

**LUCIANO DA ROCHA MAGALHÃES**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA EROSÃO-  
CORROSÃO DE UM AÇO DE BAIXO CARBONO NA  
PRESENÇA DE ÁGUA COM 3,5% DE SAL, AREIA E  
INIBIDOR DE CORROSÃO**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**2018**

# **LUCIANO DA ROCHA MAGALHÃES**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA EROÇÃO-CORROSÃO DE UM AÇO  
DE BAIXO CARBONO NA PRESENÇA DE ÁGUA COM 3,5% DE SAL,  
AREIA E INIBIDOR DE CORROSÃO**

**Tese** apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.**

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientadora: Dr. Sinésio Domingues Franco

Coorientadora: Dra. Sheila Cristina Canobre

**UBERLÂNDIA – MG**

**2018**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA



**ALUNO:** Luciano da Rocha Magalhães

**NÚMERO DE MATRÍCULA:** 11323EMC005

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Materiais e Processos de Fabricação

**LINHA DE PESQUISA:** Tribologia e Materiais

**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA:** NÍVEL DOUTORADO

**TÍTULO DA TESE:**

**“Contribuição ao Estudo da Erosão-Corrosão de um Aço de Baixo Carbono na Presença de Água com 3,5% de Sal, Areia e Inibidor de Corrosão”**

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco

**CO-ORIENTADORA:** Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre

A Tese foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste do Bloco 5F, Campus Santa Mônica, em 09 de março de 2018, às 08:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

<b>NOME</b>	<b>ASSINATURA</b>
Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco	UFU
Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre	UFU
Prof. Dr. Francisco José de Souza	UFU
Profa. Dra. Rosenda Valdés Arencibia	UFU
Prof. Dr. Flávio José da Silva	UFPE
Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira	UFF

Uberlândia, 09 de março de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

M188c      Magalhães, Luciano da Rocha, 1986-  
2018      Contribuição ao estudo da erosão-corrosão de um aço de baixo carbono na presença de água com 3,5% de sal, areia e inibidor de corrosão / Luciano da Rocha Magalhães. - 2018.  
146 f. : il.

Orientador: Sinésio Domingues Franco.  
Coorientadora: Sheila Cristina Canobre.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.757>  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Aço - Erosão - Teses. 3. Aço - Corrosão - Teses. 4. Espectroscopia de impedância - Teses. I. Franco, Sinésio Domingues. II. Canobre, Sheila Cristina. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

---

CDU: 621



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Dr. Sinésio Domingues Franco pela valiosa oportunidade de realizar este trabalho e pela orientação firme e atenciosa ao longo da jornada.

À Dra. Sheila Cristina Canobre pela coorientação sempre presente e participativa.

Aos colegas do LTAD pelas horas dispostas em auxiliar o desenvolvimento deste trabalho, em especial aos engenheiros M.Sc. Juliano Oséias de Moraes e M.Sc. Raphael Rezende Pires e aos técnicos Afrânio Vieira dos Santos Filho e Flávio Alves dos Santos.

Ao Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD-UFU) e toda sua equipe pela disponibilidade e por sua estrutura física para a realização deste projeto.

À Petrobras e à Baker Hughes pelo apoio a este projeto de pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento de bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho de doutorado.

MAGALHAES, L. R. **Contribuição ao estudo da Erosão-corrosão de um Aço de Baixo Carbono na presença de Água contendo 3,5% de sal, areia e Inibidor de Corrosão.** 2018. 146 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

### Resumo

A extração de petróleo em águas profundas impõe diversos desafios às empresas de óleo e gás e, dentre eles, destaca-se o desgaste sofrido na parte interna dos dutos de transporte devido à ação da água produzida (elevado teor salino), gases e particulados, principalmente a areia produzida. O objetivo deste trabalho foi estudar a erosão-corrosão de um aço com baixo teor de carbono (VMEC 134AP) em um *flowloop* sob condições dinâmicas: fluido em escoamento com 3,5 % de NaCl, areia em concentração de 40 g cm<sup>-3</sup> e adição de substância inibidora de corrosão, com foco principal em observar a possível interação entre o agente erosivo e o inibidor. Para isso, realizaram-se ensaios de erosão-corrosão em um circuito fechado de tubulações com quatro polegadas de diâmetro interno (101,2 mm) e foram aplicadas as técnicas de medição da taxa de desgaste: cupons de perda de massa, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram monitoradas também a concentração de inibidor no fluido e as modificações na superfície dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura. Ao fim deste trabalho, concluiu-se que o aço apresenta uma taxa de corrosão de 3,5 mm ano<sup>-1</sup> sem a adição de inibidor e 0,4 mm ano<sup>-1</sup> com a adição de inibidor. Não foi observada interação direta entre a areia e o inibidor de corrosão que pudesse comprometer a eficiência do mesmo. A técnica de espectroscopia eletroquímica foi empregada com sucesso em condições dinâmicas por meio de uma célula projetado especificamente para tubulações. Os resultados mostraram que a célula e a técnica foram capazes de identificar o efeito sinérgico da erosão-corrosão na parte inferior da tubulação e também a atuação do inibidor de corrosão.

**Palavras-chave:** dutos, *flowloop*, cupons de perda de massa, resistência à polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica

MAGALHAES, L. R. **Contribution to Erosion-Corrosion study of a Low Carbon Steel in the presence of Water containing 3.5% salt, sand and Corrosion Inhibitor.** 2018. 146 p. Ph. D. Thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

### **Abstract**

Deep water oil production imposes several challenges for oil and gas companies, and among them, the wear suffered in the interior of the transportation pipelines due to the action of produced water (high salt content), gases and particulates, especially produced sand. The objective of this work was to study the erosion-corrosion of a low carbon steel in a flowloop under dynamic conditions: fluid with 3.5% NaCl, sand at a concentration of  $40 \text{ g cm}^{-3}$  and addition of a corrosion inhibitory substance, with a main focus on observing the possible interaction between the erosive agent and the inhibitor. For this purpose, we performed erosion-corrosion tests in a closed circuit of pipes of four inches of internal diameter and we applied the corrosion rate measurement techniques of mass loss coupons, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy. We also monitored the concentration of inhibitor in the fluid and the modifications on the surface of the specimens by scanning electron microscopy. At the end of this work, we concluded that the steel presents a corrosion rate of  $3.5 \text{ mm year}^{-1}$  without the addition of inhibitor and  $0.4 \text{ mm year}^{-1}$  with the addition of inhibitor. We did not observe any direct interaction between the sand and corrosion inhibitor that could compromise the efficiency of the substance. We also concluded that electrochemical techniques can be successfully employed in dynamic conditions by means of a cell specifically designed for pipelines. The results showed that the cell and the technique were able to identify the synergistic effect of erosion-corrosion in the bottom of the pipe and also the action of the corrosion inhibitor.

**Keywords:** pipelines, flowloop, weight loss coupons, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema dos elementos do sistema de extração de petróleo (ROBERGE, 2008, modificada)	2
Figura 1.2 - Corrosão na parte interna de dutos de transporte (ROBERGE, 2007)	3
Figura 1.3 – Esquema do circuito de corrosão-erosão LOOP1	6
Figura 2.1 – Tipos de Erosão: a) por partículas sólidas em meio gasoso; b) cavitacional; c) por partículas sólidas em meio líquido; d) erosão-corrosão; e) ação de líquidos e f) térmica (ZUM GAHR, 1987, adaptada)	9
Figura 2.2 – Mecanismos de erosão por partículas sólidas: a) microcorte e/ou microsulcamento, b) fadiga, (c) deformação plástica e (d) erosão por fratura frágil (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001, modificada).	11
Figura 2.3 – Ângulo de incidência (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001)	11
Figura 2.4 – Influência do ângulo de incidência na erosão de metais dúcteis e frágeis (HUTCHINGS, 1992)	12
Figura 2.5 – Representação esquemática do escoamento turbulento de um fluido contendo partículas sólidas (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001).	13
Figura 2.6 – Tipos de corrosão (ROBERGE, 2008, modificada)	16
Figura 2.7 – Montagem de um cupom de perda de massa (ROBERGE, 2008)	18
Figura 2.8– Cupom de perda de massa	19
Figura 2.9 – Diagrama de Tafel (ASTM G3-89)	21
Figura 2.10 – Representação esquemática de um gráfico de polarização linear, potencial-densidade de corrente (ASTM G3-89)	22
Figura 2.11 – Esquema elétrico utilizado para modelar o sistema eletroquímico	25
Figura 2.12 – Diagramas de Nyquist e de Bode característicos de uma EIE (ROBERGE, 2007)	26
Figura 2.2 - Esquema da disposição de cabeçotes de ultrassom para determinação da perda de espessura de um duto (ADAMOWSKI et al., 2013)	28
Figura 2.14 - Montagem experimental dos transdutores num duto de testes (ADAMOWSKI et al., 2013)	28
Figura 2.15 – Mapa de regimes de erosão-corrosão para o Fe puro (pH 5) em função da velocidade de impacto e do potencial aplicado (Stack e Jana, 2004).	34

Figura 3.1 – Esquema do circuito do loop de erosão-corrosão e seus principais componentes	37
Figura 3.2 – Desenho CAD do by-pass	37
Figura 3.3 – Montagem do bypass no LOOP1	38
Figura 3.4 – Isolamento térmico da tubulação	38
Figura 3.5 – Planificação da seção de testes para o sensor PROVUS	39
Figura 3.6 – Foto da abraçadeira do PROVUS e do trecho de instalação no loop de testes (à esquerda) e esquema de montagem dos transdutores na abraçadeira (à direita)	40
Figura 3.7 – Esquema do içamento do flowloop	40
Figura 3.8 – LOOP1 em posição inclinada com detalhe para o sistema de içamento	41
Figura 3.9 – Primeira versão do sensor eletroquímico utilizado no LTAD	41
Figura 3.10. Célula Eletroquímica para Sistemas Dinâmicos com destaque para localização de eletrodos	42
Figura 3.11. Planificação da célula eletroquímica, a) vista inferior e b) vista em corte	44
Figura 3.12. Planificação dos eletrodos desenvolvidos; a) eletrodo de trabalho de aço-carbono VMEC 134AP com vista superior e corte e b) contra-eletrodo de Inconel com vista superior e corte	45
Figura 3.13 – Célula eletroquímica para ensaios dinâmicos montada na parte superior da tubulação, com destaque para a ligação dos eletrodos	45
Figura 4.1 - Resumo das etapas adotadas no desenvolvimento do trabalho	46
Figura 4.2 - Esquema da localização dos pontos para a análise de composição química do aço VMEC 134 AP	48
Figura 4.3 - Esquema da localização dos pontos para análise de microestrutura do aço VMEC 134 AP	49
Figura 4.4 – Célula eletroquímica convencional utilizada nos ensaios estáticos de corrosão	51
Figura 4.5 - Fluxograma das medições eletroquímicas ao longo do trabalho	52
Figura 4.6 - Fluxograma dos ensaios de erosão-corrosão no LOOP1	53
Figura 4.7 - Curva de conversão absorvância versus concentração de inibidor (FRANCO, 2012)	59
Figura 4.8 – Imagem da areia nº 100 obtida por MEV (SABIA, 2015)	60
Figura 4.9 - Distribuição de tamanho de partículas para a areia nº 100 (SABIA, 2015, modificado)	61
Figura 4.10 – Desenho técnico do cupom utilizado (cotas em mm)	62

Figura 4.11 - Cupom pintado (à esquerda) e cupom montado na haste de inserção na tubulação	62
Figura 4.12 – Esquema do cupom com detalhe para as regiões expostas e protegidas	63
Figura 4.13 - Seção de testes dos cupons no LOOP1 (FRANCO, 2012)	64
Figura 4.14 – Esquema da disposição dos cupons na tubulação de testes (FRANCO, 2012, modificada)	64
Figura 4.15 – Posições de teste da célula eletroquímica, onde a) posição superior, b) posição inferior e c) posição lateral	65
Figura 5.1 – Amostra utilizada para análise de composição química	68
Figura 5.2 – Dureza Vickers ao longo da espessura (mm) da amostra de aço VMEC 134AP (NICOLSI, 2015)	69
Figura 5.3 – Difratograma de raios-X do aço VMEC 134AP	69
Figura 5.4 – Microestrutura do aço VMEC 134AP utilizado para a fabricação dos corpos de prova, no ponto 1 da amostra (próximo ao raio interno do tubo)	70
Figura 5.5 - Microestrutura do aço VMEC 134AP utilizado para a fabricação dos corpos de prova, no ponto 2 da amostra (no centro da parede do tubo)	70
Figura 5.6 - Microestrutura do aço VMEC 134AP utilizado para a fabricação dos corpos de prova, no ponto 3 da amostra (próximo ao raio externo do tubo)	71
Figura 5.7 – Foto do cupom de número 4 a) antes do ensaio e b) após o ensaio de comparação	73
Figura 5.8 – Evolução da taxa de desgaste em $\text{mm ano}^{-1}$ em um ensaio estático para as amostras lixada e jateada	75
Figura 5.9 - Monitoramento do potencial de circuito aberto do aço-carbono VMEC 134AP contendo diferentes tratamentos superficiais (acabamento lixado ou jateado) e na presença e ausência de inibidor de corrosão, imerso em água deionizada com 3,5 % de NaCl	77
Figura 5.10 – Curvas de Tafel das amostras de VMEC 134AP retificada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl	80
Figura 5.11 - Coeficientes B para as condições lixada e jateada sem e com adição de inibidor obtidos por curvas de polarização em solução de 3,5 % de NaCl	81
Figura 5.12 – Diagrama de Nyquist das amostras de VMEC 134AP retificada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de $\pm 10$ mV em torno do OCP	83
Figura 5.13 – Diagrama de Bode das amostras de VMEC 134AP retificada e	85

jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP em ensaio estático.

Figura 5.14 - Circuito elétrico [R(RQ)] das medições por EIE das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada, sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl, em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP 86

Figura 5.15 - Circuito elétrico [R([R(RQ)]Q)] das medições por EIE das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl, em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP 86

Figura 5.16 – Diagramas de Nyquist após ajuste das amostras de VMEC 134AP retificada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP em ensaio estático 88

Figura 5.17 – Diagramas de Bode após ajuste das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP em ensaio estático 89

Figura 5.18 – MEV das amostras de VMEC 134AP antes dos ensaios para comparação, onde a) amostrada jateada com menor aumento, b) amostra jateada com maior aumento, c) amostra lixada com menor aumento e d) amostra lixada com maior aumento 90

Figura 5.19 – MEV das amostras de VMEC 134AP após os ensaios de corrosão, onde a) amostra jateada, sem inibidor, em menor aumento, b) amostra lixada, sem inibidor, em menor aumento, c) amostra jateada sem inibidor em maior aumento e d) amostra lixada sem inibidor em maior aumento 91

Figura 5.20 - MEV das amostras de VMEC 134AP após os ensaios de corrosão, onde a) amostra jateada com inibidor com menor aumento, b) amostra lixada com inibidor com menor aumento, c) amostra jateada com inibidor com maior aumento e d) amostra lixada com inibidor com maior aumento 92

Figura 5.21 - Evolução da temperatura e do teor de O<sub>2</sub> dissolvido para o ensaio 1 93

Figura 5.22 – Esquema do escoamento utilizado no CFD para simulação da distribuição de erosivo na tubulação (BARBOSA, 2013) 94

Figura 5.23 – Distribuição de partículas erosivas obtidas por CFD com malha grosseira em escoamento horizontal com velocidade de 3,2 m s<sup>-1</sup>, concentração de 95

40 g cm <sup>-3</sup> e diâmetro médio das partículas de 237,5 µm	
Figura 5.24 - Distribuição de partículas erosivas obtidas por CFD com malha fina em escoamento horizontal com velocidade de 3,2 m s <sup>-1</sup> , concentração de 40 g cm <sup>-3</sup> e diâmetro médio das partículas de 237,5 µm	95
Figura 5.25 – Comparação entre as taxas de desgaste obtidas pela técnica CPM para os ensaios de erosão-corrosão de número 1, 2 3 e 4	99
Figura 5.26 – Valores de OCP medidos para o aço VMEC 134 em solução com 3,5 % de NaCl sob condição de fluxo (velocidade de 3,2 m s <sup>-1</sup> ) para os ensaios 1, 2, 3 e 4 (célula na parte superior da tubulação)	103
Figura 5.27 – Diagrama de Nyquist das amostras de VMEC 134AP nos ensaios 4, 5 e 6 com adição de inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de ± 10 mV em torno do OCP em ensaio dinâmico com variação da posição da célula eletroquímica	106
Figura 5.28 – Diagrama de Bode com módulo e fase das amostras de VMEC 134AP nos ensaios 4, 5 e 6, com adição de inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl, em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de ± 10 mV em torno do OCP, em ensaio dinâmico, em função da posição da célula eletroquímica	107
Figura 5.29 – Aspecto superficial de um cupom com superfície jateada, antes dos ensaios de erosão-corrosão	109
Figura 5.30 – Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 1 (erosão-corrosão sem adição de areia ou de inibidor)	110
Figura 5.31 - Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 2 (erosão-corrosão com inibidor e sem areia)	111
Figura 5.32 - Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e areia)	112
Figura 5.33 - Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e areia)	113
Figura 5.34 - Aspecto superficial de um cupom da parte superior da tubulação utilizado no ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e areia)	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Regimes de interação	34
Tabela 4.1. Quantidade gasta de insumos por ensaio de erosão-corrosão no LOOP1	54
Tabela 4.2 – Tempo médio padrão nas diversas etapas do um ensaio de erosão-corrosão	56
Tabela 4.3 – Parâmetros comuns aos ensaios dinâmicos de erosão-corrosão no flowloop	57
Tabela 4.4 – Denominação dos ensaios de erosão-corrosão e seus parâmetros variáveis	58
Tabela 4.5 – Parâmetros característicos do abrasivo (SABIA, 2015)	60
Tabela 4.6 – Resultado de espectrometria de emissão ótica do INCONEL• 718 (% em peso)	65
Tabela 5.1 – Resultados de espectrometria de emissão ótica do aço VMEC 134 AP (% em peso) com média e desvio-padrão.	68
Tabela 5.2 - Massa dos cupons antes do ensaio de comparação entre CPM e PROVUS®, em gramas, com média e incerteza de medição	72
Tabela 5.3 – Rugosidade média Ra dos cupons antes do ensaio de comparação entre CPM e PROVUS® em $\mu\text{m}$ , com média e incerteza de medição	72
Tabela 5.4 – Massa dos cupons após do ensaio de comparação entre CPM e PROVUS®, em gramas, com média e incerteza de medição	72
Tabela 5.5 – Perda de massa e taxa de desgaste dos cupons de VMEC 134 AP no ensaio de comparação calculada pela técnica CPM	73
Tabela 5.6 – Valores de TD em $\text{mm ano}^{-1}$ obtidas pela técnica CPM e pela técnica PROVUS® no ensaio de comparação (erosão-corrosão no flowloop)	74
Tabela 5.7- Valores de OCP do aço-carbono VMEC 134AP contendo diferentes tratamentos superficiais (acabamento lixado ou jateado) e na presença e ausência de inibidor de corrosão imerso em água deionizada com 3,5 % de NaCl após 30 minutos, com média e desvio padrão	78
Tabela 5.8 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134 lixada, sem inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)	79

Tabela 5.9 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134, lixada, com inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)	79
Tabela 5.10 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134, jateada, sem inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)	79
Tabela 5.11 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134, jateada, com inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)	80
Tabela 5.12 - Resistência da solução RS e resistência à polarização RP das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % NaCl por EIE, em ensaio estático	84
Tabela 5.13 – Constantes do circuito elétrico equivalente das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % de NaCl	86
Tabela 5.14 – Constantes do circuito elétrico equivalente das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl	87
Tabela 5.15 – Medições de absorvância durante os ensaios 2, 3 e 4 de erosão-corrosão, com média e desvio-padrão	96
Tabela 5.16 – Medições de concentração de inibidor durante os ensaios 2, 3 e 4 de erosão-corrosão, em ppm, com média e desvio-padrão	96
Tabela 5.17 – Concentração de inibidor após a limpeza do flowloop realizada após o encerramento dos ensaios de erosão-corrosão	97
Tabela 5.18. Massa dos cupons antes do ensaio 1 (erosão-corrosão sem inibidor e sem areia), em gramas, com média e incerteza de medição	97
Tabela 5.19 – Massa dos cupons após o ensaio 1 (erosão-corrosão sem inibidor e sem areia), em gramas, com média e incerteza de medição	97
Tabela 5.20 – Taxa de desgaste para o ensaio 1 (erosão-corrosão sem inibidor e sem areia), com média e incerteza expandida	98
Tabela 5.21 – Taxa de desgaste para o ensaio 2 (erosão-corrosão com inibidor e sem areia), com média e incerteza expandida	98
Tabela 5.22 – Taxa de desgaste para o ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e	98

com areia), com média e incerteza expandida

Tabela 5.23 – Taxa de desgaste para o ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e com areia), com média e incerteza expandida	99
Tabela 5.24 – Eficiência do inibidor de corrosão para os ensaios 2 (erosão-corrosão com inibidor e sem areia), ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e com areia) e ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e com areia), em %	100
Tabela 5.25 – Valores de $R_p$ em $\Omega.cm^2$ para o aço VMEC 134Ap nos ensaios 4, 5 e 6 com variação da posição da célula eletroquímica em relação à tubulação	105
Tabela 5.26 – Valores da taxa de desgaste em $mm\ ano^{-1}$ para os ensaios 4, 5 e 6 calculados pela técnica RPL	105
Tabela 5.27 - Valores de resistência $R_s$ e $R_p$ das amostras de VMEC 134AP nos ensaios 4, 5 e 6 com adição de inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % em ensaio dinâmico com variação da posição da célula eletroquímica pela técnica EIE	107

