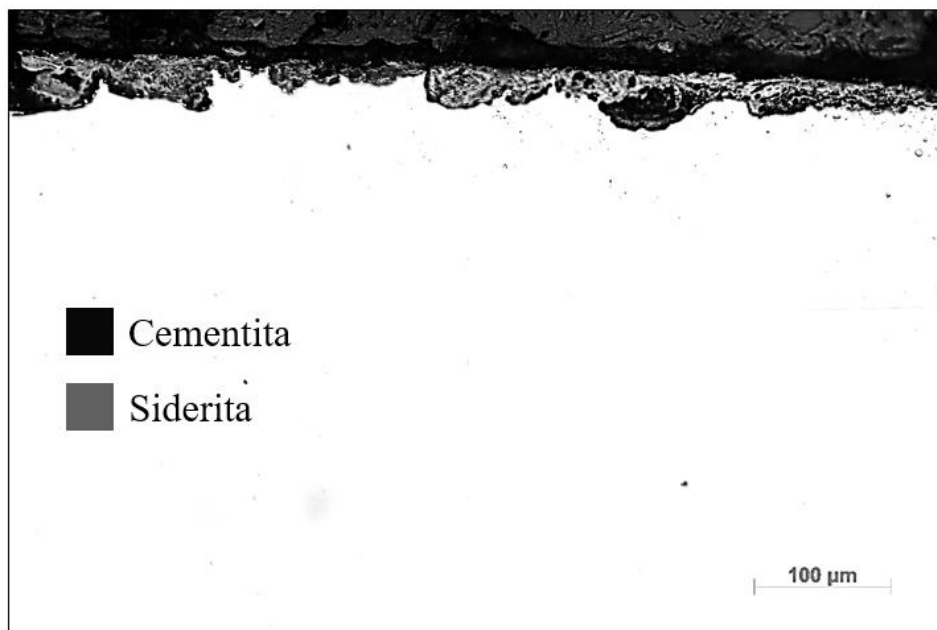


Figura 42 - Corte transversal de arame 2 com camada de PEAD e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.

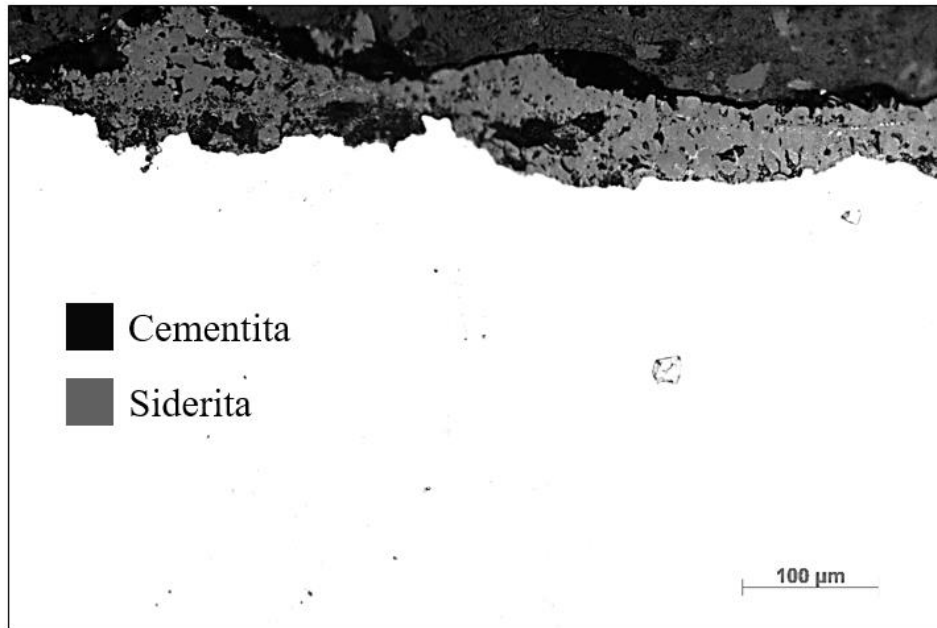


Figura 43 - Corte transversal de arame 2 montado livre e caracterização dos depósitos de siderita e cementita.

## 6. CONCLUSÕES

O objetivo geral do presente trabalho foi analisar a corrosão localizada de armaduras de tração de *risers* flexíveis sob os parâmetros de atmosfera de águas profundas, ou seja, a altas temperaturas e pressão imersos em meio corrosivo e saturado em CO<sub>2</sub>, a fim de compreender a ocorrência de CST associada a corrosão por frestas. Foram realizados ensaios eletroquímicos e de imersão, sob pressão atmosférica (1 bar) e temperatura ambiente (25 °C) e a 20 bar e 60 °C.

Os resultados obtidos pelos experimentos permitiram observar:

- Nos ensaios eletroquímicos a temperatura e pressão ambientes, não se apresentou diferença no comportamento dos arames de aço carbono, arame 1 (~0,7% C) e arame 2 (~0,3% C), ainda que possuam diferentes teores de C e distinções nos valores de dureza, rugosidade e tensão de escoamento. Conforme esperado, a severidade correspondente às taxas de corrosão generalizada flutuou entre média e alta. O efeito de fresta simulado pela inserção da capa PEAD é dominante em relação a estes outros fatores.
- As taxas de corrosão generalizada obtidas por ensaio eletroquímico evidenciam a necessidade de um ensaio de perda de massa por períodos mais longos para equalização de resultados.
- O acabamento superficial mais refinado dos arames em associação com sua composição, seja com 0,3 ou 0,7% C, apresentam maior susceptibilidade a corrosão localizada, quando comparadas à severidade a corrosão generalizada.
- Ao simular o processo de corrosão por fresta a 1 bar e 25 °C, foram observados aspectos próprios de corrosão por pites, sem muita distinção entre os arames estudados. Isso caracteriza a atuação conjugada entre corrosão generalizada e puntiforme, refletida teoricamente em taxas de corrosão distintas.
- Os ensaios de corrosão por imersão a 20 bar, 60 °C em solução salina saturada em CO<sub>2</sub> por 90 dias expuseram o efeito significativo da ocorrência de frestas na susceptibilidade a formação e aprofundamento de pites quando comparados os arames montados com camada de PEAD às amostras montadas livres. Em relação ao efeito do teor de carbono não foi apresentada diferença significativa com relação a ocorrência e morfologia de cavidades puntiformes.
- Tal como observado na análise morfológica, constatou-se que apesar da composição dos depósitos ser a mesma (cementita e siderita), a disposição destes nas cavidades puntiformes possui relação fundamental com a ocorrência e severidade da corrosão por

pites em arames montados com frestas. Os arames montados com camada de PEAD apresentaram maior adesão de cementita à superfície do aço, típico de camadas passivas frágeis.

- Pode-se concluir que a ocorrência de frestas, que é uma possibilidade na operação de *risers* flexíveis de camadas não-aderentes, afeta substancialmente a disposição à corrosão localizada por pites de arames de armadura de aços médio ou alto carbono termicamente tratados. Fatores como excelente acabamento superficial, elevadas dureza e teor de deformação a frio atuam como potenciais fomentadores de degradação localizada destes perfis.