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

### Lista de Símbolos

$\Delta K_{CE}$ : efeito aditivo

$\Delta K_{EC}$ : efeito sinérgico

$b_a$  ; inclinação anódica de Tafel

$b_c$  : inclinação catódica de Tafel

$i_{corr}$ : densidade de corrente de corrosão

$\bar{M}$ : média das leituras,  $\Delta R$  correção devido à resolução da balança,

$K_C$ ; taxa de corrosão

$K_C^0$ : taxa de corrosão pura e

$K_E$ : taxa de erosão

$K_E^0$ : taxa de erosão pura,

$K_T$ : taxa de desgaste total

$\Delta E$  : diferença de potencial

$\Delta i$  : variação de corrente para cada variação de tensão

A: área exposta

ABS: absorvância

B: constante de Stern-Geary

C: concentração de inibidor de corrosão

$C_{dl}$ : capacitância da dupla camada

D: desvio das medições

$E_f$ : eficiência do inibidor de corrosão

$E_q$ : massa equivalente

I: corrente alternada

k: fator de abrangência

$K_1$ : constante para conversão de unidades (CPM)

$K_2$ : constante para conversão de unidades (eletroquímica)

PM: perda de massa

Q: elemento de fase constante

$R_p$ : resistência à polarização  
 $R_s$ : resistência da solução  
T: tempo de ensaio  
 $T_{Ci}$ : taxa de corrosão com o uso de inibidor  
TD: taxa de desgaste  
 $T_{Si}$ : taxa de corrosão sem o uso de inibidor  
U: incerteza expandida  
V: potencial alternado  
Z: impedância  
 $\Delta Exc$ : correção devido à excentricidade da balança  
 $\Delta I$ : correção associada à incerteza padrão da calibração da balança  
 $\Delta L$ : correção devido à não linearidade da balança  
 $\Delta Z$ : correção associada ao zero da balança,  
 $\rho$ : densidade do aço  
S: sinergia total

#### **Lista de Siglas:**

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ASTM: American Society of Testing and Materials  
CE: Contra-eletrodo  
CPM: Cupons de Perda de Massa  
EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica  
ER: Eletrodo de referencia  
ET: Eletrodo de trabalho  
LOOP1: circuito de testes de desgaste de tubulações do LTAD  
LTAD: Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste  
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura  
OCP: *Open Circuit Potential*  
RPL: Resistência à Polarização Linear

## SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
<i>Abstract</i>	iv
Lista de figuras	v
Lista de tabelas	x
Lista de símbolos e siglas	xiii
<b>1</b>	
<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Assunto e Problema	1
1.2 Objetivos	6
<i>1.2.1 Objetivo Principal</i>	6
<i>1.2.2 Objetivos Secundários</i>	6
1.3 Organização do Trabalho	7
<b>2</b>	
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b>	<b>8</b>
2.1 Tribologia	8
2.2 Erosão	9
<i>2.2.1 Variáveis de Impacto</i>	10
<i>2.2.2 Variáveis da Partícula Erosiva</i>	13
<i>2.2.3 Variáveis do Material Erodido</i>	14
2.3 Corrosão Eletroquímica	15
2.4 Técnicas de Medição de Desgaste associado à Corrosão	16
<i>2.4.1 Cupons de Perda de Massa (CPM)</i>	17
<i>2.4.2 Resistência à Polarização Linear (RPL)</i>	21
<i>2.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	24
2.5 Inibidores de Corrosão	27

2.6	Erosão-corrosão	29
	2.6.1 <i>Quantificação da sinergia e regimes de interação</i>	32
3	<b>Capítulo 3 – Caracterização do Circuito de Testes</b>	36
	3.1 Circuito de testes e modificações realizadas no LOOP1	36
	3.2 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica para Ensaios Dinâmicos	41
4	<b>Capítulo 4 – Materiais e Métodos</b>	46
	4.1 Caracterização do Aço VMEC 134 AP	47
	4.1.1 <i>Análise de Composição Química do Aço VMEC 134AP</i>	48
	4.1.2 <i>Caracterização da Dureza do Aço VMEC 134AP ao Longo da Espessura</i>	48
	4.1.3 <i>Caracterização Estrutural do Aço VMEC 134AP por Difração de Raios-X</i>	49
	4.1.4 <i>Análise Metalográfica do aço VMEC 134AP por microscopia óptica e eletrônica</i>	49
	4.2 Ensaios Estáticos de Corrosão	49
	4.3 Ensaios Dinâmicos de Erosão-Corrosão	52
	4.3.1 <i>Descrição do procedimento experimental no LOOP1</i>	54
	4.3.2 <i>Planejamento experimental dos ensaios de erosão-corrosão</i>	57
	4.3.3 <i>Inibidor de corrosão e método de determinação da concentração</i>	58
	4.3.4 <i>Caracterização do agente erosivo utilizado nos ensaios de erosão-corrosão</i>	60
	4.3.5 <i>Preparação e caracterização dos cupons</i>	61
	4.3.6 <i>Medições eletroquímicas nos ensaios de erosão-corrosão</i>	63
	<b>4.4 Cálculos de incerteza de medição</b>	66
5	<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussões</b>	67
	5.1 Resultados da caracterização do aço VMEC 134AP	67
	5.2 Comparação entre as técnicas CPM e PROVUS	71
	5.3 Efeito do acabamento superficial do corpo de prova na taxa de desgaste	74
	5.4 Investigação dos parâmetros de Tafel para cálculo da taxa de desgaste via técnicas eletroquímicas	76

5.5	Ensaio dinâmico de erosão-corrosão	93
	5.5.1 Taxas de desgaste dos ensaios de erosão-corrosão pela técnica CPM e avaliação da interação entre areia e inibidor	97
	5.5.2 Desempenho da célula eletroquímica para sistemas dinâmicos na determinação de taxa de desgaste nos ensaios de erosão-corrosão	102
5.6	Análise das Alterações Superficiais dos Cupons de Perda de Massa por Microscopia Eletrônica de Varredura	108
6	<b>Capítulo 6 – Conclusões</b>	115
7	<b>Referências</b>	118
8	<b>Anexos</b>	127
9	<b>Apêndices</b>	129

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Assunto e problema

Considerando as atividades cotidianas e industriais da sociedade atual e sua grande dependência de combustíveis fósseis, a extração de óleo e gás coloca-se como um dos campos de grande demanda por novas tecnologias ou aperfeiçoamento das técnicas já existentes.

Um sistema de extração de petróleo *offshore* pode ser dividido em três subsistemas: a plataforma; o poço no leito marinho, onde estão os equipamentos de perfuração e bombeamento, e os dutos de transporte. A Figura 1.1 representa esquematicamente os principais elementos envolvidos na extração.

Devido à grande complexidade do sistema de extração e das inúmeras variáveis envolvidas, pode-se dizer que diversos tipos de desgaste podem ser encontrados mediante uma análise minuciosa deste subsistema. Entretanto, quando se fala do desgaste experimentado pela tubulação em sua parte interna (o foco deste trabalho), há um destaque para os processos de corrosão e erosão, bem como para a ação conjunta destes, chamada de erosão-corrosão.

Os dutos de transporte são componentes importantes da infraestrutura moderna, tendo sido, historicamente, a forma mais segura de transportar gás natural e líquidos perigosos. Para a indústria de óleo e gás, os dutos são partes insubstituíveis para a movimentação de óleo entre poços de extração, plataformas e refinarias (ROBERGE, 2008).

Atualmente, a extensão dos dutos que cortam a superfície do globo é imensurável, mas estimam-se muitos milhões de quilômetros. Somente nos Estados Unidos, ultrapassa 3,5 milhões de quilômetros (ROBERGE, 2008). A expansão da malha de dutos, entretanto, implica em maiores riscos de falhas e ocorrência de vazamentos de substâncias perigosas. A preocupação é ainda maior considerando que muitas cidades cresceram e agora estão

localizadas nas proximidades de sistemas de dutos que têm operado há décadas (VIETH, 2002).

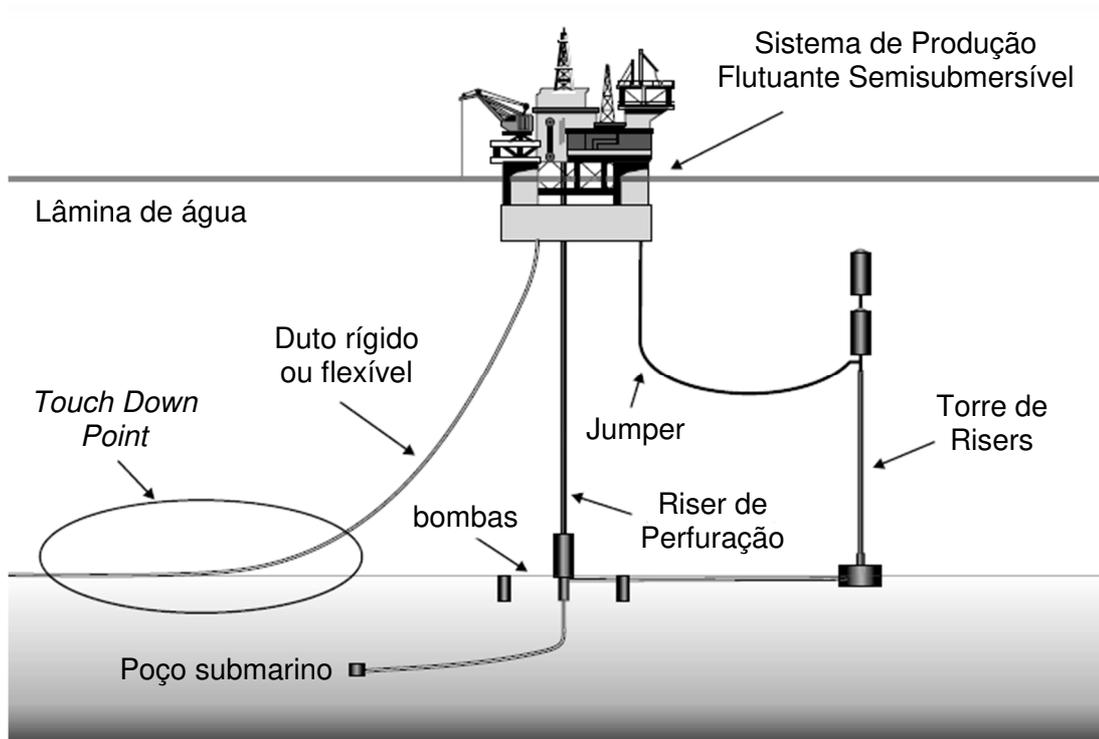


Figura 1.1 – Esquema dos elementos do sistema de extração de petróleo (ROBERGE, 2008, modificada)

Levantamentos no setor apontam a corrosão como uma das principais causas de falhas de dutos. Dados da Secretaria para Segurança de Dutos do Departamento de Transportes dos Estados Unidos mostraram que, somente durante os anos de 2002 e 2003, a corrosão foi responsável por quase 40 % do total de incidentes em tubulações envolvendo derramamento de líquidos perigosos ou vazamento de gás natural. Em particular, a corrosão interna de dutos, nestes anos, causou mais de trinta e cinco milhões de dólares em danos diretos à propriedade.

Estudos realizados entre os anos 1996 e 2000 nos Estados Unidos apontaram também que os custos diretos devido à corrosão na economia norte-americana ultrapassaram 276 bilhões de dólares, cerca de 3,1 % do Produto Interno Bruto (PIB) em 1998. Somente nas atividades de produção e exploração de óleo e gás, estes custos somam 1,4 bilhão de dólares anualmente (KOCH *et al.*, 2001).

Apesar de não terem sido encontrados estudos extensivos deste tipo para a realidade brasileira, a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estima que a corrosão seja responsável por um custo anual de 3 % do PIB. Segundo a mesma instituição, se as medidas de proteção contra corrosão fossem devidamente aplicadas, depois de deduzidos

os custos de aplicação destas medidas, a economia poderia ser de pelo menos um bilhão de dólares, equivalente a 1 % do PIB brasileiro de 2002.

Como mencionado, considerando a indústria de óleo e gás em ambiente *offshore*, a corrosão da parte interna de dutos subaquáticos desponta como uma das maiores vilãs e um grande desafio para a engenharia. Isto se dá principalmente devido às dificuldades de inspeção e à impossibilidade de aplicação das medidas de proteção mais comuns, como os revestimentos poliméricos. A Figura 1.2 mostra um exemplo típico de duto de transporte de água que sofreu corrosão em sua parte interna.



Figura 1.2 - Corrosão na parte interna de dutos de transporte (ROBERGE, 2008)

Como os dutos podem chegar a quilômetros de comprimento dependendo da profundidade de extração, uma grande superfície interna é exposta a um ambiente hostil composto principalmente do fluido transportado que, devido à sua composição mista de água produzida, óleo e particulados (principalmente areia), se torna um agente degradante de grande impacto.

Este fato exige que sejam aplicadas medidas que eliminem ou reduzam os danos causados às tubulações, seja para evitar acidentes ou prolongar a vida útil destes componentes. Dentre as técnicas para minimizar a degradação da parte interna dos dutos, os inibidores de corrosão constituem uma importante ferramenta que vem sendo bastante explorada nos últimos anos. De acordo com Gentil (2007), inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão.

Nas indústrias de extração e processamento de óleo, inibidores têm sido considerados a primeira linha de defesa contra a corrosão (ROBERGE, 2008). Entretanto, o mesmo autor aponta que regras, equações e teorias para guiar o uso destas substâncias são muito limitadas, fazendo com que seu emprego nas indústrias baseie-se em resultados

de experimentos de tentativa e erro. Carece-se de mais estudos sobre a influência dos parâmetros de escoamento na eficiência dos inibidores, assim como sobre a possível interação desta substância com a areia presente no fluido.

As técnicas de monitoramento da corrosão em dutos é outro tema que tem merecido constante desenvolvimento. Segundo Roberge (2008), as técnicas mais utilizadas em linhas de produção de óleo e gás são os cupons de perda metálica e as sondas de resistência elétrica, que são inseridas nas tubulações através de pontos de acesso.

É sabido também que técnicas eletroquímicas constituem ferramentas importantes para a análise de fenômenos afeitos à corrosão, principalmente devido à capacidade de fornecer medidas em tempo quase real (ROBERGE, 2008).

Trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) mostraram que, em ensaios de jato de impingimento, análises eletroquímicas *in situ* podem fornecer informações importantes para o entendimento do processo de corrosão-erosão, como os mecanismos de desgaste atuantes, a influência do ângulo de ataque, e o efeito da sinergia (SILVA, 2007). Em outro trabalho, Souza (2013) também mostrou a eficiência de técnicas eletroquímicas no estudo de comportamento de inibidores em ambientes com 3,5 % de NaCl.

A erosão-corrosão em aços com baixo teor de carbono (os mais utilizados para dutos rígidos) tem sido estudada por diversos pesquisadores como Malka *et al.* (2006), Islam e Fahrat (2012), Neville e Wang (2009), Hu e Neville (2008), Tandon *et al.* (2009), Vedapuri *et al.* (2000) e Barker *et al.* (2010). Nestes trabalhos, os focos têm sido a sinergia entre erosão e corrosão e o comportamento de inibidores em sistemas contendo água, cloreto de sódio, gás carbônico e areia.

Estes trabalhos, entretanto, não avaliaram a erosão-corrosão em escala real ou em condições de operação equivalentes àquelas utilizadas pelas empresas de óleo e gás.

Considerando os custos envolvidos na substituição de dutos de transporte (que levam a uma parada na produção) e, principalmente, os danos causados por um acidente ambiental de vazamento de óleo no mar, torna-se importante possuir metodologias que permitam avaliar os efeitos da corrosão e da erosão-corrosão em tubulações em um ambiente controlado de laboratório. Para tal, são necessários:

- Um circuito de testes capaz de simular as condições de operação de campo, chamado de *flowloop*;
- Uma metodologia de qualificação e quantificação dos danos em tubulação, isto é, técnicas de medição da taxa de desgaste e de corrosão;
- Um sistema e uma metodologia nos quais técnicas de proteção ou inibição do desgaste e da corrosão possam ser aplicadas, avaliadas e aprimoradas.

Por meio destes três itens, torna-se possível a predição dos danos em tubulações e a implementação de técnicas que permitam a minimização dos custos e riscos envolvidos na produção de óleo e gás.

Como mencionado, as condições de operação existentes em poços de petróleo são bastante adversas, resultando em danos severos a tubulações e componentes mecânicos devido à erosão-corrosão. Essa severidade se deve, principalmente, à presença de água e areia produzidas, gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Os efeitos negativos da combinação dessas variáveis tornam-se mais significativos na medida em que se aumenta a temperatura e a pressão de operação. Isso é particularmente importante para os poços do pré-sal, onde se têm maiores concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, bem como maiores temperaturas (GARVERICK, 1994).

Para reproduzir essas condições em laboratório, é fundamental que se tenha uma infraestrutura (*flowloop*) capaz de conduzir experimentos com CO<sub>2</sub>, areia e água com elevados teores salinos. Adicionalmente, faz-se necessário reproduzir as velocidades e temperaturas das fases que compõem a mistura, bem como os padrões de escoamento, que podem variar em função da inclinação da tubulação. Assim, a transferência dos resultados obtidos poderá ser realizada com maior segurança para as condições de campo. Há algum tempo, sabe-se que isso é assegurado na medida em que os ensaios são realizados em tubulações de teste que tenham, pelo menos, quatro polegadas (101,6 mm) de diâmetro interno (JEPSON *et al.*, 1991).

Ciente dessas pré-condições, o LTAD conta com um *flowloop* denominado LOOP1. O equipamento consiste, basicamente, em um circuito fechado de dutos capaz de simular o transporte de fluidos em escala intermediária. Este equipamento é composto por reservatório, tubulações de aço inoxidável austenítico 316L, bombas de cavidade progressiva, injetor e coletor de areia e seções de teste. A Figura 1.3 mostra um esquema do equipamento.

O equipamento LOOP1 vem sendo utilizado no LTAD para diversos estudos afeitos a corrosão e metodologias para minimizá-la, como disposto nos Relatórios Internos Franco (2008) e Franco (2012) e nos trabalhos de Silva (2007), Silva (2011) e Lima (2013).

Objetiva-se com este trabalho, portanto, analisar a erosão-corrosão nestas condições de escoamento (possibilitadas pelo equipamento LOOP1 presente no LTAD), aplicando diferentes técnicas de medição da taxa de desgaste para mensurar a erosão, a corrosão e sua sinergia, assim como o desempenho do inibidor na presença de areia.