## **7. RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

- Avaliações morfológicas de corrosão por pites por microscopia eletrônica de varredura associada a avaliação de depósitos por espectroscopia de energia dispersiva.
- Comparar o efeito da pressão realizando ensaios a diferentes pressões, como 10, 30, 60 e 90 bar.
- Realizar ensaios com borbulhamento e agitação de oxigênio para comparativos quanto a aeração da solução.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] BAI, Y.; BAI, Q. *Subsea Engineering Handbook*, 1 ed. Waltham, USA, Elsevier, 2012.
- [2] CHAKRABARTI, S.; HALKYARD, J.; CAPANOGLU, C. Historical Development of Offshore Structures. In: CHAKRABARTI, S. *Handbook of Offshore Engineering*. 1. ed., chapter 9, Oxford, Great Britain, Elsevier, 2005.
- [3] SERTÃ, O. B.; LONGO, C. E. V.; ROVERI, F. E. "OTC 13185: Riser Systems for Deep and Ultra-Deepwaters". In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, USA, 30 April-3 May 2001.
- [4] BAI, Y.; BAI, Q.; RUAN, W. *Flexible Pipes*. 1 ed. Hoboken, USA, John Wiley & Sons, 2017.
- [5] HOKSTAD, P. et al. *Ageing and life extension for offshore facilities in general and for specific systems*, Stiftelsen for industriell og teknisk forskning - SINTEF, Trondheim, Norway, 2010.
- [6] HILL, T.; ZHANG, Y.; KOLANSKI, T. "OTC 17768: The Future for Flexible Pipe Riser Technology in Deep Water: Case Study". In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, USA, 1-4 May. 2006.
- [7] LUKASSEN, T. V. et al. "Tension-bending analysis of flexible pipe by a repeated unit cell finite element model", *Marine Structures* v. 64, pp. 401-420, Dec. 2019.
- [8] TANG, L. et al. "Mechanical analysis of un-bonded flexible pipe tensile armor under combined loads", *International Journal of Pressure Vessels and Piping* v. 171, pp. 217-223, Feb. 2019.
- [9] STADIE-FROHBÖS, G.; LAMPE, J. "Risk based inspection for aged offshore pipelines". In: *32nd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*. Nantes, France, 9-14 June 2013.
- [10] ALJAROUDI, A. et al. "Risk assessment of offshore crude oil pipeline failure." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* v. 37, pp. 101-109, July 2015.
- [11] CRAIG, B. D. et al. "OTC-26105-MS: Failure Investigation of a High Strength Low Alloy Steel Threaded Connection in a High CO<sub>2</sub> and Gas Field". In: *Offshore Technology Conference*. Rio de Janeiro, Brazil, 27-29 Oct. 2015.
- [12] DRUMOND, G. P. et al. "Pipelines, risers and umbilicals failures: A literature review", *Ocean Engineering* v. 148, pp. 412-425, Nov. 2017.
- [13] WOOD, M. H.; ARELLANO, A. L. V.; VAN WIJK, L. *Corrosion Related Accidents in Petroleum Refineries: Lessons learned from accidents in EU and*

*OECD countries*, Publications Office of the European Union, Luxembourg, Luxembourg 2013.

- [14] AWADH, S. M.; AL-MIMAR, H. "Statistical Analysis of the Relations between API, Specific Gravity and Sulfur Content in the Universal Crude Oil", *International Journal of Science and Research*, pp. 1279-1284, May. 2015.
- [15] GOLDEMBERG, J. et al. "Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pave the way for renewables in Brazil?", *Energy Policy*, pp. 58-70, Jan. 2014.
- [16] KERMANI, M. B.; HARROP, D. "The impact of corrosion on the oil and gas industry", *SPE Production & Facilities*, pp. 186-190, Aug. 1996.
- [17] KERMANI, M. B.; HARROP, D. *Corrosion and Materials in Hydrocarbon Production*, 1 ed. Hoboken, USA, John Wiley & Sons, 2019.
- [18] LEIRA, B. et al. "OTC-25931-MS: Lifetime Extension of Flexible Risers - A Generic Case Study", In: *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, 4-7 May. 2015.
- [19] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. *Pitting and crevice corrosion*. 1 ed. Houston, USA, NACE International, 2005.
- [20] BEAVERS, J. A. "Integrity Management of Natural Gas and Petroleum Pipelines Subject to Stress Corrosion Cracking", *Corrosion* v. 70, pp. 3-18, July 2013.
- [21] OFFSHORE CENTER DANMARK. *OffshoreBook - An introduction to the offshore industry*, 1 ed. Copenhagen, Denmark, Offshore Center Danmark, 2010.
- [22] WESTWOOD, J. "Deepwater markets and gamechanger technologies". In: *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, USA, 5-8 May. 2003.
- [23] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural n° 109*, ANP, Brasilia, Brazil, 2019.
- [24] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Recommended Practice for Flexible Pipe*. API Publishing Series, Washington D.C., USA, 2002.
- [25] DIKDOGMUS, H. *Risers Concepts for Deep Waters*. M.Sc. dissertation, Norwegian University of Science and Technology Department, Trondheim, Norway, 2012.
- [26] ZHANG, H. et al. "OTC 15141: Riser Dynamic Analysis Challenges for Petrobras Barracuda Caratinga Project". In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, USA, 5-8 May. 2003.