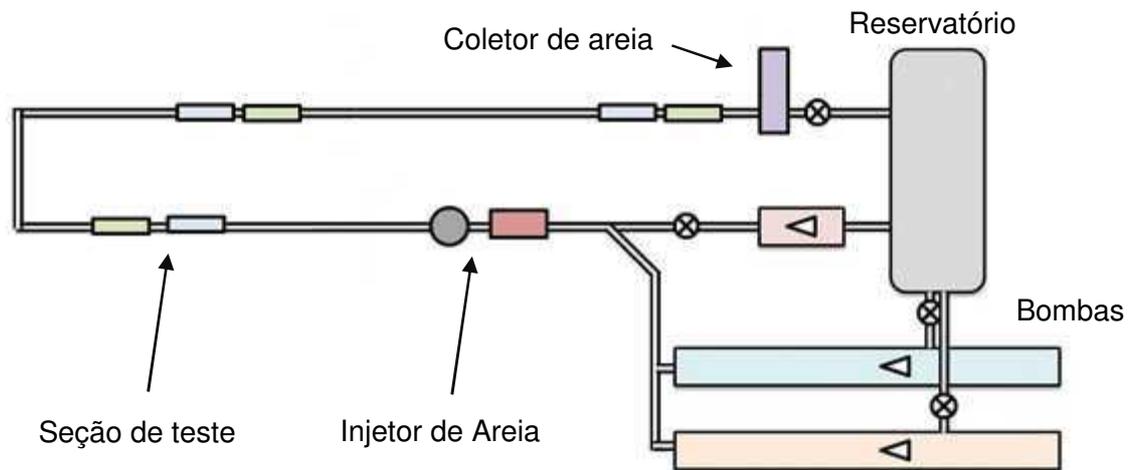


Figura 1.3 – Esquema do circuito de erosão-corrosão LOOP1 (FRANCO, 2012)

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar a erosão-corrosão de um aço com baixo teor de carbono (VMC 134AP) em um *flowloop* com focos na interação físico-química entre a areia e o inibidor de corrosão e no efeito sinérgico entre a erosão e a corrosão na taxa de desgaste.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar metodologias de aplicação de técnicas eletroquímicas em um *flowloop*;
- Projetar, fabricar e testar uma célula eletroquímica para ser utilizada em *flowloops* que permita utilizar as técnicas de Potencial de Circuito Aberto, Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- Avaliar as taxas de desgaste e de corrosão de um aço carbono em um *flowloop* utilizando as técnicas de medição: cupons de perda de massa, potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e sensor ultrassônico;
- Avaliar os efeitos da presença de areia a  $40 \text{ g m}^{-3}$  na erosão-corrosão das tubulações do aço carbono em um *flowloop* de quatro polegadas (101,6 mm);
- Avaliar a eficiência de inibidores de corrosão em uma concentração de 100 ppm em água deionizada contendo 3,5% de NaCl e areia;
- Avaliar as alterações morfológicas, microestruturais e físico-químicas das superfícies do aço submetido à corrosão-erosão.

### **1.3 Organização do trabalho**

Esta tese está estruturada em seis capítulos, além das referências, anexos e apêndices.

O segundo capítulo contém uma revisão bibliográfica sobre o tema em estudo, trazendo a fundamentação teórica e uma descrição do estado da arte. Buscou-se abranger os temas de corrosão de aço, erosão por partículas sólidas, técnicas de medição de desgaste, inibidores de corrosão e sinergia entre erosão e corrosão.

O terceiro capítulo apresenta as modificações realizadas, neste trabalho, no equipamento LOOP1 para permitir que as metodologias escolhidas fossem aplicadas e os objetivos fossem alcançados.

O quarto capítulo discorre sobre o desenvolvimento, a descrição da metodologia e os recursos laboratoriais utilizados.

No quinto capítulo, são apresentados os resultados experimentais do estudo e a discussão sobre eles.

O sexto capítulo traz as conclusões do trabalho e as contribuições teórico-práticas advindas dos resultados experimentais.

O sétimo e último capítulo apresenta as sugestões de trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta revisão da literatura, serão abordados os principais conceitos afeitos ao desgaste interno de dutos e às formas de classificá-lo, quantificá-lo e minimizar suas consequências. Apresenta-se o conceito da tribologia, da erosão por partículas, corrosão eletroquímica de metais, técnicas de medição de taxa de desgaste utilizando diferentes metodologias e o fenômeno da erosão-corrosão.

#### **2.1 Tribologia**

A tribologia (do grego τριβω “tribo” significando “esfregar, atritar, friccionar”, e λόγος “logos” significando “estudo”) é a ciência e a tecnologia de superfícies que estuda a interação de superfícies em movimento relativo (JOST, 1966). O estudo da tribologia engloba o atrito, a lubrificação e o desgaste.

Zum Gahr (1987) define atrito como sendo a resistência ao movimento relativo que surge de interações dos sólidos na área real de contato e depende do par de materiais em contato e do sistema tribológico. Segundo Hutchings (1992), atrito é uma força que advém da resistência encontrada por um corpo se movendo sobre outro e engloba dois importantes casos de movimento relativo: deslizamento e rolamento.

Já a lubrificação é definida como a introdução entre superfícies deslizantes de uma substância (denominada de lubrificante) como menor tensão de cisalhamento do que as superfícies envolvidas (HUTCHINGS, 1992).

Por fim, define-se desgaste como a alteração de uma superfície sólida por perda ou deslocamento progressivos de material devido a um movimento relativo entre aquela superfície e uma ou mais substâncias de contato (ASTM G40, 2015).

O desgaste pode acontecer por meio de diferentes mecanismos, dependendo do meio e dos materiais envolvidos. Zum Gahr (1987) classifica os mecanismos de desgaste em: adesão, abrasão, fadiga superficial e reação triboquímica.

Nas próximas seções, serão abordados os fenômenos de erosão e de corrosão para fundamentar os mecanismos de danos presente nos dutos de transporte de fluidos.

## 2.2 Erosão

Erosão é um tipo de desgaste causado pelo impacto repetido de partículas (sólidas ou líquidas) ou a implosão de bolhas formadas no fluido contra a superfície de um corpo sólido, também chamada de cavitação (FINNIE, 1960; BHUSHAN, 2002). A erosão é muito comum em diversas condições de campo na indústria de óleo e gás, principalmente em equipamentos envolvidos no transporte de fluidos (gases e/ou líquidos) como bombas, turbinas, válvulas, reservatórios e, especialmente, dutos.

Zum Gahr (1987) destaca seis diferentes tipos de erosão: *a)* erosão por partículas sólidas em meio gasoso; *b)* erosão por partículas sólidas em meio líquido; *c)* erosão devido à ação de líquidos; *d)* erosão-corrosão, *e)* erosão por cavitação e *f)* erosão térmica (Figura 2.1).

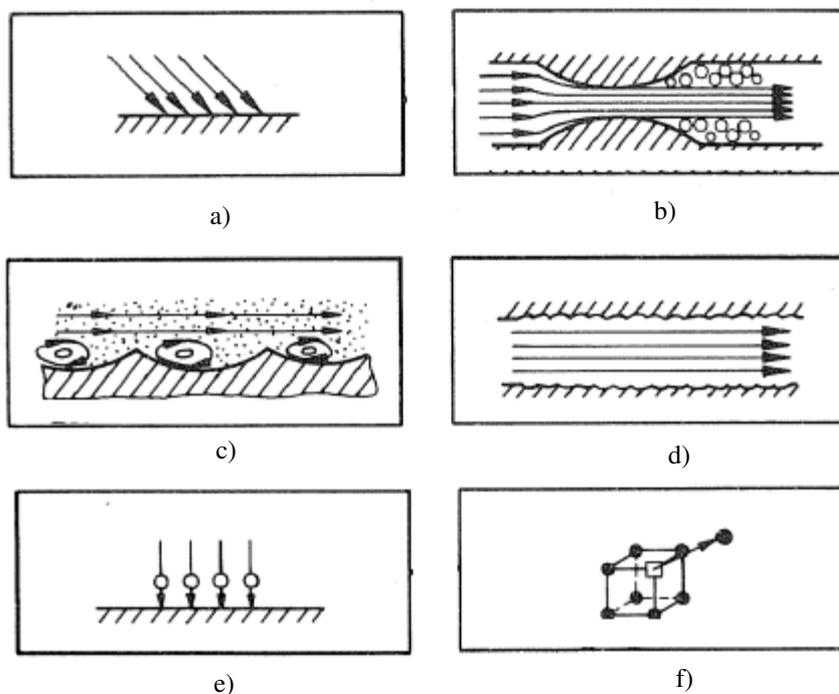


Figura 2.1 – Tipos de erosão: a) por partículas sólidas em meio gasoso; b) cavitacional; c) por partículas sólidas em meio líquido; d) erosão-corrosão; e) ação de líquidos (implosão de bolhas) e f) térmica (ZUM GAHR, 1987, adaptada)

Diversas são as variáveis que influenciam o desgaste por erosão, resultando em diferentes mecanismos e consequências. Para os tipos relevantes a este trabalho, as mais impactantes são: *a)* velocidade de impacto, *b)* concentração de partículas, *c)* ângulo de incidência e *d)* meio tribológico.

Nesta revisão bibliográfica, foram abordadas a erosão por partículas sólidas em meio líquido e erosão-corrosão (na seção 2.6), uma vez que são aquelas mais presentes nos sistemas de transporte de fluidos da indústria do petróleo.

Entende-se como erosão por partículas sólidas o resultado de impactos repetitivos de uma partícula dura contra uma superfície mais macia. Do ponto de vista mecânico, o desgaste da superfície é propiciado pela transferência da energia cinética da partícula para a superfície no evento do impacto, que gera deformação ou fratura desta. Finnie (1995) classificou três grandes grupos de variáveis que influenciam diretamente na taxa de erosão e são eles:

- Variáveis relacionadas ao impacto;
- Variáveis da partícula erosiva e
- Variáveis relativas ao material erodido.

Antes de detalhar acerca dos fatores que influenciam na taxa de erosão, é conveniente tratar dos mecanismos pelos quais pode acontecer este tipo de desgaste. Stachowiak e Batchelor (2001) destacam três mecanismos predominantes: *a)* microcorte e o microsulcamento, onde o material é inicialmente deformado e, então, arrancado; *b)* fadiga superficial, onde choques sucessivos de partículas levam à propagação de trincas até a fratura frágil e *c)* fratura frágil. A Figura 2.2 ilustra os mecanismos citados.

### *2.2.1. Variáveis do impacto*

No que se diz respeito às variáveis, dentro do primeiro grupo estão três fatores relativos ao evento de desgaste propriamente dito: a velocidade da partícula, o ângulo de incidência e o escoamento (concentração e padrão de fluxo).

Sabe-se que um aumento moderado na velocidade de impacto resulta em um grande aumento na taxa de erosão, independentemente do ângulo de incidência e da concentração de partículas erosivas (BHUSHAN, 1999). Isto acontece pois a energia cinética da partícula aumenta com o quadrado da velocidade, expresso pela equação clássica  $E_c = m \cdot V^2/2$ , onde  $m$  é a massa da partícula e  $V$  é a velocidade. Caso a energia transferida seja muito grande, a tenacidade do material pode ser superada, levando a uma deformação plástica (impacto a médias velocidades) ou a fratura frágil (impacto a altas velocidades).

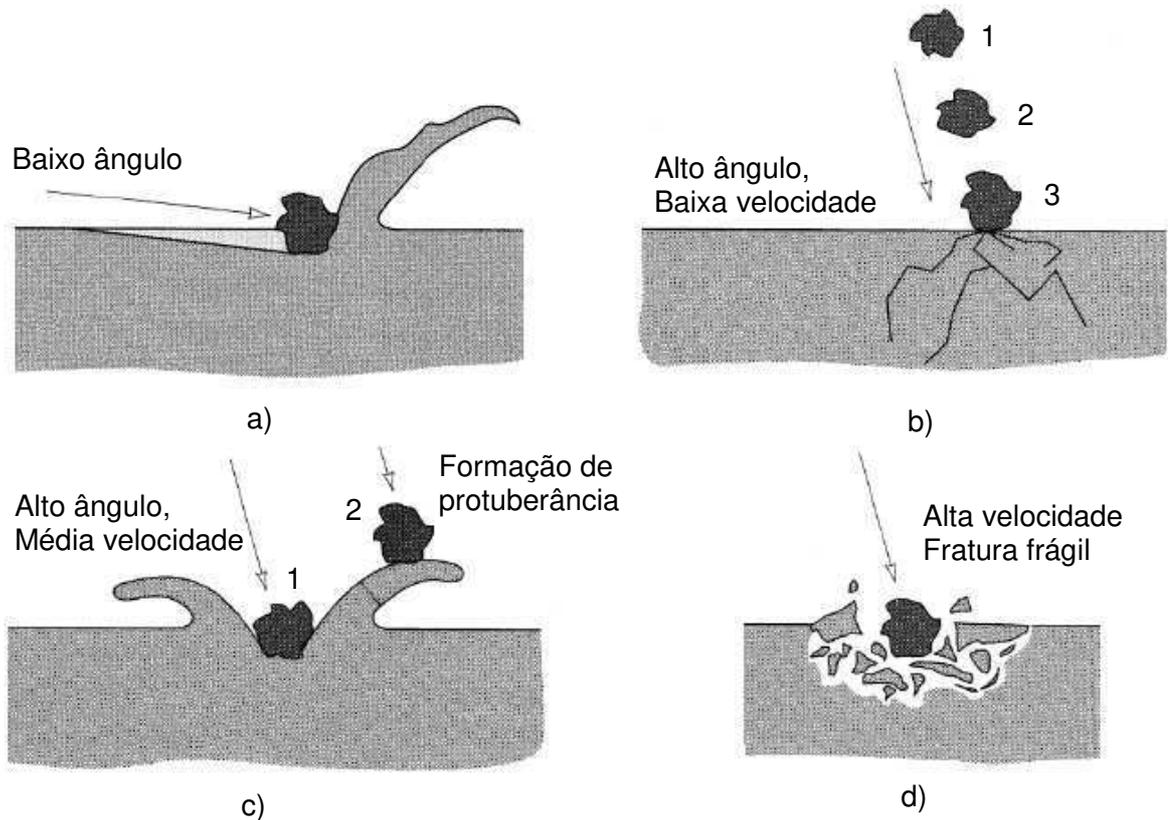


Figura 2.2 – Mecanismos de erosão por partículas sólidas: a) microcorte e/ou microsulcamento, b) fadiga, (c) deformação plástica e (d) erosão por fratura frágil (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001, modificada).

O ângulo de incidência  $\alpha$  (também chamado de ângulo de impingimento), mostrado na Figura 2.3, tem influência direta no desgaste erosivo uma vez que determina qual o mecanismo de remoção de material atuante.

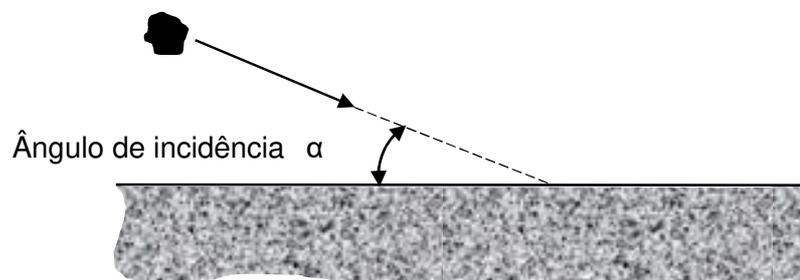


Figura 2.3 – Ângulo de incidência (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001)

Segundo Hutchings (1992), materiais dúcteis apresentam maior taxa de desgaste para ângulos menores, tipicamente entre  $10^\circ$  e  $30^\circ$ , onde os mecanismos de microcorte ou microsulcamento são predominantes. Já materiais frágeis sofrem mais erosão sob ângulos de impacto próximos de  $90^\circ$ , onde atuam a fadiga, a deformação plástica e a fratura frágil. A

Figura 2.4 ilustra esta relação entre erosão e ângulo de incidência para materiais dúcteis e para materiais frágeis.

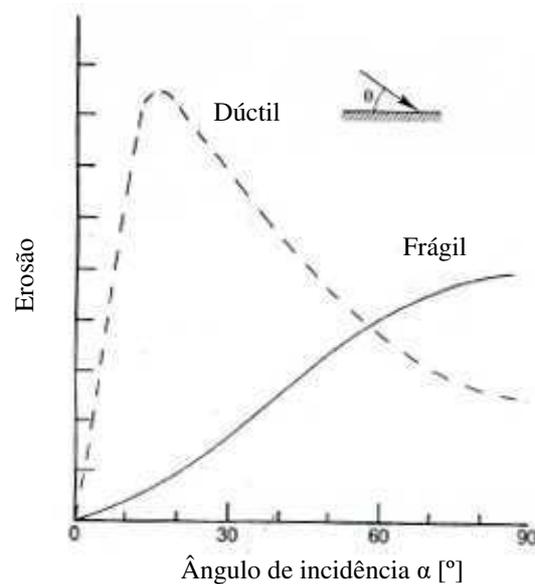


Figura 2.4 – Influência do ângulo de incidência na erosão de metais dúcteis e frágeis (HUTCHINGS, 1992)

O próprio fluido é outra variável a ser considerada no estudo da erosão por partículas sólidas. Duas de suas características devem ser levadas em conta: a concentração de partículas abrasivas e o padrão de escoamento do fluido.

Quanto maior a concentração de partículas, mais eventos de impacto e maior a energia cinética transferida para a superfície, resultando numa maior taxa de desgaste erosivo. Entretanto, segundo Clark (1991), a taxa de erosão pode não aumentar linearmente com a concentração devido à interferência entre partículas, chocando-se umas com as outras e dissipando parte de sua energia cinética.

Outro fator que pode influenciar o comportamento esperado é a incrustação de partículas na superfície, fenômeno chamado de período de incubação. De acordo com Hutchings (1992), ele acontece para materiais macios com altos ângulos de incidência da partícula erosiva, mas não é observável para os metais dúcteis mais comumente utilizados.

O padrão de escoamento, por sua vez, influencia na probabilidade de impacto das partículas com a superfície do material. Sob escoamento laminares, as partículas tendem a se mover paralelamente à superfície, resultando em poucos eventos de desgaste. O choque do erosivo é bem mais frequente em escoamentos turbulentos, como ilustrado na Figura 2.5. Uma exceção acontece para seções curvas e cotovelos de tubulações, onde o fluxo laminar normal à parede implica em um aumento significativo na taxa de erosão, como mostrado por Silva (2011).

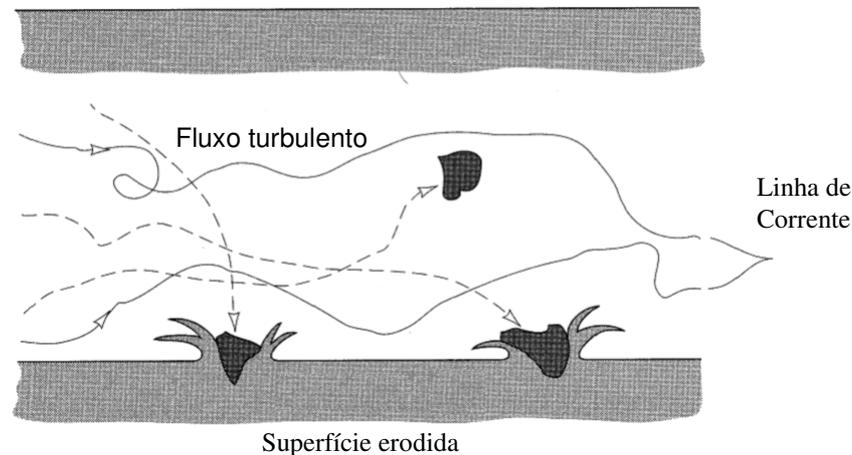


Figura 2.5 – Representação esquemática do escoamento turbulento de um fluido contendo partículas sólidas (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001).

### 2.2.2 Variáveis da partícula erosiva

Dentro da segunda classe de variáveis estão aquelas que dizem respeito à partícula, a saber: dimensões, formato, dureza e tenacidade à fratura.

As dimensões do erosivo tem um impacto direto na quantidade de energia cinética, como explicita a já citada equação  $E_c = m \cdot V^2/2$ . Mudanças nas dimensões das partículas podem alterar também as condições de fluxo e impacto durante a erosão, podendo resultar em mudanças no mecanismo e taxa de desgaste (CLARK e HARTWICH, 2001).

Partículas muito pequenas podem resultar numa mudança do comportamento esperado, fenômeno chamado de transição dúctil-frágil. Segundo Finnie (1995), um exemplo é o comportamento dúctil do vidro (material que tradicionalmente apresenta comportamento frágil) quando erodido com partículas de 9  $\mu\text{m}$ . Acredita-se que esta mudança esteja relacionada com a menor área, menor energia de impacto e a presença de defeitos no material erodido (WENSINK e ELWENSPOEK, 2002).

A forma da partícula também influencia significativamente a taxa de erosão. Segundo Clark (1991), partículas mais angulares tendem a resultar em um desgaste uma ordem de grandeza maior. Isso acontece pois partículas mais arredondadas levam a menos deformação localizada, sendo necessário uma maior quantidade de impactos para que ocorra a remoção de material (BHUSHAN, 2002). A formação e propagação das trincas em materiais de comportamento frágeis são favorecidas pela incidência de partículas angulares.

A última variável deste grupo é a dureza do erosivo. Caso a partícula seja mais macia que a superfície erodida, a magnitude do desgaste é muito menor do que aquela oriunda de partículas mais duras (DIVAKAR *et al.*, 2005). Segundo Finnie (1995), o regime de desgaste será severo sempre que a relação entre a dureza do material e a dureza da

partícula for inferior a seis quintos (isto é,  $H_m/H_p \leq 1,2$ ). Esta relação tem sido estabelecida experimentalmente e, na prática, representa um valor limite para se considerar o efeito da partícula erosiva como um fator determinante no desgaste (HUTCHINGS, 1992).

### 2.2.3 Variáveis do material erodido

Ao se considerar o material-base no estudo da erosão, devem-se analisar duas propriedades mecânicas: a dureza e a tenacidade à fratura.

O impacto da dureza no desgaste erosivo já foi discutida anteriormente. É importante ressaltar que a maioria dos aços possui dureza menor que aquela apresentada pelas partículas erosivas mais comuns, tais como a sílica (que possui dureza da ordem de 800 HV). Este valor de dureza é atingido apenas por aços liga e ferros fundidos com elevado teor de carbono. Esses materiais, infelizmente, não são comuns na fabricação de tubulações devido ao seu alto custo. Uma solução mais viável nesses casos é a aplicação de revestimentos duros na superfície erodida.

É importante ressaltar também que o aumento da dureza, na maioria dos casos, implica em uma diminuição da tenacidade à fratura (HUTCHINGS, 1992), o que só substituiria um problema por outro.

A tenacidade à fratura, medida da capacidade do material resistir à propagação de trincas, é outra variável de interesse. Partículas duras chocando-se com ângulos de incidência próximos ao ângulo normal tendem a desgastar o material por deformação plástica sucessiva ou fratura frágil. O desgaste erosivo de materiais de comportamento frágil, como por exemplo, cerâmicos, ocorre basicamente pela formação e propagação de trincas e um aumento na tenacidade destes materiais pode resultar em uma maior resistência à erosão (FINNIE, 1995).

O mecanismo de desgaste atuante usualmente determina qual dessas duas propriedades é a mais relevante. Quando estão presentes, essencialmente, o microcorte e o microsulcamento, a propriedade de maior significância é a dureza. Assim, um aumento na dureza do material resulta numa maior resistência à penetração das partículas erosivas, e conseqüentemente, maior resistência à erosão (HAWTHORN *et al.*, 1999).

O desgaste erosivo de materiais frágeis, como cerâmicos, ocorre basicamente pela formação e propagação de trincas. Um aumento na tenacidade destes materiais pode resultar em uma maior resistência à erosão (FINNIE, 1995).

### 2.3 Corrosão Eletroquímica

Corrosão é a reação química ou eletroquímica, entre um material e um meio, que produz a deterioração do material e de suas propriedades (ASTM G15, 2002). O processo de corrosão é o inverso da metalurgia extrativa, isto é, uma reação em que o metal retorna para o estado combinado de um composto químico similar ou bem parecido com o minério do qual ele foi extraído (JONNES, 1996). O processo genérico de dissolução do metal em meio aquoso gerando óxidos metálicos pode ser exemplificado pela equação 2.1.



Os fenômenos de corrosão são conhecidos principalmente pela sua importância técnica e econômica. Quando não controlados, eles podem resultar na destruição de equipamentos e instalações, causando prejuízos imensos devido a custos de reposição, de manutenção e de perda de produção. A corrosão também pode causar acidentes com sérias consequências ao meio ambiente. Os setores mais afetados pela corrosão são os da mineração, metalurgia, indústria petrolífera (extração, transporte, refino e distribuição), química, automobilística, construção civil, construção naval, alimentação e bebidas (GENTIL, 2007).

Segundo Gentil (2007), a corrosão pode ser classificada por inspeção da superfície e/ou de acordo com seus efeitos no material desgastado. Os principais tipos são:

- Corrosão uniforme, caracterizada pela perda homogênea e regular de metal em toda a superfície atacada;
- Corrosão em placas, onde o ataque acontece apenas em algumas regiões (localizada), formando placas como escavações;
- Corrosão alveolar, onde se formam sulcos arredondados e rasos (diâmetro maior que a profundidade) semelhantes a alvéolos, de forma localizada;
- Corrosão puntiforme (*pitting*), caracterizada por cavidades angulares (profundidade maior que o diâmetro) distribuídas heterogeneamente pela superfície;
- Corrosão intergranular, que se processa entre os grãos da rede cristalina do metal, diminuindo consideravelmente suas propriedades mecânicas;
- Corrosão sob tensão, associada à influência de ações mecânicas em conjunto com ambientes corrosivos, como carregamento, fadiga, atrito ou erosão;

Roberge (2008), em sua classificação da corrosão, lista ainda quatro outros tipos de corrosão além dos já citados, a saber:

- Corrosão galvânica, ocasionada por contato elétrico entre metais com diferentes potenciais de corrosão na presença de um eletrólito;
- Erosão-corrosão, causada pela tensão de cisalhamento do escoamento de um fluido a alta velocidades;
- Corrosão microbiológica, resultado da ação de certos tipos de bactérias cujo metabolismo produz espécies corrosivas em um ambiente de outra forma inócuo.

A Figura 2.6 ilustra os tipos de corrosão mais relevantes a este trabalho.

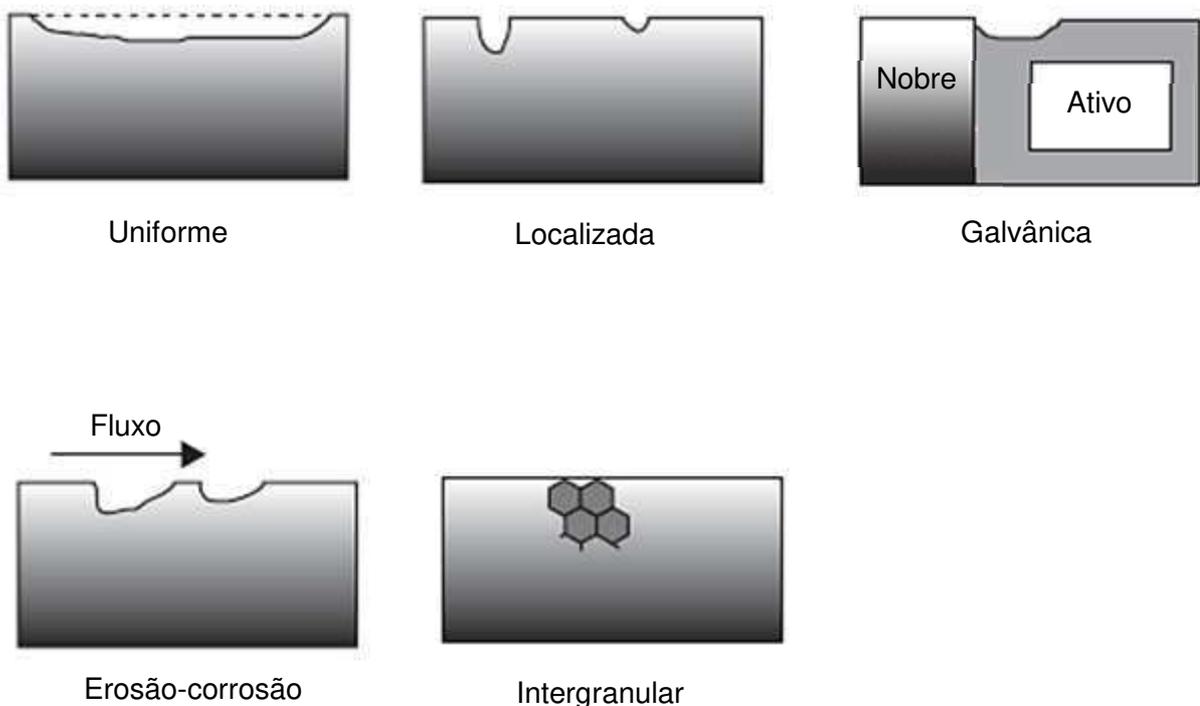


Figura 2.6 – Tipos de corrosão (ROBERGE, 2008, modificada)

#### 2.4 Técnicas de Medição de Desgaste associado à Corrosão

Determinar a vida útil de componentes submetidos a um ambiente hostil (isto é, química e/ou mecanicamente agressivo) é de vital importância para a atividade industrial. Para tal, devem-se empregar técnicas de medição de desgaste que permitam avaliar a intensidade da corrosão e/ou da erosão que atacam o material.

Os métodos mais utilizados atualmente podem ser divididos por seu princípio básico, sendo: *a)* as medições gravimétricas, que monitoram a perda de massa na interface meio/material e a resultante modificação nas propriedades do material e *b)* as medições eletroquímicas, que avaliam a intensidade do processo de oxidação do metal.

Nos métodos gravimétricos, o material é exposto ao ambiente hostil por um determinado período de tempo para que ocorra o processo de desgaste. A taxa de corrosão é calculada então a partir da variação de uma propriedade do material, seja ela a massa, a resistência à passagem de corrente, a reflexão de ondas sonoras, entre outras. As principais técnicas gravimétricas são:

- Cupom de Perda de Massa (CPM), que avalia a variação de massa do material por pesagem. A descrição completa desta técnica pode ser encontrada no item 2.4.1;
- Sonda resistiva, cujo o princípio básico é o fato de que a resistência elétrica de um condutor aumenta à medida que a área de sua seção transversal é reduzida pelo desgaste. Uma vez que a redução da área é uma consequência direta da perda de massa, esta técnica é classificada como gravimétrica, mesmo que a massa não seja a medida direta utilizada para calcular a taxa de corrosão;
- Sensor Ultrassônico, que utiliza um conjunto emissor/receptor de ultrassom para monitorar a mudança nas propriedades de reflexão de ondas de acordo com mudanças geométricas/perda de espessura da amostra do material desgastado.

Os métodos eletroquímicos, por sua vez, exploram a natureza química da reação de corrosão, avaliando propriedades como potencial de corrosão, densidade de corrente anódica ou impedância eletroquímica superficial. Uma vez que estas técnicas monitoram o fenômeno da corrosão, e não suas consequências (como as técnicas gravimétricas) elas tendem a gerar resultados mais rápidos e precisos (ROBERGE, 2008).

A seguir, serão descritas com maiores detalhes as técnicas mais relevantes para este trabalho.

#### *2.4.1 Cupons de perda de massa (CPM)*

Esta é uma técnica gravimétrica baseada na medição da perda de massa a partir da superfície de uma amostra, denominada cupom. Dentre todas as técnicas de monitoramento de desgaste, esta é a melhor estabelecida na literatura e sua padronização pode ser encontrada na norma ASTM G31-12a (2004), que descreve os procedimentos de

preparação de amostra, instrumentos, condições de teste, métodos de limpeza e avaliação dos resultados.

Para avaliar a corrosão no interior de tubulações, os cupons propriamente ditos são peças móveis feitas da mesma liga da tubulação que é imersa no ambiente corrosivo durante um período de tempo pré-determinado. A Figura 2.7 mostra uma montagem básica de um cupom num duto.

Cupons podem ser encontrados com diversas geometrias de acordo com o aparato experimental e com as condições do ambiente. Um formato usual de cupons utilizados para tubulações pode ser visto na Figura 2.8.

Após permanecer um determinado tempo inserido no meio, a massa de uma amostra desse material é medida para a quantificação da perda de massa. Isto confere uma alta exatidão ao método (ROBERGE, 2008), mas, em contrapartida, traz uma desvantagem, já que exige um longo tempo de ensaio (podendo durar dias ou meses) e uma cuidadosa preparação do material, seja antes da medição, ou após o ensaio, onde os produtos da corrosão devem ser retirados sem maiores danos à superfície do material.

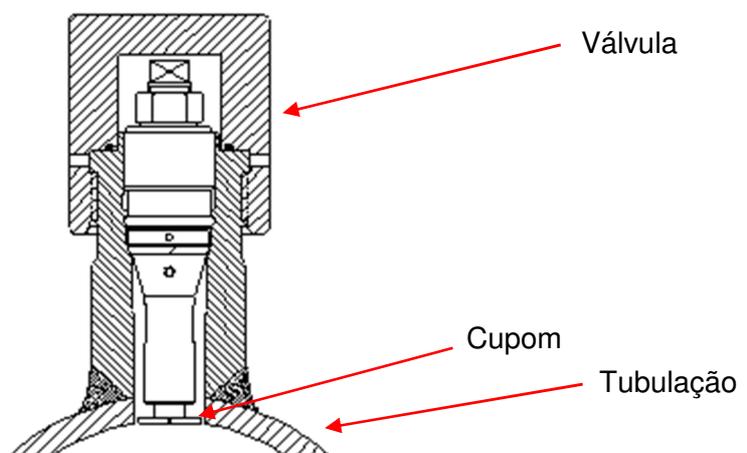


Figura 2.7 – Montagem de um cupom de perda de massa (ROBERGE, 2008)

Uma vez realizados os testes, os cupons devem ser limpos o mais rapidamente possível. Os procedimentos para limpeza e medição de massa, que dependem do tipo de material e da extensão da corrosão são descritos na norma ASTM G1-03 (2003). Uma análise inicial do desgaste na superfície do cupom pode ser realizada a olho nu e, se necessário, com ajuda de um microscópio óptico com ampliação de 30 a 50 vezes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem se mostrado uma ferramenta extremamente útil pra se detectar defeitos localizados superficiais (DEAN, 2003).

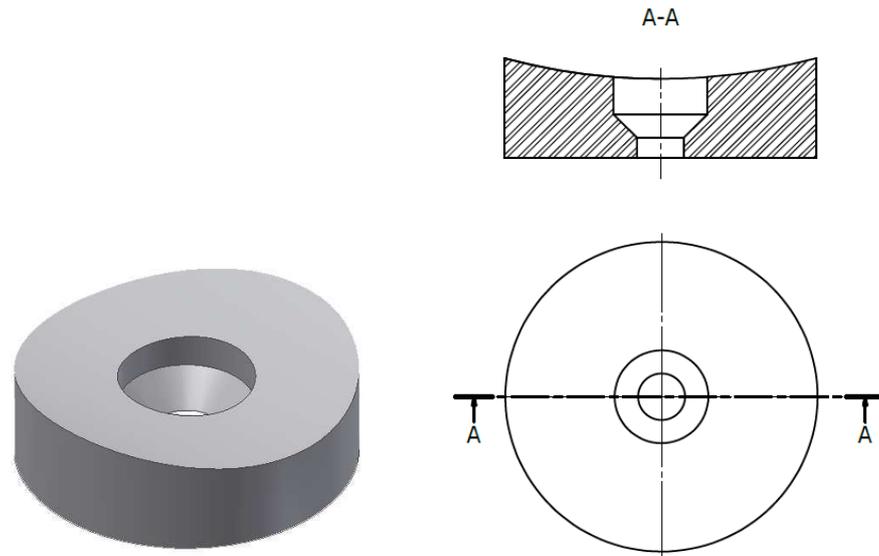


Figura 2.8 – Cupom de perda de massa (desenho em CAD à esquerda e planificação à direita)

A taxa de desgaste utilizando a técnica CPM pode ser calculada com a equação 2.2 (ROBERGE, 2008):

$$TD = (K_1 \cdot PM) / (A \cdot T \cdot \rho) \quad (2.2)$$

Onde  $TD$  é a taxa de desgaste (mm/ano);  $PM$  é a perda de massa (g);  $T$  é o tempo de duração do ensaio (horas);  $\rho$  é densidade do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $A$  é a área exposta ( $\text{cm}^2$ ) e  $K_1$  é uma constante para conversão de unidades.

Para garantir confiabilidade aos resultados de taxa de corrosão, minimizando as fontes de incerteza durante a condução do teste de desgaste e na medição e massa das amostras, algumas condições devem ser satisfeitas (FREEMAN e SILVERMAN, 1992):

- Não há corrosão localizada;
- A penetração é uniforme em toda a superfície do cupom;
- As áreas projetada e superficial são as mesmas;
- A massa final não é afetada pela remoção dos produtos de corrosão;
- As áreas não se modificaram durante a exposição;
- A taxa de penetração é independente do tempo.

As normas ASTM G31-12a (ASTM, 2004) e G102-89 (ASTM, 2015), que estipulam as diretrizes e metodologias para aplicação das técnicas para o cálculo da taxa de desgaste (TD), não fazem menção, entretanto, ao acabamento superficial dos corpos de prova.

Sabe-se que, usualmente, a indústria tem uma preferência pelo acabado rugoso, obtido por meio do jateamento abrasivo. Outra possibilidade muito utilizada é o acabamento liso, onde o corpo de prova não recebe nenhum tratamento superficial e é utilizado da forma quando foi fabricado. Geralmente, este acabamento é obtido por retífica, torneamento ou lixamento.

Rudawska *et al.* (2016) investigaram o efeito do jateamento abrasivo nas propriedades superficiais do aço, com foco para adesão de tintas. Utilizaram-se amostras de aço de médio carbono C45 (EN)/1.0503 (EN), jateadas com alumina branca fundida, alumina marrom fundida e granalha de vidro sob diferentes condições de pressão e granulometria. Os parâmetros avaliados foram a rugosidade, o ângulo de contato, trabalho de adesão e a energia superficial livre. Os autores chegaram à conclusão que a influência dos parâmetros de fabricação é pequena e que o tipo de material abrasivo é o que tem mais impacto nas propriedades superficiais.

Elsner *et al.* (2003) utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar o desempenho de tintas anticorrosivas aplicadas em amostras de aço-carbono SAE 1020 exposto a solução de NaCl a 3,5 % durante 405 dias. Avaliou-se o desempenho de cinco tintas aplicadas sobre superfícies trabalhadas por jateamento de areia seco e molhado, com a presença ou não de inibidor de corrosão. Os autores concluíram que, independentemente do tipo de tratamento da superfície, a tinta de epóxi-poliamida/chumbo vermelho/óxido de ferro foi a de melhor eficácia, seguida por aqueles sistemas anticorrosivos que incluíam jateamento na presença de inibidor. Atribuiu-se esse resultado às modificações nas propriedades de barreira ou de adesão daquelas superfícies jateadas.

Li e Cheng (2016) estudaram a corrosão em fase inicial do aço carbono API 5L X100 com diferentes rugosidades, obtidas por lixamento e polimento. Para caracterizar as amostras foi utilizada a microscopia de força atômica, enquanto que os resultados foram obtidos pelas seguintes técnicas eletroquímicas: determinação de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores verificaram que, com o aumento da rugosidade, ocorre um aumento da corrosão no aço devido ao processo de corrosão localizada/preferencial nas irregularidades superficiais (principalmente nos picos), regiões de maior potencial químico e concentrações de tensão. Este aumento, entretanto, foi verificado apenas nas fases iniciais de corrosão e não foi significativo para ensaios de longa duração.

### 2.4.2 Resistência à Polarização Linear (RPL)

Neste método eletroquímico de corrente contínua, a avaliação dos parâmetros cinéticos da corrosão é realizada de forma indireta, utilizando como ferramenta a extrapolação da curva de Tafel (Figura 2.9). Este diagrama é obtido medindo-se a corrente característica durante a polarização catódica e anódica em células eletroquímicas.

Durante a polarização, os fenômenos catódicos e anódicos tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel (JONES, 1996). As inclinações de Tafel, porção de linha reta de uma curva de polarização que ocorre usualmente a mais de 50 mV do potencial de circuito aberto, podem ser determinadas e, por extrapolação das retas, a corrente de corrosão pode ser calculada pela equação 2.3, presente na norma ASTM G102-89 (2015).

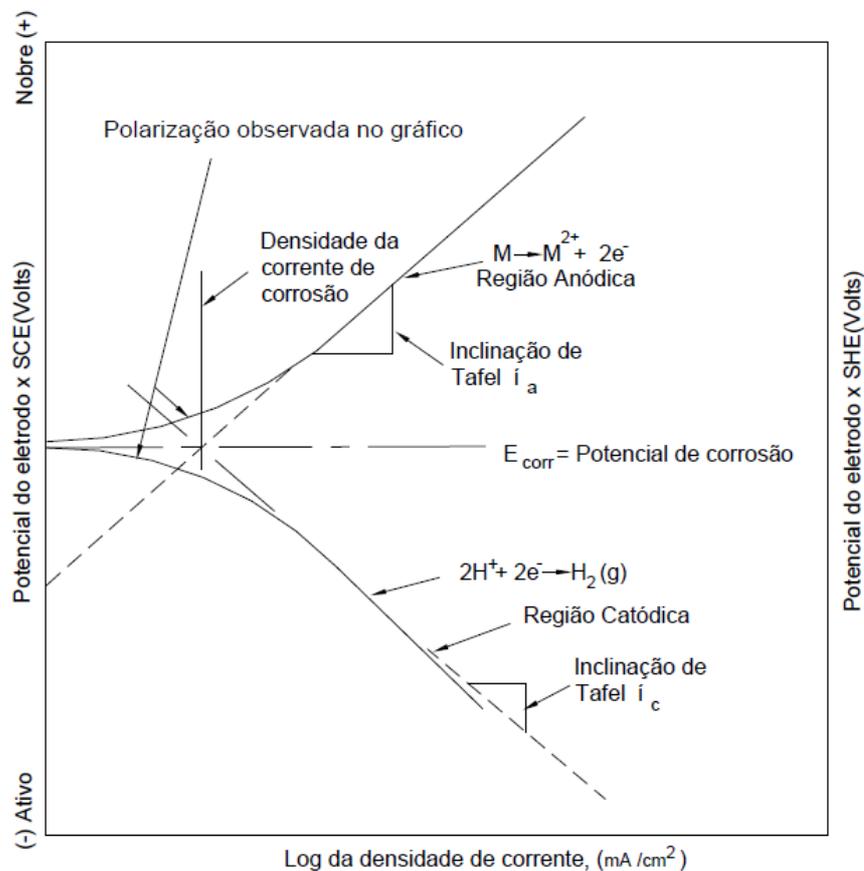


Figura 2.9 – Diagrama de Tafel (ASTM G3-89)

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (2.3)$$

Onde  $i_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão ( $\mu A/cm^2$ );  $b_a$  é a inclinação anódica de Tafel;  $b_c$  é a inclinação catódica de Tafel;  $\Delta E$  é a diferença de potencial;  $\Delta i$  é variação de corrente para cada variação de tensão.