- [27] ZHANG, Y. et al. "OTC 15169: State of the Art Analytical Tools Improve Optimization of Unbonded Flexible Pipes for Deepwater Environments". In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, USA, 5-8 May. 2003.
- [28] GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro, Brazil, LTC, 1996.
- [29] STREHBLOW, H.-H.; MARCUS, P. "Fundamentals of Corrosion". In: Marcus, P. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. 3 ed., chapter 1, Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, 2012.
- [30] BHARDWAJ, A. "Petroleum fluids properties and production schemes: effect on corrosion." In: El-Sherik, A. M. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies - Production and Transmission*. 1 ed., chapter 2, Cambridge, Massachusetts, USA, Elsevier, 2017.
- [31] KAHYARIAN, A.; ACHOUR, M.; NESIC, S. "CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel". In: El-Sherik, A. M. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies - Production and Transmission*. 1 ed., chapter 7, Cambridge, Massachusetts, USA, Elsevier, 2017.
- [32] ROBERGE, P. R. *Handbook of corrosion engineering*, 2 ed., New York, USA, McGraw-Hill, 2012.
- [33] FONTANA, M. G. *Corrosion engineering*. 1 ed. New York. USA, McGraw-Hill, 1986.
- [34] PANOSSIAN, Z. et al. "Interpretação de curvas de polarização". In: *INTERCORR 2014*. Fortaleza, Brazil, 19-23 May. 2014.
- [35] ASTM, *G46-94 (2018): Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*. 3 ed. West Conshohocken, USA. ASTM International, 2018.
- [36] KERMANI, M. B.; MORSHED, A. "Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium". *Corrosion* v. 59, pp. 659-683, 2003.
- [37] GUO, P. et al. "Direct observation of pitting corrosion evolutions on carbon steel surfaces at the nano-to-micro-scales". *Scientific Reports* v. 8, pp. 1-12, May. 2018.
- [38] HU, X.; ISMAIL, I. M.; NEVILLE, A. "Investigation of Pitting Corrosion and Inhibition in Sweet Conditions". In: *Corrosion 2013*. Orlando, Florida, USA, 17-21 Mar. 2013.
- [39] KRISHNAN, V. R. et al. "Effect of Pitting Corrosion on Fatigue Life of Flexible Armor Wires". In: *Proceedings of the Twenty-sixth International Ocean and Polar Engineering Conference*, pp. 336-340, Rhodes, Greece, 26 June - 1 July 2016.