A relação entre corrente e tensão na equação 2.3 pode ser substituída pela relação da equação 2.4.

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{R_p} \quad (2.4)$$

A resistência à polarização linear ( $R_p$ ) é definida como sendo a resistência em que um material, exposto a um meio, oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo. Esta resistência, inversamente proporcional à taxa de corrosão, é obtida pela inclinação da reta do gráfico do potencial-densidade de corrente próxima ao potencial de corrosão (SILVA, 2007).

Uma representação do valor  $R_p$  pode ser vista na Figura 2.10.

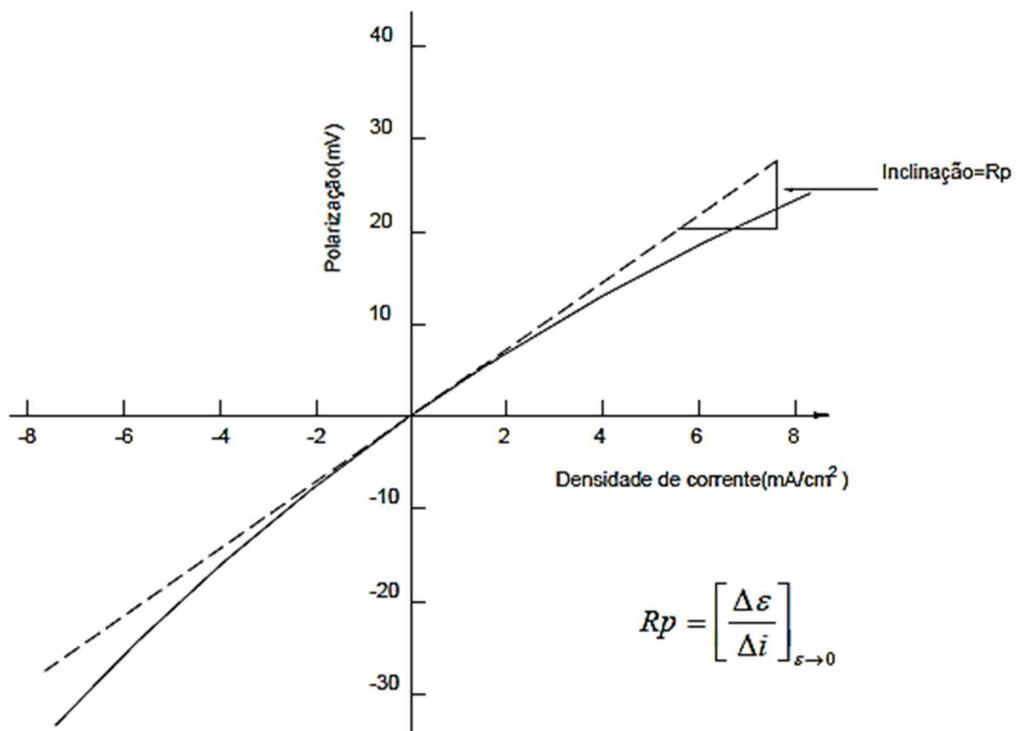


Figura 2.10 – Representação esquemática de um gráfico de polarização linear, potencial-densidade de corrente (ASTM G3-89, modificada)

A densidade de corrente também pode ser definida pela expressão mostrada na equação 2.5:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2.5)$$

A constante  $B$  é chamada de Constante de Stern-Geary, cuja definição é mostrada na equação 2.6 e depende dos valores das inclinações anódica e catódica da curva de Tafel, conforme já mostrado na Figura 2.9.

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad (2.6)$$

A taxa de corrosão é calculada segundo a equação 2.7, presente na norma ASTM G102-89 (2015). É importante ressaltar que os valores obtidos só são válidos para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada, que ocorre tipicamente em aços inoxidáveis.

$$TC = 3,27 \cdot 10^{-3} \frac{i_{\text{corr}} \cdot Eq}{\rho} \quad (2.7)$$

Onde  $TC$  é a taxa de corrosão (mm/ano);  $Eq$  é a massa equivalente da liga (g) e  $\rho$  é a densidade do material ( $\text{g/cm}^3$ );

Alternativamente, a taxa de corrosão pode ser expressa nos termos da equação 2.8.

$$TC = K_2 \cdot \frac{B \cdot Eq}{R_p \cdot \rho} \quad (2.8)$$

Onde  $K_2$  é uma constante de conversão,  $B$  é a constante de Stern-Geary ( $\text{V dec}^{-1}$ ) e  $R_p$  é a resistência à polarização ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ).

Segundo McCafferty (2005), os valores determinados por este método apresentam uma ótima concordância com os obtidos por métodos não eletroquímicos, tais como: medição da perda massa, medição da concentração de íons de Ferro dissolvidos na solução e quantidade de Hidrogênio produzido na reação de corrosão.

Um dos requisitos para utilização deste método é que existam regiões de Tafel bem definidas, ou seja, regiões onde o logaritmo da corrente varie linearmente com o potencial do eletrodo, em pelo menos uma década de corrente (McCAFFERTY, 2005).

A *American Society of Testing and Materials* (ASTM), em sua norma G102-89 (ASTM, 2015), padroniza as metodologias e fornece alguns valores pré-definidos para utilização das técnicas eletroquímicas.

Esta norma, entretanto, não fornece os valores do coeficiente de Stern-Geary ( $B$ ), imprescindível para o cálculo da taxa de corrosão. Diversas abordagens para determinação deste coeficiente foram propostas baseadas em modelos cinéticos, como nos trabalhos de Mansfeld (1972), Oldham e Mansfeld (1973) e Barnartt (1977).

Mansfeld (2005) propôs a determinação dos valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) e  $B$  nas regiões pré-Tafel da curva de polarização para aço galvanizado a quente, utilizando o *software* POLFIT. Sua metodologia permite que a taxa de corrosão seja estimada sem incorrer em mudanças significativas e irreversíveis na superfície do material, o que é comum na polarização completa, conforme relatado por Hoar (1967).

Outra abordagem para obter o coeficiente de Stern-Geary é a polarização de uma amostra do material em condições similares às encontradas na prática (MANSFELD, 2005). Para tal, todas as condições devem ser testadas e valores dos coeficientes de transferência anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ ) devem ser determinados para se obter a taxa de corrosão.

Há uma carência na literatura de estudos nos quais estes parâmetros foram determinados para os aços-carbono que são os mais utilizados na indústria, principalmente no setor de óleo e gás, onde a corrosão é um dos principais problemas enfrentados por engenheiros e eletroquímicos (ROBERGE, 2008).

No contexto desta aplicação, é bastante comum a utilização de aços com diferentes tratamentos superficiais (acabamento retificado ou jateado, por exemplo) e o emprego de inibidores de corrosão. Tratamentos superficiais alteram as propriedades eletroquímicas da superfície, e conseqüentemente, causam uma modificação no valor do coeficiente  $B$  usado no cálculo da taxa de corrosão e podem modificar a interação entre inibidor de corrosão e a superfície.

Os trabalhos já citados de Rudaswska *et al.* (2016), Li e Cheng (2016), Leidheiser *et al.* (1983) e Elsner *et al.* (2003) investigaram a influência do acabamento jateado no comportamento sob corrosão de amostras de aço-carbono e também nos parâmetros eletroquímicos.

#### 2.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Esta técnica eletroquímica de corrente alternada consiste da aplicação de um potencial senoidal sobre o elemento sensitivo e do monitoramento da corrente alternada resultante. Pela relação entre potencial e corrente, é possível obter o valor de impedância do material, isto é, de sua propriedade de se opor à passagem de uma corrente elétrica (ROBERGE, 2008). A equação 2.9 mostra esta relação:

$$Z = \frac{\tilde{V}(w)}{\tilde{I}(w)} \quad (2.9)$$

Onde:  $Z$  = impedância ( $\Omega$ );  $V$  = potencial alternado (V);  $I$  = corrente alternada (A).

Na EIE, um circuito elétrico composto de resistores, capacitores e indutores deve ser proposto de tal forma a representar o tribossistema e permitir a avaliação dos parâmetros necessários para o cálculo da resistência à polarização. Um modelo simplificado é representado na Figura 2.11. Nela,  $R_s$  é a resistência da solução (ou do meio),  $R_p$  é a resistência à polarização e  $Q$  é o elemento de fase constante, aqui modelado como o equivalente eletroquímico do capacitor.

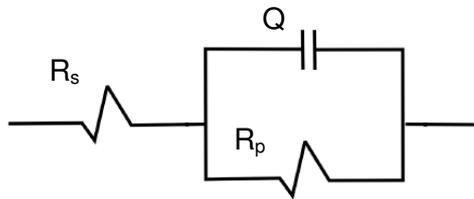


Figura 2.11 – Circuito elétrico equivalente utilizado para modelar o sistema eletroquímico

Considerando este circuito, a impedância total pode ser calculada pela equação 2.10:

$$Z(w) = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega R_p C_{dl})^\beta} \quad (2.10)$$

Onde:  $Z(w)$  = impedância eletroquímica ( $\Omega$ );  $R_s$  = resistência da solução ( $\Omega$ );  $R_p$  = resistência à polarização do material ( $\Omega$ );  $C_{dl}$  = capacitância da dupla camada (C);

Uma vez que se trata de uma espectroscopia, isto é, uma varredura em frequência, a resposta em alta frequência é utilizada para se determinar a resistência da solução  $R_s$ . A resistência à polarização  $R_p$  é então obtida pela subtração da  $R_s$  da medição em baixa frequência. A conversão da resistência à polarização em taxa de corrosão envolve uma medição empírica da inclinação de Tafel que precisa ser determinada por outras técnicas, como a Resistência à Polarização Linear ou buscados na literatura (GRAUER *et al.*, 1982).

O ciclo de medição depende da faixa de frequência utilizada, especialmente em baixas frequências. Um único ciclo de frequência a 1,0 mHz, por exemplo, demora 15 minutos. Uma varredura de altas-para-baixas frequências, indo até este valor pode demorar mais de 2 horas (ROBERGE, 2008).

Graficamente, uma EIE pode ser representada em termos de frequência por um diagrama de Nyquist e por um diagrama de Bode como os mostrados na Figura 2.12a e b, respectivamente.

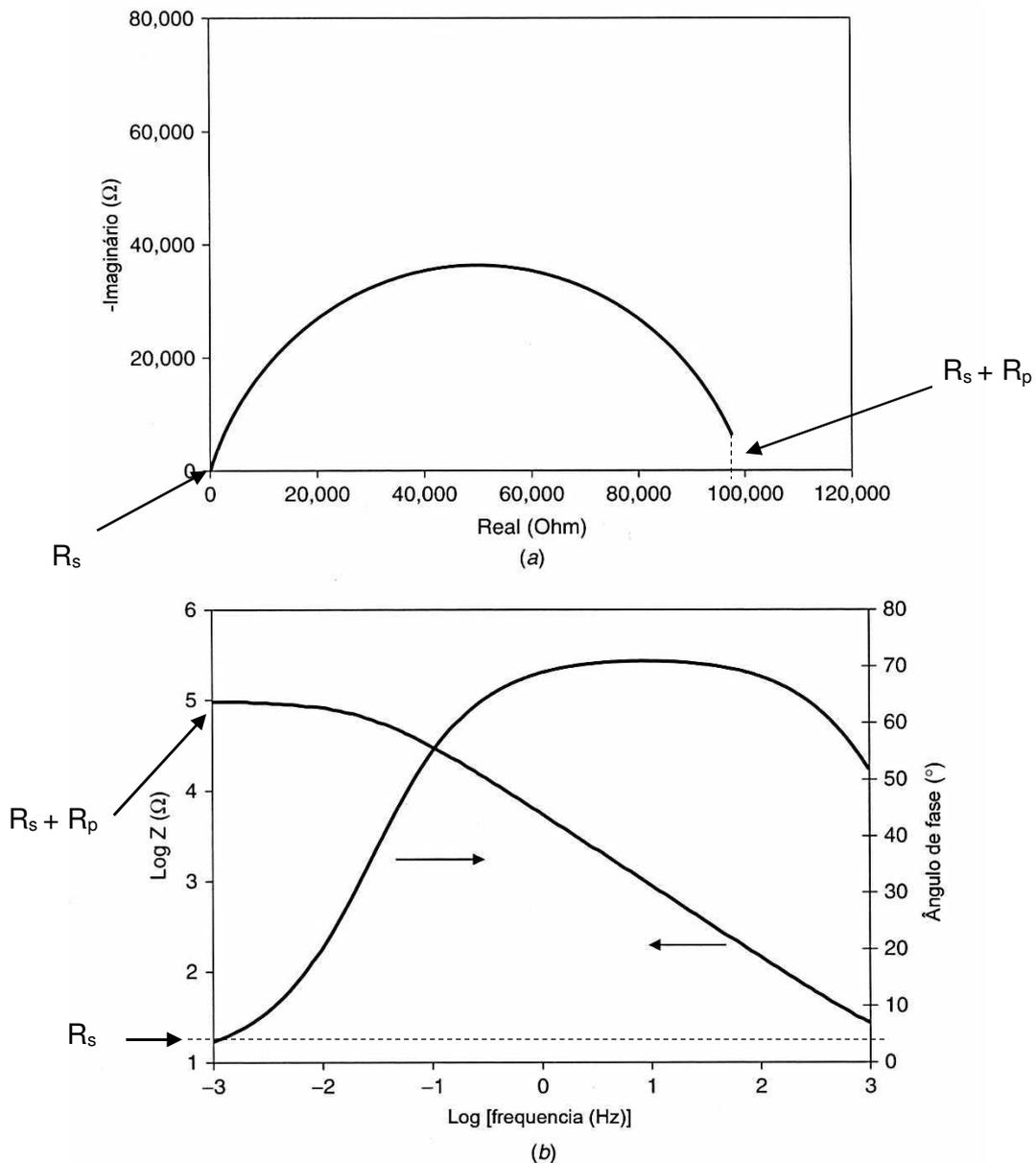


Figura 2.12 – Diagramas de Nyquist e de Bode característicos de uma EIE (ROBERGE, 2008)

Como mostrado na Figura 2.12, pelo diagrama de Nyquist é possível se obter o valor de  $R_s$  em altas frequências, onde o semicírculo toca o eixo real mais próximo do ponto zero e o valor de  $(R_s + R_p)$ , onde o semicírculo toca o eixo real pela segunda vez (em baixas frequências), como indicado. Sua principal vantagem é a rapidez de obtenção e a facilidade com que os resultados podem ser interpretados, identificando se o sistema apresenta um

comportamento resistivo, capacitivo, indutivo ou difusional, ou ainda, se houve mudanças na resistência à polarização do material devido ao emprego de alguma técnica de proteção contra corrosão.

O diagrama de Bode pode ser utilizado como um complemento ao diagrama Nyquist, e sua importância está na possibilidade de análises de sistemas mais complexos. Com este diagrama, é possível obter não somente os mesmos parâmetros do diagrama de Nyquist ( $R_s$ ,  $R_p$  e a capacitância), como também permite a identificação de diferentes tempos de relaxação quando existir mais de uma camada interfacial entre o meio corrosivo e o metal a ser protegido.

A EIE tem sido amplamente utilizada no estudo de revestimentos para superfícies metálicas (RUDASWSKA, 2016; ELSNER, 2003) e na investigação de desempenho de inibidores de corrosão (SOUZA, 2013). Nestes trabalhos, entretanto, o sistema tribocorrosivo está sempre em condições estáticas. Aplicar a técnica EIE num ambiente dinâmico é um desafio devido à sensibilidade da técnica e a não existência de eletrodos comerciais que possam ser utilizados em condições de escoamento como tubulações de transporte de líquidos, sólidos e gases.

#### *2.4.4 Técnica de monitoramento da perda de espessura por ultrassom*

Técnicas intrusivas utilizadas para se obter o destaque de tubulações, apesar de bem consolidadas, exigem intervenção manual e um consumo considerável de amostras e tempo de exposição. Como alternativa, técnicas de ultrassom se apresentam como uma alternativa viável em situações nas quais a técnica de cupons de perda de massa não pode ser utilizada (ADAMOWSKI *et al.*, 2013).

As técnicas de ultrassom também têm aplicações potenciais dutos submarinos e, dependendo da estabilidade do montagem mecânica, permite a medição confiável espessuras de parede da tubulação. A determinação da espessura do tubo é feita diretamente a partir do tempo que o ultrassom leva para atravessar do parede de tubo.

A Figura 2.13 mostra uma representação esquemática do sistema de ultrassom para determinação da perda de espessura e enquanto que a Figura 2.14 mostra uma montagem experimental num duto de testes.

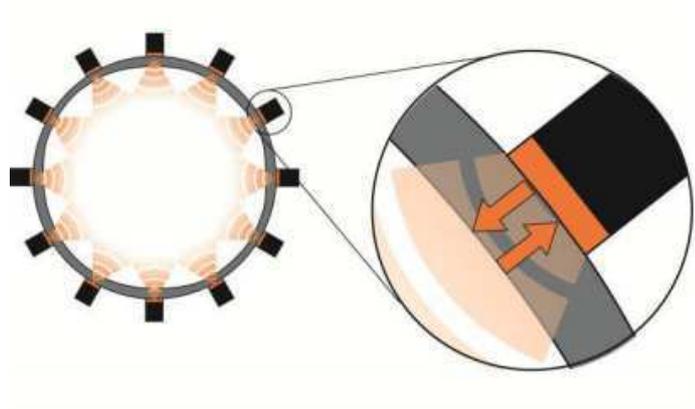


Figura 2.13 - Esquema da disposição de cabeçotes de ultrassom para determinação da perda de espessura de um duto (ADAMOWSKI et al., 2013)

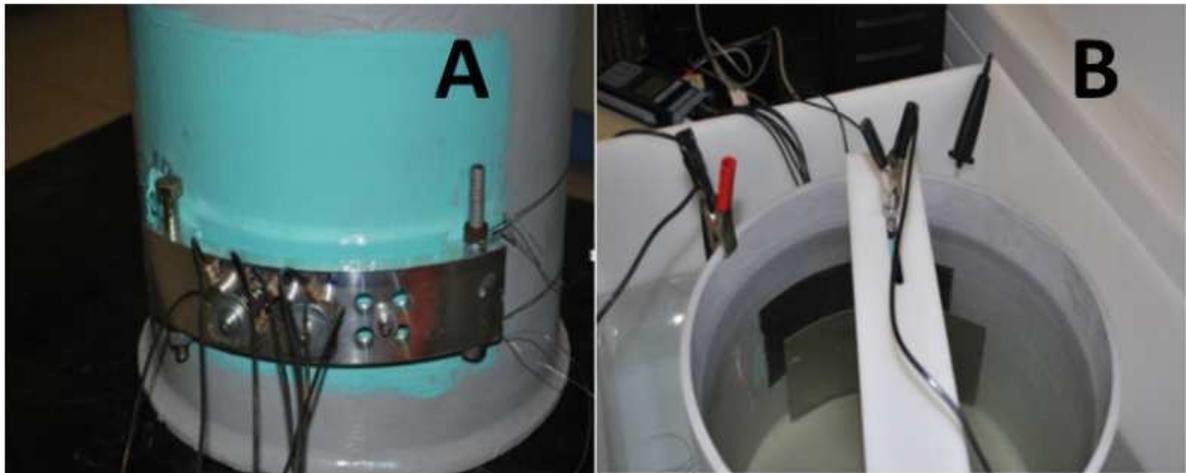


Figura 2.14 - Montagem experimental dos transdutores num duto de testes (ADAMOWSKI et al., 2013)

## 2.5 Inibidores de Corrosão

Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Substâncias com essas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão, e muitas pesquisas, visando a utilização de novos compostos com esse objetivo, têm sido estimuladas por diversas indústrias (GENTIL, 2007).

Segundo Roberge (2008), os inibidores têm sido considerados a primeira linha de defesa contra a corrosão na indústria de extração e processamento de óleo e uma grande gama de substâncias têm apresentado propriedades inibitivas. Entretanto, apenas poucas destas substâncias são empregadas na indústria, pois, além da eficiência contra corrosão, outros fatores também devem ser considerados, tais como custo, toxicidade, disponibilidade e impacto ambiental.

Segundo Gentil (2007), existem quatro aspectos fundamentais que devem ser considerados para o emprego satisfatório dos inibidores. São eles:

- a) Causas da corrosão no sistema: importante para identificar os problemas que podem ser solucionados com os inibidores;
- b) Custos da utilização: o uso dos inibidores deve trazer benefícios econômicos, como aumento da vida útil, eliminação de paradas não-programadas e prevenção de acidentes por fraturas de corrosão;
- c) Propriedades e mecanismos de ação dos inibidores: devem ser considerados, pois a presença de inibidores pode levar a efeitos secundários inesperados, como queda da eficiência térmica, redução da ação de catalisadores (pois o inibidor pode ficar adsorvido no catalisador) e compatibilidade do inibidor e do metal a ser protegido;
- d) Condições de adição e controle: devem ser tais a evitar inconvenientes, como formação de espuma devido à agitação, ação poluente sobre a água, perda de inibidos devido à baixa solubilidade, reações paralelas entre inibidos e outro contaminante no sistema.

De acordo com Gentil (2007), os inibidores podem ser classificados de duas diferentes formas: uma baseada na composição e outra baseada no comportamento. Dividem-se, então, em inibidores orgânicos ou inorgânicos e em inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e adsortivos.

Inibidores têm sido estudados para a proteção do aço carbono em condições diversas do meio tribocorrosivo. A presença de CO<sub>2</sub> é um parâmetro que pode influenciar o desempenho destas substâncias, como mostrado nos trabalhos de Wu *et al.* (2004) e Zhang *et al.* (2007). Além disso, novos compostos também têm sido desenvolvidos e testados para atuarem como inibidores de corrosão para aços, como mostrado nos trabalhos do Souza (2013), Tang *et al.* (2010) e Bentiss *et al.* (2007).

A eficiência dos inibidores pode ser calculada levando em conta sua ação no sistema pela equação 2.11 (ROBERGE, 2008):

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (2.11)$$

Onde:  $E_f$  é a eficiência em porcentagem,  $T_s$  é taxa de corrosão sem o uso de inibidor (mm/ano) e  $T_c$  é taxa de corrosão com o uso de inibidor (mm/ano);

Pouco se conhece, entretanto, sobre as condições de interação do inibidor de corrosão com sólidos que podem compor as fases de um fluido em um duto de transporte. Esta condição, chamada na literatura de erosão-corrosão, pode impactar a eficiência do inibidor caso a substância seja impedida de interagir com a superfície metálica conforme idealizado.

Salama e Brown (2009) desenvolveram um mini *flowloop* para estudar a corrosão por CO<sub>2</sub>, as interações de erosão/corrosão e a eficiência dos inibidores em escoamentos multifásicos. As variáveis investigadas, envolvendo parâmetros de fluxo ou de material, foram: tempo de ensaio, composição do aço, velocidade do fluido, temperatura, composição do fluido, presença areia e de inibidores de corrosão. Os resultados mostraram que a adição de 0,5 % de cromo não aumentou a resistência à corrosão por CO<sub>2</sub> do aço como é comumente dito por fornecedores. A presença de óleo numa solução salina aumentou a taxa de corrosão em todas as condições testadas. A taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> aumentou pouco com o aumento da velocidade de escoamento, o que sugere que o mecanismo de corrosão era parcialmente controlado pela difusão. Em velocidades altas, a presença de areia amplificou a corrosão do aço, seja com ou sem a presença de inibidores, enquanto que, a baixas velocidades, a areia não teve efeito em solução não-inibidoras, mas teve um efeito significativo em soluções inibidoras. Os inibidores testados foram eficientes para impedir a corrosão uniforme, mas não foram capazes de impedir a corrosão por *pitting*.

Neville e Wang (2009), por sua vez, investigaram o efeito da erosão-corrosão de corpos de prova fabricados em três tipos de aço, quais sejam: aço carbono, aço inoxidável martensítico e aço inoxidável superduplex. Os testes foram realizados em um aparato de jato de impingimento com recirculação de fluido composto de água e NaCl em diferentes velocidades do fluido para simular a severidade da erosão. Técnicas eletroquímicas e gravimétricas foram usadas para obter as taxas de desgaste. Um inibidor comercial foi utilizado para investigar a eficiência deste tipo de substâncias na redução da erosão-corrosão. Os resultados permitiram concluir que o inibidor efetivamente reduz o desgaste por erosão-corrosão para o aço carbono, enquanto que, para o aço inoxidável martensítico, efeitos significativos só foram notados em condições severas. Já para o aço superduplex, nenhuma melhoria foi observada pelo emprego do inibidor.

## 2.6 Erosão-corrosão

Além da ocorrência isolada de corrosão e erosão em tubulações, estes sistemas frequentemente estão submetidos à ocorrência simultânea destes dois fenômenos, chamada de erosão-corrosão, corrosão-erosão ou tribocorrosão. Na literatura, a opção pelo

primeiro ou segundo termos depende do pesquisador e geralmente serve para indicar qual dos dois fenômenos foi considerado dominante no desgaste, enquanto que o terceiro termo é aplicado de forma mais genérica.

Roberge (2008) define erosão-corrosão como o processo de desgaste no qual a remoção mecânica do filme protetor da superfície, induzida pelo escoamento, resulta em um aumento da corrosão via processos químicos ou eletroquímicos. Ele aponta também que, além da tensão cisalhante, o choque de partículas sólidas ou bolhas de gases podem intensificar a desgaste.

Segundo Silva (2007), o fenômeno do aumento na taxa de desgaste devido à interação entre corrosão e erosão é denominado sinergia, indicando que o resultado da ação simultânea dos dois tipos de processos é superior à soma dos resultados dos mesmos processos se estes ocorressem individualmente.

A sinergia pode ser caracterizada em sistemas envolvendo erosão e corrosão, onde a perda de massa total pode ser muitas vezes maior que a soma separada da erosão e da corrosão isoladas. Um exemplo clássico acontece nos aços inoxidáveis que possuem uma elevada capacidade de passivação e, portanto, uma boa resistência à corrosão. Entretanto, a destruição da camada de óxidos pela erosão pode levar a uma alta contribuição do desgaste erosivo no aumento da taxa de corrosão e, conseqüentemente, taxa de desgaste total (NEVILLE *et al.*, 1995).

A erosão-corrosão tem sido estudada desde a década de 70, quando Lui e Hoey (1973) investigaram o aumento da corrosão devido à erosão pela remoção total ou parcial do filme passivo. Estes autores estudaram também diferentes sistemas tribocorrosivos, como aqueles que envolvem adesão-corrosão e abrasão-corrosão.

Batchelor e Stachowiak (1988) foram os primeiros autores a buscar a quantificação dos efeitos combinados da tribocorrosão, dita sinergia, estabelecendo os chamados regimes de interação. Estes autores sugeriram que a taxa de corrosão pura deve ser maior que a metade da taxa de abrasão pura para que a contribuição da sinergia seja significativa e também apontaram que, dependendo das condições ambientais, o efeito sinérgico pode ser negativo, isto é, um tipo de processo pode inibir os impactos do outro tipo.

Watson *et al.* (1995) já apontavam diversos trabalhos realizados onde as causas e as conseqüências da tribocorrosão eram mapeadas a fim de se construir ferramentas de análise e previsão de desgaste, denotando a grande importância prática do assunto.

Em muitos destes trabalhos e em outros casos reportados na literatura, entretanto, materiais sujeitos à erosão e à corrosão foram testados por meio de ensaios puramente erosivos ou ensaios puramente corrosivos, como apontado por Silva (2007). Não levar em consideração a sinergia pode resultar em uma classificação de materiais completamente

diferente daquela observada na prática, e justificar falhas inesperadas em equipamentos sob ação da erosão-corrosão.

Islam *et al.* (2012) estudaram o comportamento de tubulações de aço API-X70 em sistemas tribocorrosivos considerando dois cenários: a) a erosão é o principal mecanismo de desgaste, sendo potencializada pela corrosão e b) a corrosão é o principal mecanismo, sendo potencializada pela erosão. Eles consideraram um sistema de impingimento de líquido-sólido composto de uma solução de 2 g/L de NaCl purgada com CO<sub>2</sub> e usaram alumina como agente erosivo. A velocidade de testes variou de 36 a 81 m s<sup>-1</sup> e o ângulo de incidência do erosivo foi mantido em 90°. Chegou-se à conclusão que, neste sistema tribocorrosivo, a contribuição da corrosão sobre os efeitos da erosão, e *vice-versa*, é enorme (isto é, o feito sinérgico positivo é significativo).

Barker *et al.* (2010) analisaram amostras de tubulações de uma instalação *offshore* de óleo e gás que experimentavam significativas perdas de espessura de parede devido à degradação interna causada por corrosão-erosão. Seu objetivo foi entender porque inibidores de corrosão não estavam sendo eficientes na proteção de certas seções da tubulação. Em sua metodologia, os autores seguiram os seguintes passos: a) mapearam a composição química do fluido, a concentração de areia, a vazão, a temperatura, a porcentagem de inibidor e a geometria da tubulação a partir de dados coletadas do campo; b) um modelo de dinâmica de fluidos computacional (CFD) foi implementado para entender os padrões de escoamento presentes e c) foram realizados testes de impingimento de areia (erosão pura), corrosão estática (corrosão pura) e testes em condições de fluxo (erosão-corrosão). Os resultados mostraram que a eficiência dos inibidores varia significativamente dos testes estáticos para os testes dinâmicos, indicando que a escolha daqueles devem levar em consideração parâmetros hidrodinâmicos do sistema para seu desempenho ótimo.

Hu e Neville (2008) estudaram a corrosão-erosão do aço API-X65 (utilizado em tubulações na indústria de óleo e gás) em ambientes saturados de CO<sub>2</sub> utilizando um aparato de jato de impingimento com recirculação de fluido composto de água e NaCl. O foco do trabalho foi a influência de parâmetros de teste como temperatura, concentração de areia e velocidade do fluido, sobre a taxa de desgaste total. Os autores mostraram que o efeito da corrosão amplificando a erosão é significativo e é responsável pela discrepância entre os resultados experimentais e aqueles obtidos por modelos matemáticos de corrosão por CO<sub>2</sub>. A interação entre os dois mecanismos se manifesta, principalmente, no fato da corrosão degradar a superfície da amostra e, assim, diminuir sua resistência à erosão.

Testes de corrosão-erosão em um *flowloop* de quatro polegadas (101,6 mm) foram realizados no aço AISI 1018 por Malta, Nešić e Gulino (2006) buscando entender a interação entre estes mecanismos de desgaste e quantificar sua sinergia em ambientes de fluxo reais, incluindo constrições e expansões súbitas de dutos e protuberâncias. O

ambiente corrosivo utilizado foi uma solução a 1,0 % de NaCl purgado com CO<sub>2</sub> e o agente erosivo foi a sílica. Os experimentos foram planejados para entender se a erosão aumenta a corrosão ou corrosão aumenta a erosão e para avaliar a contribuição dos processos individuais para a sinergia total. Observou-se que a erosão aumenta a corrosão e a erosão aumenta a corrosão, com cada um contribuindo significativamente para a sinergia, no entanto, o processo dominante é o efeito de corrosão sobre a erosão.

Tandon, Gao e McNealy (2009) estudaram a erosão-corrosão em um cotovelo de aço-carbono de uma tubulação de transporte de óleo e gás. O estudo foi motivado por uma falha (vazamento) da tubulação mesmo operando abaixo das condições críticas regulamentadas pela norma API RP14E, sugerindo que a erosão não era a única causa da ruptura do duto. Os autores chegaram à conclusão que o desgaste acontecia em duas etapas: a) colisão do fluido contendo areia contra a parede do duto que destruí a película protetora e b) exposição do metal de base (anodo localizado) e ataque a ele por corrosão galvânica onde a renovação do filme protetor é impedida devido a choques constantes e localizados de partículas em suspensão no fluido. Esta proposição foi capaz de explicar satisfatoriamente a falha no cotovelo do duto.

### 2.6.1 Quantificação da sinergia e regimes de interação

A norma internacional ASTM G119-03 (2003) padroniza a metodologia de cálculo da sinergia em sistemas tribocorrosivos e traz um guia para construção de mapas de desgaste.

A taxa total de desgaste e a sinergia são definidas de acordo com a equação 2.12.

$$K_T = K_E^0 + K_C^0 + S \quad (2.12)$$

Onde  $K_T$  é a taxa de desgaste total,  $K_E^0$  é taxa de erosão pura,  $K_C^0$  é taxa de corrosão pura e  $S$  é a sinergia total.

A sinergia total  $S$  pode ser dividida em duas parcelas de acordo com o efeito da corrosão na erosão e *vice-versa*. Stack *et al.* (1999) e Stack e Badia (2006) definem a primeira delas, chamada de efeito sinérgico ( $\Delta K_{EC}$ ), como o fenômeno da taxa de erosão ser aumentada pela corrosão, e definem a segunda parcela como efeito aditivo ( $\Delta K_{CE}$ ), quando a taxa de corrosão é intensificada pela erosão. A equação 2.13 mostra essa relação.

$$S = \Delta K_{EC} + \Delta K_{CE} \quad (2.13)$$

Neville e Hodgkiess (1999) apontaram que a corrosão pode aumentar a taxa de erosão pela dissolução preferencial da matriz de um compósito, caracterizando o efeito

sinérgico. O efeito aditivo, por sua vez, ocorre quando a erosão aumenta a taxa de corrosão em duas situações: *a*) pela remoção do filme passivo e *b*) pela mudança na rugosidade, gerando regiões com diferentes potenciais eletroquímicos (BATCHELOR e STACHOWIAK, 1988).

Pode-se definir a contribuição total da erosão ( $K_E$ ) pela equação 2.14.

$$K_E = K_E^0 + \Delta K_{EC} \quad (2.14)$$

De forma similar, a contribuição total da corrosão ( $K_C$ ) é dada pela equação 2.15.

$$K_C = K_C^0 + \Delta K_{CE} \quad (2.15)$$

A taxa de desgaste total, então, pode ser definida pela equação 2.16.

$$K_T = K_E + K_C \quad (2.16)$$

Foi apontado por Stack e Pungwiwat (2004) que a sinergia pode não existir e, em alguns casos de grande interesse prático, ela pode até ser negativa indicando que a corrosão diminui a taxa de erosão. Segundo Tan et al. (2005), a sinergia negativa (chamada de efeito antagônico) acontece devido à formação contínua de um filme de óxido duro e dútil, capaz de fornecer melhor proteção contra os choques das partículas erosivas.

Uma vez definidas as contribuições da erosão e da corrosão, os regimes de interação podem ser encontrados de acordo com as recomendações da norma ASTM G119-03, sumarizados na Tabela 2.1.

Com base na definição dos regimes, alguns pesquisadores elaboraram mapas de desgaste: representações visuais das interações e dos efeitos isolados da erosão e da corrosão em função dos principais parâmetros de testes ou operacionais (STACK et al., 1999). Nestes mapas, são considerados os efeitos de velocidade de impacto, concentração de erosivos e ângulo de incidência, dentre outros.

O trabalho realizado por Stack e Jana (2004) construiu um mapa de erosão-corrosão para os metais níquel, alumínio, cobre e ferro com base em modelo matemáticos, comparando-os com os diagramas de potencial/pH (ou diagramas de Pourbaix) de cada metal. O mapa de desgaste do Fe é mostrado na Figura 2.15.

Tabela 2.1 – Regimes de interação

Razão entre contribuições	Regime de interação
$\frac{K_C}{K_E} < 0,1$	Erosão dominante
$0,1 \leq \frac{K_C}{K_E} < 1$	Erosão-corrosão dominante
$1 \leq \frac{K_C}{K_E} < 10$	Corrosão-erosão dominante
$\frac{K_C}{K_E} \geq 10$	Corrosão dominante

Em outro trabalho, Stack e Badia (2006) elaboraram um mapa de erosão-corrosão para o aço-carbono revestido com WC/Co-Cr em meio aquoso em função da concentração de partículas e o potencial.

É importante ressaltar que os regimes dependem fortemente do material, das condições erosivas e da agressividade do meio (corrosividade). Além disso, muitos mapas são construídos baseados em modelos teóricos de erosão, e as condições reais podem diferir significativamente da realidade.

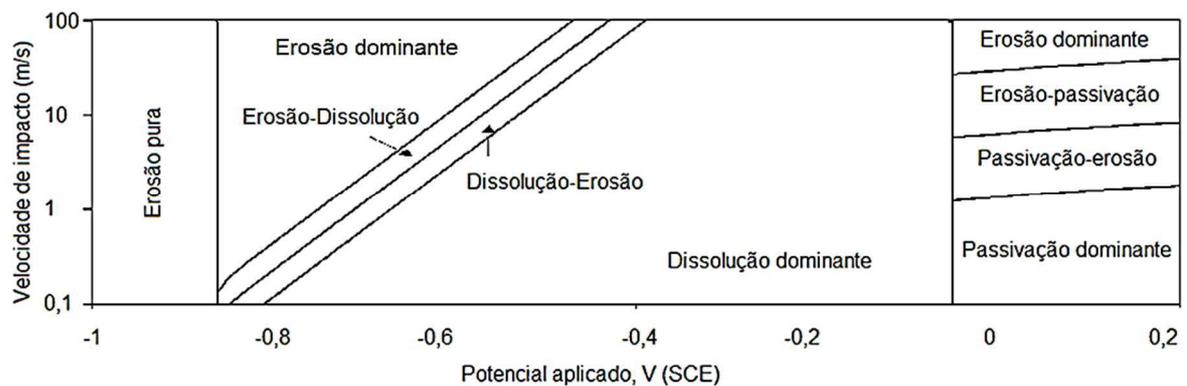


Figura 2.15 – Mapa de regimes de erosão-corrosão para o Fe puro (pH 5) em função da velocidade de impacto e do potencial aplicado (STACK e JANA, 2004).

## CAPÍTULO 3

### CARACTERIZAÇÃO DO CIRCUITO DE TESTES

#### 3.1 Circuito de testes e modificações realizadas no LOOP1

A fim de simular condições de campo num escoamento de fluidos em tubulações, o Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD-UFU) conta com um circuito de testes (*flowloop*) denominado LOOP1 (Figura 3.1).

O equipamento consiste de um circuito fechado de dutos capaz de simular o transporte de fluidos em escala quase real, dotado de: *i*) um reservatório de fluido com capacidade de 2,8 m<sup>3</sup>; *ii*) tubulação em aço inoxidável austenítico AISI 316L de cerca de 40 metros de comprimento e diâmetro de quatro polegadas (101,6 mm); *iii*) duas bombas de cavidade progressiva (BCP); *iv*) um injetor de partículas erosivas (dosador de areia); *v*) um hidrociclone para separação de partículas erosivas da fase contínua após sua passagem pela seção de teste e *vi*) um reservatório de CO<sub>2</sub> para purga (remoção do Oxigênio dissolvido).

Um dos objetivos deste trabalho foi projetar, construir, instalar e testar modificações no LOOP1 para facilitar a condução dos ensaios e garantir a manutenção das condições experimentais durante os testes de erosão-corrosão. As principais modificações foram as seguintes: *a*) instalação de um *bypass* (desvio) para isolar as seções de teste; *b*) isolamento térmico da tubulação, *c*) projeto e fabricação de uma tubulação de testes de aço com baixo teor de carbono para utilização da técnica ultrassônica PROVUS e *d*) sistema de içamento da tubulação para realização de ensaios em condição inclinada ou vertical.

O propósito do *bypass* foi permitir que as seções de testes (cupons e célula eletroquímica) permanecessem isoladas do restante da tubulação durante o regime transiente das condições experimentais, isto é, não estivessem expostas ao fluido corrosivo enquanto a temperatura não alcançasse 45 °C (a temperatura mais comum no transporte de óleo) e o teor de Oxigênio dissolvido na água fosse maior que 0,5 ppm.