- [40] MANSOORI, H.; MIRZAEI, R.; MOHAMMADI, A. "Pitting Corrosion Failures of Natural Gas Transmission Pipelines". In: *International Petroleum Technology Conference*, Beijing, China, 26-28 Mar. 2013.
- [41] PESSU, F.; BARKER, R.; NEVILLE, A. "Understanding Pitting Corrosion Behavior of X-65 Carbon Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated Environments: The Temperature Effect", *Corrosion* v. 72, Sept. 2015.
- [42] BEAVERS, J.; BUBENIK, T. A. "Stress corrosion cracking". In: El-Sherik, A. M. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies - Production and Transmission*. 1 ed. , chapter 12, Cambridge, Massachusetts, USA, Elsevier, 2017.
- [43] JONES, R. H. *Stress-corrosion Cracking*. 1 ed., Materials Park, Ohio, USA, ASM International, 1992.
- [44] ALY, O. F.; MATTAR NETO, M. *Stress Corrosion Cracking*. 1 ed., London, Great Britain, InTech, 2014.
- [45] SYRETT, B. C.; BEGUM, S. "Crevice Corrosion". In: Elsevier. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 1 ed. pp. 1-4, Elsevier, 2016.
- [46] BARTON, L. et al. "Improving CO<sub>2</sub> corrosion rate predictions through the use of corrosion assessment and flow modelling - A field case study." In: *18th International Conference on Multiphase Production Technology*. Cannes, France, 7-9 June 2017.
- [47] LIU, Z. et al. "Corrosion behavior of low-alloy steel with martensite/ferrite microstructure at vapor-saturated CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-saturated brine conditions." *Applied Surface Science* v. 351, pp. 610-623, Oct. 2015.
- [48] ZHENG, Y. et al. "Advancement in predictive modeling of mild steel corrosion in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S containing environments". In: *Corrosion 2015*, Dallas, Texas, USA, 15-19 Mar. 2015.
- [49] GURAIEB, P.; WANG, Q. "Corrosion and scale at high pressure high temperature." In: El-Sherik, A. M. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies - Production and Transmission*. 1 ed. , chapter 18, Cambridge, Massachusetts, USA, Elsevier, 2017.
- [50] CROLET, J. L.; OLSEN, S.; WILHELMSEN, W. "Influence of a Layer of Indissolved Cementite on the Rate of the CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel". In: *Corrosion 94*. Baltimore, Maryland, USA, 27 Feb.-4 Mar. 1994.
- [51] OCHOA, N. et al. "CO<sub>2</sub> corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes". *Materials Chemistry and Physics* v. 156, pp. 198-205, June 2015.

- [52] TAGLIARI, M. R. et al. "Tensile Armor Wires Submitted to Slow Strain Rate Tests in a Corrosive Environment and Cathodic Protection: a Comparison Between Two Different Microstructures". *Materials Research* v. 22, Apr. 2019.
- [53] VAN DER MERWE, J. W. "Environmental and Material Influences on Stress-Corrosion Cracking of Steel in H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub> Solutions". *International Journal of Corrosion* v. 2012, Apr. 2012.
- [54] MACK, R. "Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels in Aqueous Solutions Containing CO<sub>2</sub> - Effects of Yield Strength, Dissolved Oxygen, and Temperature". In: *Corrosion 2001*. Houston, Texas, USA, 11-16 Mar. 2001.
- [55] CARDOSO, R. C. *Desenvolvimento de máquina de ensaios de corrosão-fadiga*. Bachelor Thesis, Universidade Federal de Segipe, São Cristóvão, Brazil, p. 94. 2015.
- [56] COLPAERT, H. *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*. 4 ed. São Paulo, Brazil, Blucher, 2008.
- [57] ASTM. *E290-14: Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility*. West Conshohocken, USA, ASTM International, 2014.
- [58] ASTM. *G39-99 (2016): Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens*. West Conshohocken, USA, ASTM International, 2016.
- [59] ASTM. *D1141-98(2013): Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*. West Conshohocken, USA, ASTM International, 2013.
- [60] ASTM. *G31-12a: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. West Conshohocken, USA, ASTM International, 2012.
- [61] ASTM. *G1-03 (2017)e1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. West Conshohocken, USA, ASTM International, 2017.
- [62] NACE. *SP0775-2018: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*. Houston. Texas, USA, NACE International, 2018.
- [63] ARCELORMITTAL. "Guia do Aço". *Site da ArcelorMittal*, 2013. Disponível em: <<http://brasil.arcelormittal.com.br/pdf/quem-somos/guia-aco.pdf>>. Acesso em: 27 Nov. 2019.
- [64] AL-HASSAN, S. et al. "Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide". *Corrosion* v. 54, pp. 480-491, Jun. 1998.

- [65] DWIVEDI, D.; LEPKOVÁ, K.; BECKER, T. "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods". *RSC Adv.* v. 7, pp. 4580-4610, Jan. 2017.
- [66] BRANDALEZE, E. "Structural Evolution of Pearlite in Steels with Different Carbon Content under Drastic Deformation during Cold Drawing". *Procedia Materials Science* v. 8, pp. 1023-1030, 2015.
- [67] ZHANG, X. et al. "Dislocation-based plasticity and strength mechanisms in sub-20nm lamellar structures in pearlitic steel wire". *Acta Mater* v. 114, pp. 176-183, Aug. 2016.
- [68] BRAMFITT, B. L.; LAWRENCE, S. L. "ASM Handbook - Metallography and Microstructures of Carbon and Low-Alloy Steels". In: Vander Voort, G. F. *Metallography and Microstructures*. 1 ed. v. 9, ASM International, 2004.
- [69] DIETER, G. *Metallurgia Mecânica*, 2 ed. Rio de Janeiro, Brazil, Guanabara Dois, 1981.
- [70] FANG, F. et al. "Deformation of dual-structure medium carbon steel in cold drawing". *Materials Science & Engineering A*, pp. 78-83, July 2013.
- [71] AMERICAN SOCIETY OF METAL. *ASM Metals Reference Book*. 2 ed, ASM International, 1983.
- [72] ABNT. *NBR 8404-1984: Indicação do Estado de Superfícies em Desenhos Técnicos*. Rio de Janeiro, Brazil, ABNT, 1984.
- [73] TAKAHASHI, Y. et al. "Influence of roughness on corrosion resistance of carbon steel SAE 1020 and DOMEX® 700 MC steel". In: *CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu, Brazil, 4-8 Nov. 2018.
- [74] NOR ASMA, R. B. A.; YULI, P. A.; MOKHTAR, C. I. "Study on the Effect of Surface Finish on Corrosion of Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Environment". *Journal of Applied Sciences* v. 11, pp. 2053-2057, 2011.
- [75] PAPA VINASAM, S. "Pitting Corrosion". In: El-Sherik, A. M. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies - Production and Transmission*. 1 ed., chapter 28, Cambridge, Massachusetts, USA, Elsevier, 2017
- [76] CORROSION DOCTORS. "Corrosion Rate Conversion". *Corrosion Doctors*, 2019. Disponível em: <<https://www.corrosion-doctors.org/Principles/Conversion.htm#example>>. Acesso em: 26 Dezembro 2019.
- [77] PROCESS ASSOCIATES. "Corrosion Rate Conversion Factors". *Process Associates*, 2019. Disponível em:

<[https://www.processassociates.com/process/convert/cf\\_cor.htm](https://www.processassociates.com/process/convert/cf_cor.htm)>. Acesso em: 26 Dezembro 2019.