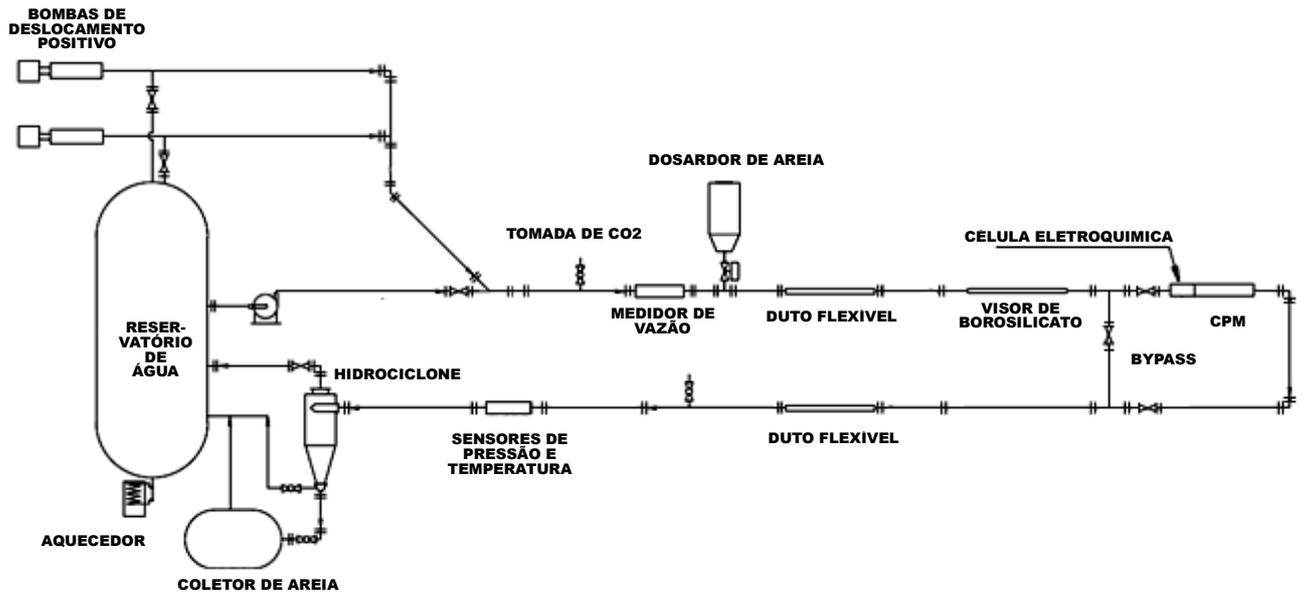


Figura 3.1. Esquema do circuito do *loop* de erosão-corrosão e seus principais componentes

A Figura 3.2 mostra o desenho CAD do *by-pass*, fabricado com o mesmo aço e diâmetro interno do restante da tubulação, com destaque para as seções de testes e válvulas de abertura e fechamento, enquanto que a Figura 3.3 mostra uma foto do sistema montado no LOOP1.

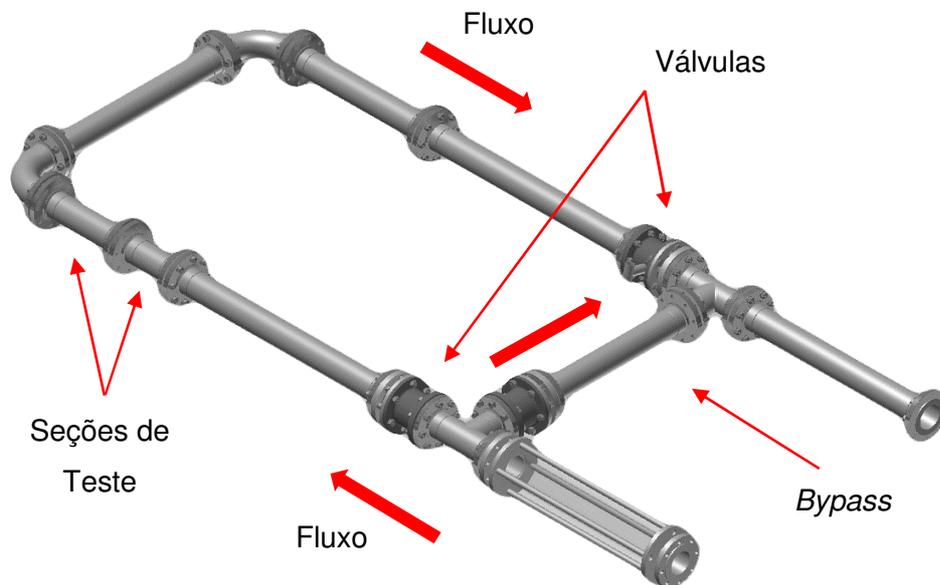


Figura 3.2. Desenho CAD do *by-pass*

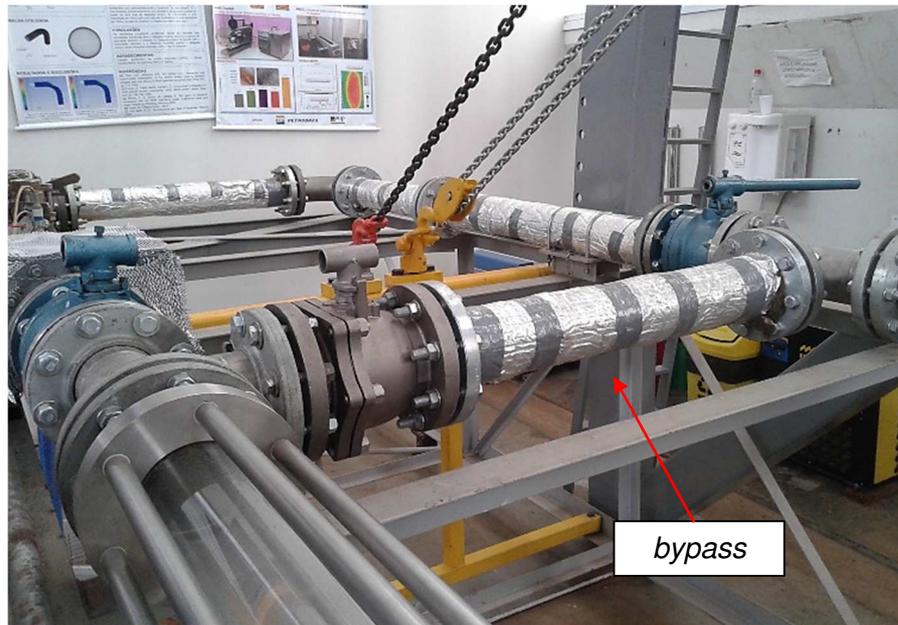


Figura 3.3. Montagem do *bypass* no LOOP1

O isolamento térmico teve por objetivo diminuir as perdas por troca de calor das tubulações e assim, o tempo necessário para se alcançar a temperatura de ensaio. Dessa forma, poder-se-ia ter um menor consumo de energia elétrica. Em ensaios anteriores, eram necessárias mais de cinco horas de aquecimento para que os cerca de três mil litros do fluido de teste chegassem à temperatura de ensaio.

Este isolamento foi realizado utilizando lã de rocha, recoberta com papel aluminizado e foi aplicado em todas as seções retas do LOOP1. A Figura 3.4 mostra uma foto do isolamento instalado.



Figura 3.4. Isolamento térmico da tubulação

Para a utilização da técnica ultrassônica de medição de taxa de corrosão (PROVUS<sup>®</sup>), projetou-se um segmento de tubulação (seção de teste), fabricada em aço-carbono VMEC 134AP, a fim de permitir taxas apreciáveis de corrosão em um período de tempo relativamente curto, o que não seria possível com a tubulação de aço inoxidável AISI 316L do LOOP1.

As dimensões da seção de teste foram escolhidas de acordo com o padrão internacional ANSI Schedule 40 da norma ASTM A53-12 (2012). A Figura 3.5 mostra a planificação e uma foto da seção de teste para medição da taxa de corrosão usando o PROVUS<sup>®</sup>, enquanto que a Figura 3.6 mostra a abraçadeira do sensor PROVUS<sup>®</sup> a ser montada na tubulação e o esquema da posição dos transdutores ao longo da abraçadeira (FRANCO, 2014).

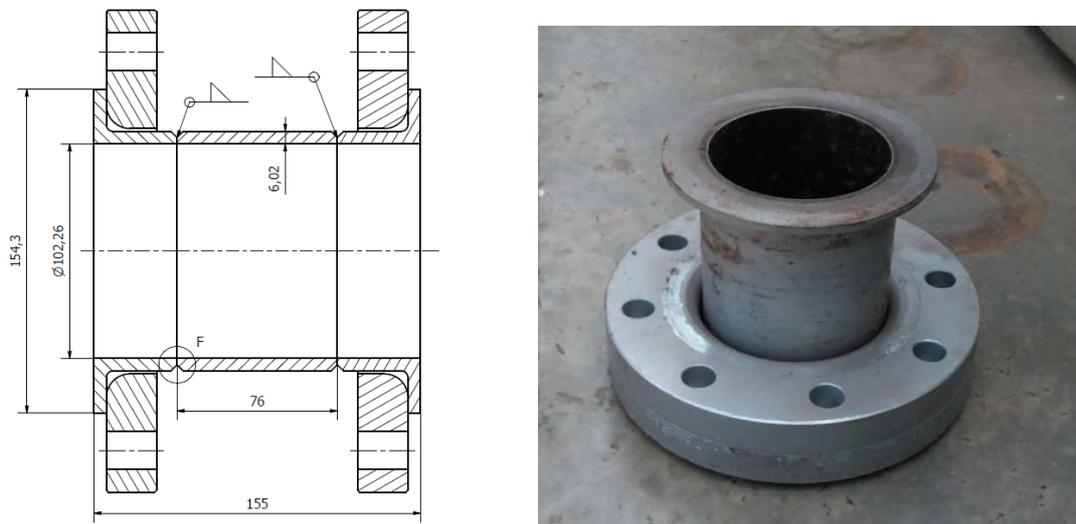


Figura 3.5. Planificação da seção de testes para o sensor PROVUS<sup>®</sup> (FRANCO, 2014)

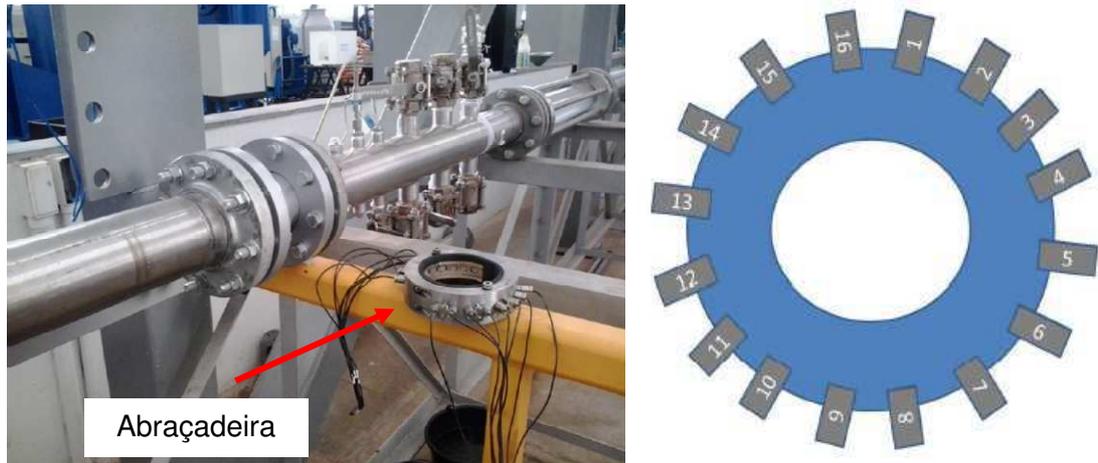


Figura 3.6. Foto da abraçadeira do PROVUS® e do trecho de instalação no *loop* de testes (à esquerda) e esquema de montagem dos transdutores na abraçadeira (à direita) (FRANCO, 2014)

Com o intuito de permitir ensaios com fluxo na vertical no LOOP1, tornou-se necessário projetar e testar um sistema de içamento da tubulação. O sistema instalado consiste de duas talhas manuais com capacidade máxima de duas toneladas com corrente, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.7.

As correntes das talhas são conectadas numa treliça em formato H, fixada à infraestrutura do LOOP1, fabricada em perfis quadrados de aço ASTM A-36.

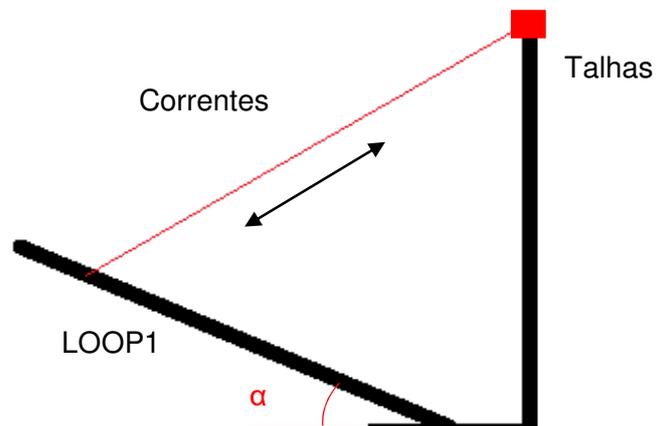


Figura 3.7. Esquema do içamento do *flowloop*

A Figura 3.8 mostra o LOOP1 em posição inclinada, com destaque para o sistema de içamento em amarelo na Figura 3.8b.

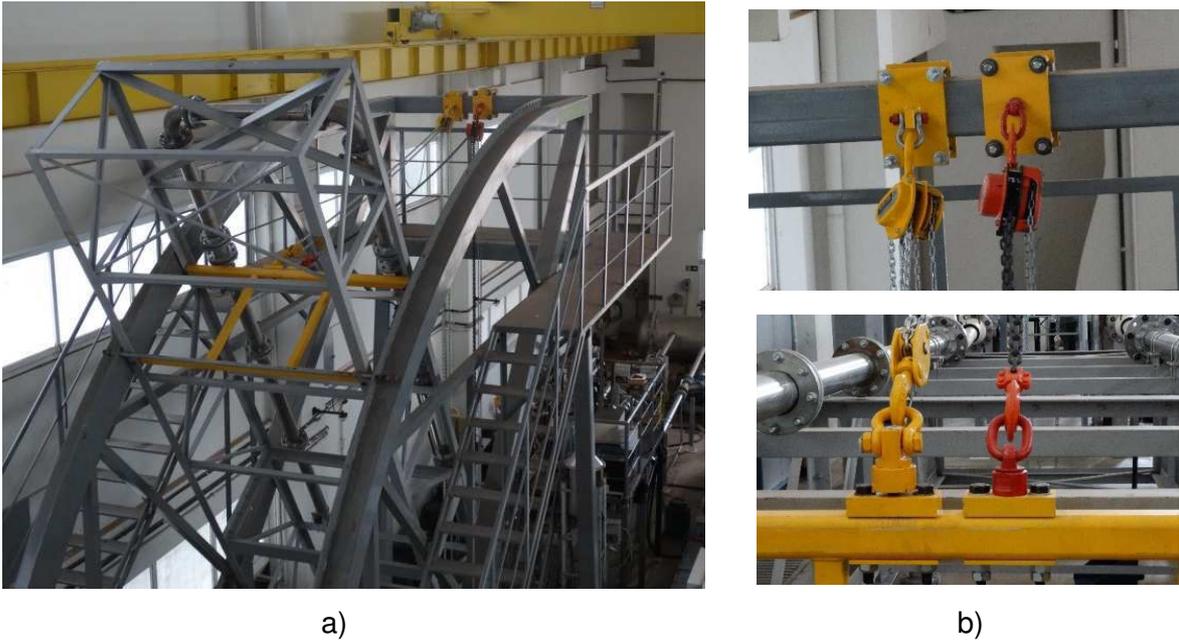


Figura 3.8. a) LOOP1 em posição inclinada e b) talha e ganchos do sistema de içamento

### 3.2 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica para Ensaio Dinâmicos

Ensaio anteriores no LTAD, realizados antes deste trabalho, utilizavam um sensor eletroquímico desenvolvido internamente, mostrado na Figura 3.9. Este dispositivo consistia de uma carcaça confeccionada em aço inoxidável, com um disco interno em Inconel<sup>®</sup> 718, funcionando como eletrodo de referência e contraeletrodo e um disco interno em aço-carbono funcionando como eletrodo de trabalho. Todo o conjunto era fixado e isolado eletricamente por uma resina acrílica (FRANCO, 2013).

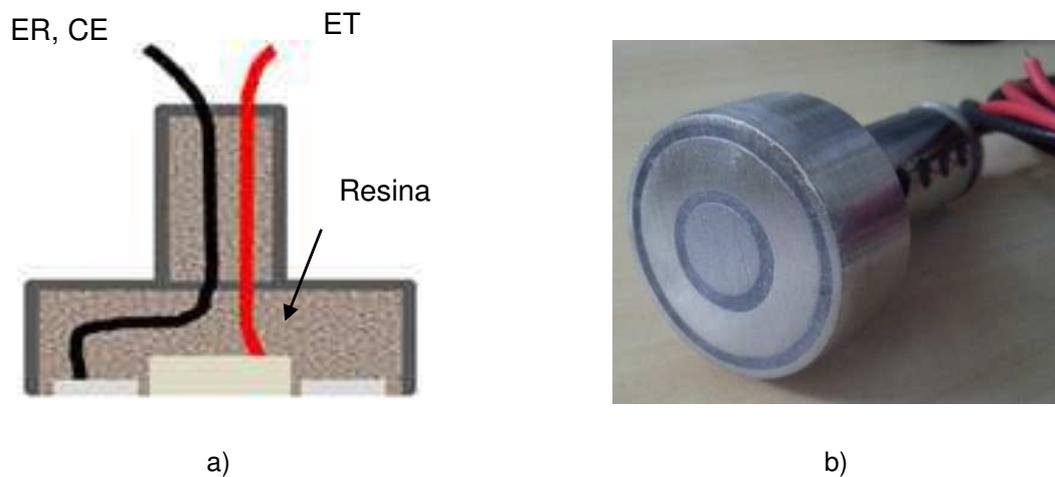


Figura 3.9. Primeira versão do sensor eletroquímico utilizado no LTAD (FRANCO, 2012)

Os resultados, entretanto, não eram satisfatórios, uma vez que o valor de OCP para o aço-carbono não condizia com o esperado e os dados das técnicas Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) apresentavam grande dispersão e, algumas vezes, não podiam, sequer, ser utilizados para investigar a corrosão (FRANCO, 2014).

Além disso, o eletrodo de trabalho, isto é, o aço-carbono que estava sendo testado, não podia ser substituído por outro material, impedindo que diferentes aços e ligas metálicas fossem testados utilizando este dispositivo.

Por isso, foi desenvolvido um novo dispositivo, denominado de célula eletroquímica para sistemas dinâmicos. Esta célula funciona como uma célula a três eletrodos do seguinte modo: a) um porta-eletrodos, fabricado de náilon; b) um eletrodo de referência (ER) de  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$  (KCl 3M); c) um contraeletrodo (CE) de Inconel<sup>®</sup> 718 e d) um eletrodo de trabalho (ET) de aço-carbono.

A Figura 3.10 mostra um desenho CAD da Célula Eletroquímica para Sistemas Dinâmicos com ênfase nos eletrodos. A Figura 3.11 mostra uma planificação da célula eletroquímica com detalhes para os sistemas de fixação e vedação.

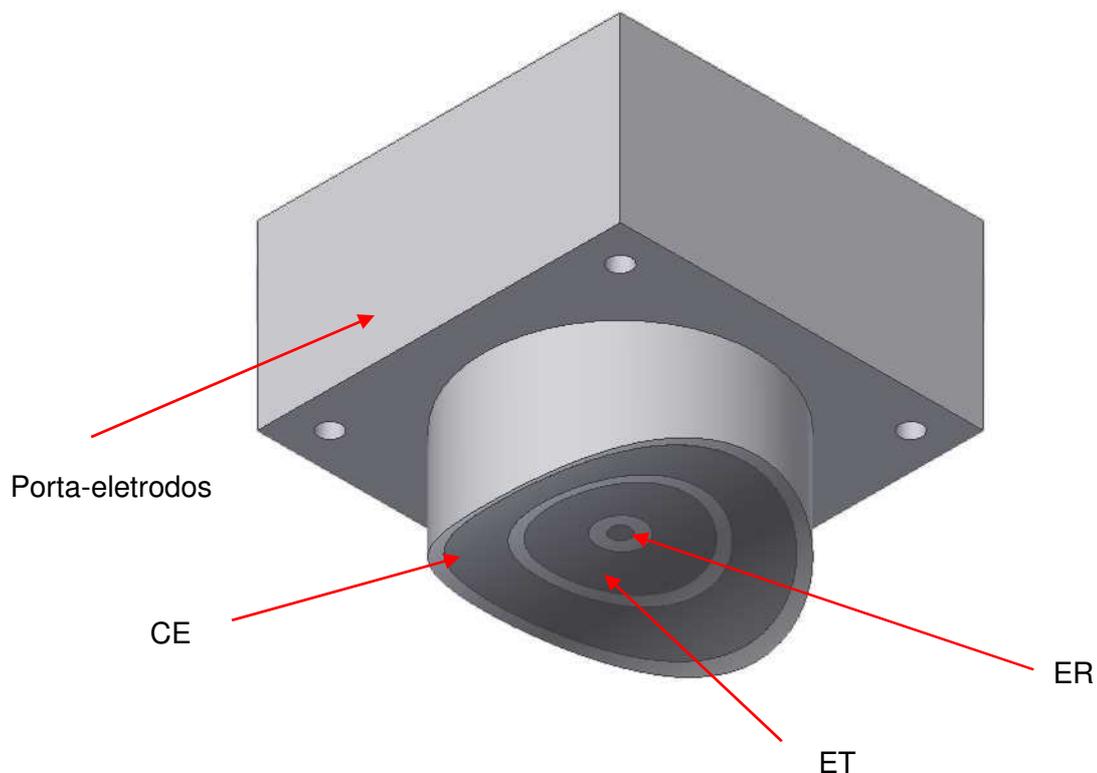


Figura 3.10. Célula Eletroquímica para Sistemas Dinâmicos com destaque para localização de eletrodos

A nova célula eletroquímica possui diversas vantagens quando é comparado com a versão antecessora, a saber:

- a) O porta-eletrodos, confeccionado em material isolante (poliamida), tem o papel de suporte dos eletrodos e de isolamento elétrico entre eletrodos e tubulação. Ele permite também uma fácil remoção de qualquer um dos elementos para substituição ou reparo;
- b) O contraeletrodo, confeccionado em superliga de Níquel (Inconel<sup>®</sup> 718), possui uma ótima resistência à corrosão e uma área exposta ao fluido corrosivo pelo menos três vezes maior que o eletrodo de trabalho;
- c) O eletrodo de referência, feito de  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ , possui um invólucro polimérico (ao invés do clássico de vidro), o que possibilita sua utilização dentro da tubulação;
- d) O eletrodo de trabalho, confeccionado em aço-carbono, pode ser substituído por qualquer outro material que se deseje testar;
- e) A vedação é realizada por meios de anéis de borracha (*o-rings*), que são removíveis e podem ser trocados, como mostrado na Figura 3.11;
- f) Parafusos M3 são utilizados, tanto como fixação dos eletrodos no porta-eletrodos, quanto como contato elétrico entre potenciostato e eletrodos;
- g) O formato côncavo dos eletrodos coincide com o raio interno da tubulação, não gerando descontinuidades no fluxo, turbulência ou efeitos que possam atrapalhar o escoamento;
- h) Uma gaiola de Faraday foi instalada ao redor da tubulação na seção de testes da célula.