- [78] RANALLI, G. A. et al. "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, July 2009.
- [79] OBOT, I. B.; ONYEACHU, I. B.; UMOREN, S. A. "Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines". *Corrosion Science* v. 159, Aug. 2019.
- [80] LI, Y. Z. et al. "Crevice corrosion of N80 carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated environment containing acetic acid". *Corrosion Science* v. 112, pp. 426-437, Aug. 2016.
- [81] LI, Y. Z.; GUO, X. P.; ZHANG, G. A. "Synergistic effect of stress and crevice on the corrosion of N80 carbon steel in the CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution containing acetic acid". *Corrosion Science* v. 123, pp. 228-242, May. 2017.
- [82] LI, W.; LI, D. Y. "Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior". *Acta Materialia* v. 54, pp. 445-452, Jan. 2006.
- [83] BURNSTEIN, G.; VINES, S. "Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness". *Journal of The Electrochemical Society* v. 148, pp. B504-B516, Nov. 2001.
- [84] TOLOEI, A. S.; STOILOV, V.; NORTHWOOD, D. O. "Simultaneous effect of surface roughness and passivity on corrosion resistance of metals". *WIT Transactions on Engineering Sciences - Materials Characterisation VII* v. 90, pp. 355-367, Aug. 2015.
- [85] LANDSBERGER, F. O. et al. "Study of abrasive ceramic powders on the fine polishing of metallic and polymeric surfaces". *Advanced Powder Technology VII* v. 660-661, pp. 1025-129, Oct. 2010.
- [86] YANG, M. Z.; WILMOTT, M.; LUO, J. L. "Crevice corrosion behavior of A516-70 carbon steel in solutions containing inhibitors and chloride ions". *Thin Solid Films* v. 236, pp. 180-188, Feb. 1998.
- [87] BARKER, R.; HUA, Y.; NEVILLE, A. "Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO<sub>2</sub> transport in carbon capture and storage (CCS) – a review". *International Materials Reviews 2016*, May. 2016.
- [88] HUA, Y.; BARKER, R.; NEVILLE, A. "Understanding the Influence of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on the Corrosion of Carbon Steel in Water-Saturated Supercritical CO<sub>2</sub>". In: *Corrosion 2015*, Dallas, Texas, USA, 15-19 Mar. 2015.

- [89] FARELAS, F.; CHOI, Y. S.; NESIC, S. "Corrosion Behavior of API 5L X65 Carbon Steel under Supercritical and Liquid Carbon Dioxide Phases in the Presence of Water and Sulfur Dioxide". *Corrosion* v. 69, pp. 243-250, Oct. 2012.
- [90] HU, Q. et al. "The corrosion behavior of carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated NaCl crevice solution containing acetic acid". *Mater. Corros.* v. 63, pp. 720-728, June 2012.
- [91] GALVELE, J. "Transport processes and the mechanism of pitting of metals". *Journal of Electrochemical Society* v. 123, pp. 464-474, Dec. 1976.
- [92] JASINSKI, R. "Corrosion of N80-type steel by carbon dioxide/water mixtures". *Corrosion* v. 43, pp. 214-218, Dec. 1987.
- [93] SHARMA, S. K. et al. "A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation". *Spectrochimica Acta Part A* v. 73, pp. 468-476, Aug. 2009.
- [94] OSTROVSKI, O.; ZHANG, J. "Characterization of phases formed in the iron carbide process by X-ray diffraction, Mossbauer, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analyses". *Metallurgical and Materials Transactions B* v. 32B, p. 839-845, Jan. 2001.
- [95] GRONEBAUM, R. H.; PLUSCHKELL, W. "Investigations on the Iron Carbide Formation Reaction". In: *Pre Reduced Products and Europe Conference*. Milan, Italy, 23-24 Sept. 1996.
- [96] DUGSTAD, A. et al. "Corrosion of Steel Armour Wires in Flexible Pipes - History Effects". In: *SPE International Oilfield Corrosion Conference*. Aberdeen, Scotland, 18-19 June 2018.
- [97] BERNTSEN, T.; HEMMINGSEN, T.; SEIERSTEN, M. "Effect of FeCO<sub>3</sub> Supersaturation and Carbide Exposure on the CO<sub>2</sub> Corrosion Rate of Carbon Steel". In: *Corrosion 2011*. Houston, Texas, USA, 13-17 Mar. 2011.
- [98] MUÑOZ, A. et al. "Mechanism of FeCO<sub>3</sub> Formation on API X70 Pipeline Steel in Brine Solutions Containing CO<sub>2</sub>". In: *Corrosion 2005*. Houston, Texas, USA, 3-7 Apr. 2005.
- [99] DUGSTAD, A. "Mechanism of protective film formation during CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel". In: *Corrosion 1998*. San Diego, California, USA, 22-27 Mar. 1998.