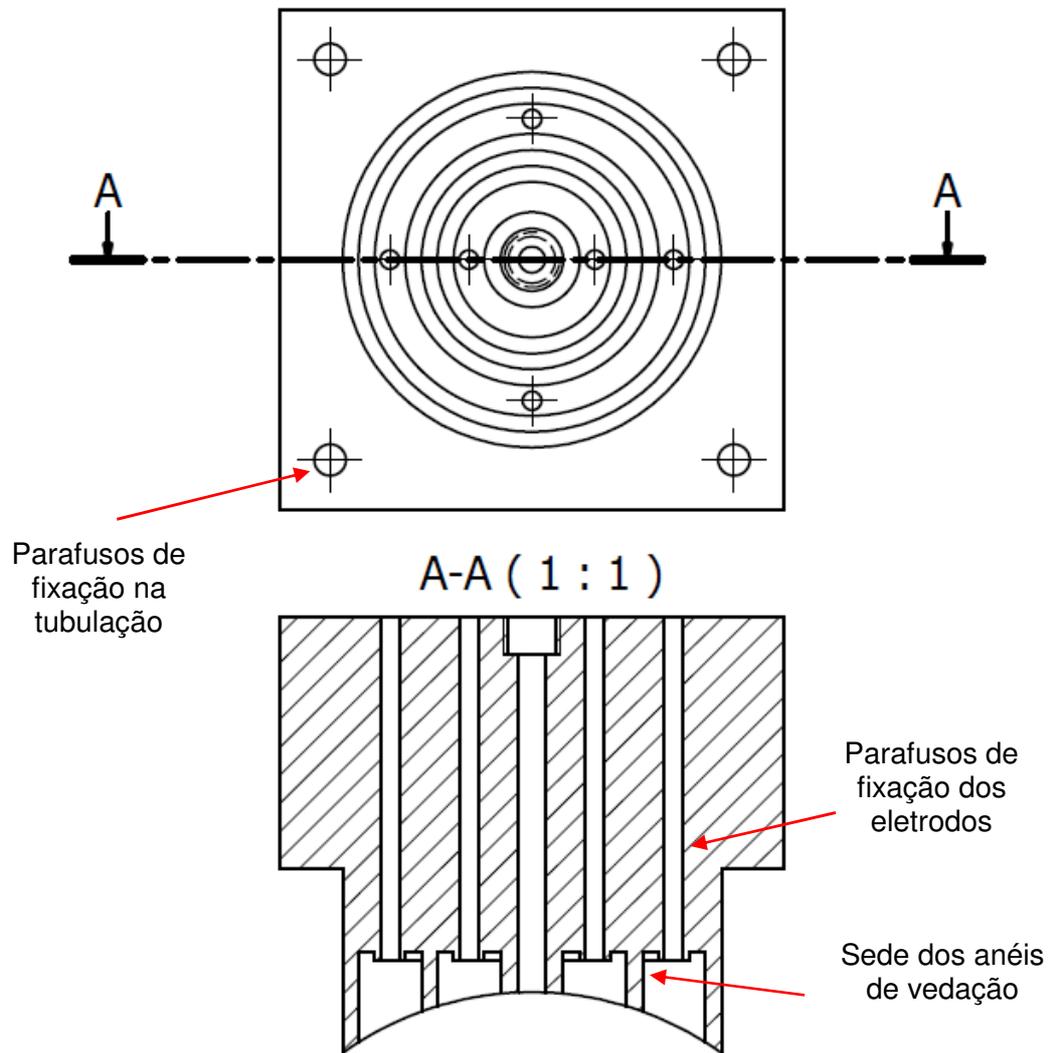


Figura 3.11. Planificação da célula eletroquímica, a) vista inferior e b) vista em corte

O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo utilizados na célula eletroquímica são mostrados em detalhes na Figura 3.12, com destaque para a geometria e as dimensões das peças.

A Figura 3.13 mostra a célula eletroquímica montada na tubulação durante os ensaios. Ao redor da célula foi montada uma gaiola de Faraday com o objetivo de minimizar as interferências eletromagnéticas que poderiam comprometer os resultados da técnica de espectroscopia. A imagem mostra também a ligação elétrica dos eletrodos de referência (azul), eletrodo de trabalho (vermelho) e contra-eletrodo (preto) para o potenciostato.

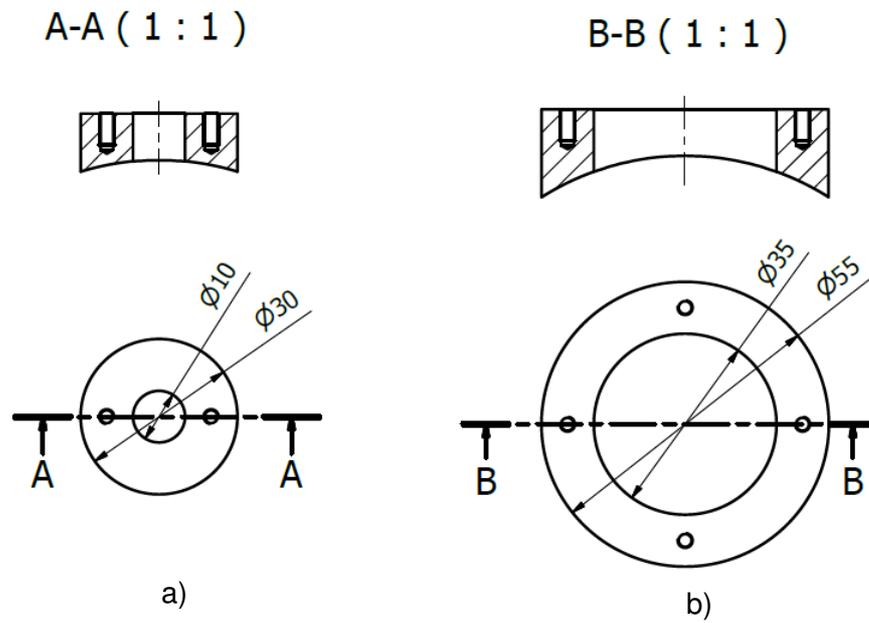


Figura 3.12. Planificação dos eletrodos desenvolvidos; a) eletrodo de trabalho de aço-carbono VMEC 134AP com vista superior e corte e b) contra-eletrodo de Inconel® com vista superior e corte

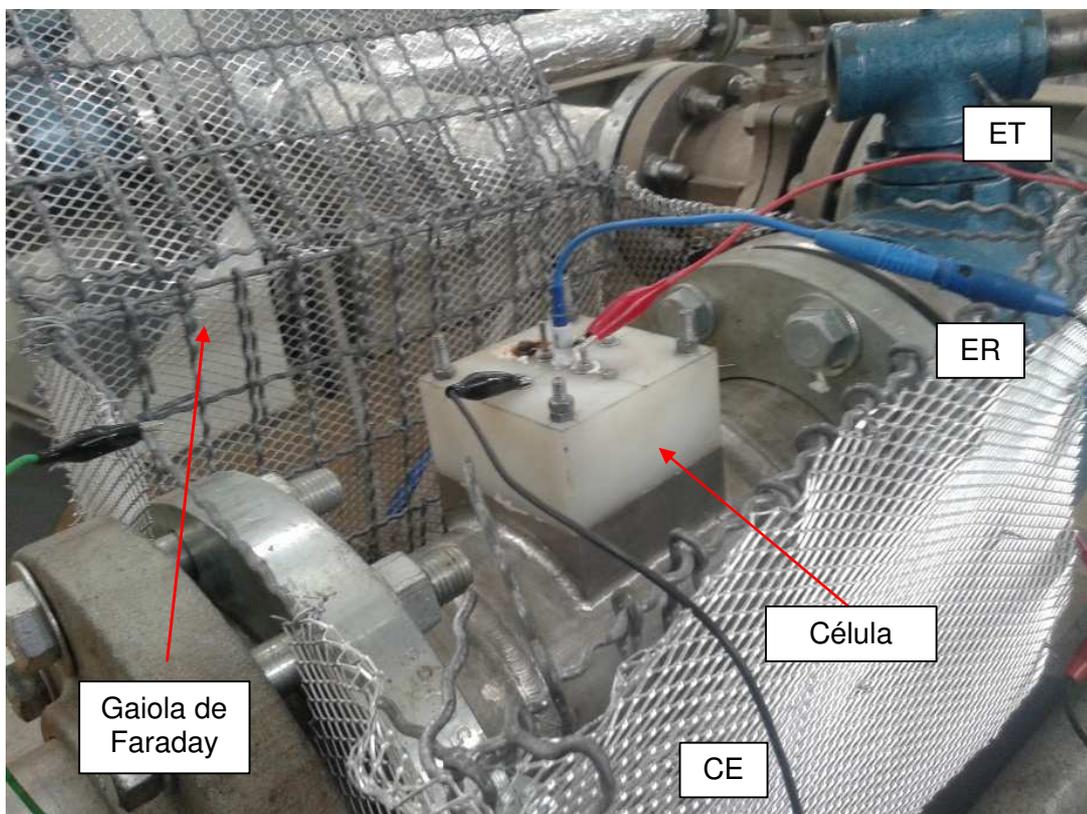


Figura 3.13 – Célula eletroquímica para ensaios dinâmicos montada na parte superior da tubulação, com destaque para a ligação dos eletrodos

# CAPÍTULO 4

## MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido conforme sequência de atividades apresentadas no diagrama de blocos esquematizado na Figura 4.1.

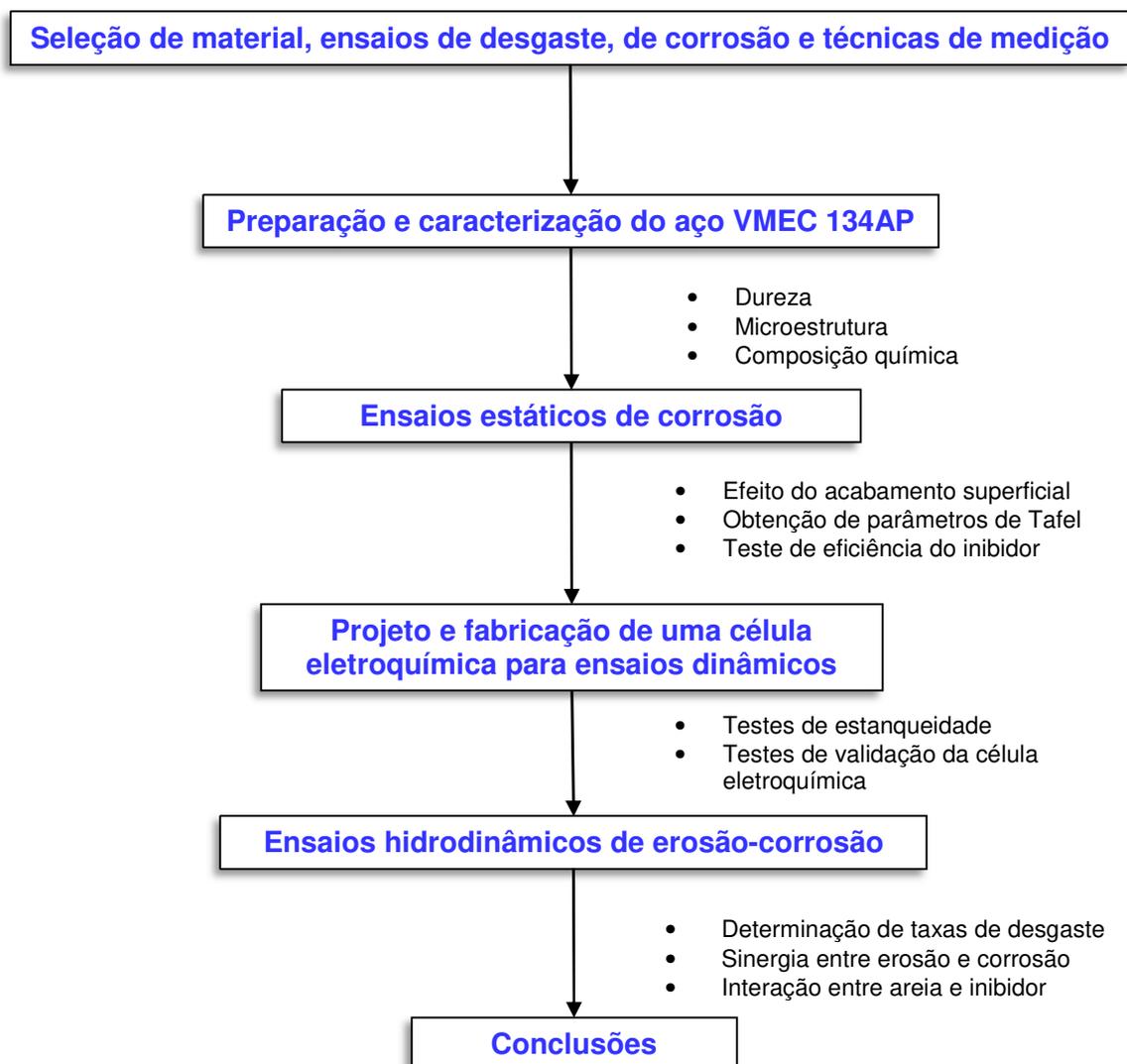


Figura 4.1 - Resumo das etapas adotadas no desenvolvimento do trabalho

A metodologia deste trabalho consistiu, em sua primeira etapa, na definição dos tipos de ensaios de desgaste que seriam conduzidos, das técnicas de medição da taxa de desgaste e na determinação do tipo de aço que seria utilizado para fabricar os corpos de prova.

A etapa seguinte consistiu da caracterização mecânica (por meio de ensaio de dureza) e química do aço de baixo carbono adquirido. Foram realizados testes de dureza, análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura e análise e composição química por espectrometria de emissão ótica.

Na terceira etapa, ensaios estáticos de corrosão foram conduzidos para: a) investigar a influência do acabamento superficial dos cupons na taxa de desgaste; b) obter os parâmetros eletroquímicos mais importantes para obtenção da taxa de desgaste pela técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL) e c) para testar a eficiência do inibidor de corrosão que seria empregado nos ensaios hidrodinâmicos no LOOP1.

A quarta etapa consistiu no projeto, fabricação e testes de uma nova célula eletroquímica para ser utilizado na LOOP1 (descrita no capítulo 3). Buscou-se obter o desempenho das técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (OCP), RPL e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) na nova célula e também testar o sistema de vedação.

A última etapa consistiu nos ensaios principais de erosão-corrosão, realizados no *flowloop* para investigar a interação entre inibidor e areia e o efeito sinérgico entre erosão e corrosão. Foram utilizadas as técnicas de Cupons de Perda de Massa (COM), OCP, RPL e EIE.

A seguir, apresenta-se detalhadamente a metodologia adotada em cada uma destas etapas realizadas neste trabalho.

#### **4.1 Caracterizações do Aço VMEC 134AP**

No intuito de caracterizar as propriedades mecânicas, estruturais e químicas do aço escolhido para a fabricação dos corpos-de-prova, o VMEC 134AP, fabricado pela Vallourec do Brasil, realizou-se uma caracterização deste material por meio de testes conduzidos no LTAD e no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), em parceria com a Petrobras. Este aço foi escolhido pois suas características se aproximam dos aços da linha API, largamente utilizados pela indústria de óleo e gás.

Antes dos ensaios de caracterização, as amostras passaram por um procedimento de lixamentos sucessivos com lixas d'água de granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*. Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de álcool sob a ação de

ultrassom e polidas com pasta de diamante de granulometrias de 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente, as amostras foram polidas em suspensão coloidal de sílica, com tamanho médio de partícula de 0,04  $\mu\text{m}$ . Por fim, o ataque químico foi realizado com Nital 6 % por 15 segundos.

#### 4.1.1 Análise de Composição Química do Aço VMEC 134AP

A análise de composição química foi realizada pelo CENPES em cinco regiões, ao longo da espessura de uma amostra do tubo, como mostrado na Figura 4.2. A técnica utilizada foi a espectrometria de emissão ótica, utilizando o espectrômetro BELEC COMPACT PORT. Em cada região, foram realizadas cinco medições.

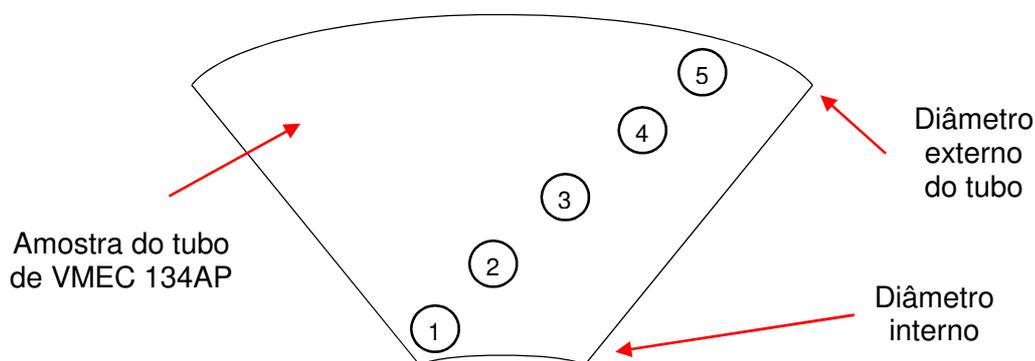


Figura 4.2 - Esquema da localização das regiões para a análise de composição química do aço VMEC 134 AP

#### 4.1.2 Medição da Dureza do Aço VMEC 134AP ao Longo da Espessura

O perfil de dureza ao longo da espessura das amostras foi determinado por meio da medição de dureza Vickers, utilizando carga de 10 kgf e tempo de aplicação de 15 segundos, seguindo as orientações da norma ASTM E92-17 (2017).

Foi utilizado um durômetro Stiefelmayer-Reicherter, modelo KL-4, com certificado de calibração nº 5004176 09-09-11, emitido pelo fabricante. As amostras foram retificadas nas duas faces (posicionadas ao longo do comprimento do duto), para obter um desvio de paralelismo entre faces, e as superfícies de medição foram lixadas e polidas (pasta de diamante com granulometria média de 6  $\mu\text{m}$ ).

Em cada amostra foram realizadas medições ao longo de quatro perfis, paralelos entre si, cobrindo a espessura da mesma. Para cada perfil, a distância entre duas medições consecutivas foi de 1,5 mm, sendo que a mesma distância foi adotada entre dois perfis consecutivos.

#### 4.1.3 Caracterização microestrutural do Aço VMEC 134AP por Difração de Raios-X

A identificação das fases presentes no aço foi realizada com a técnica de difração de raios-X, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , cujo comprimento de onda é de 1,542 Å. A varredura de  $2\theta$  foi realizada na faixa de  $35^\circ$  a  $140^\circ$ , pois esta engloba os seis primeiros picos de difração da ferrita e da austenita, com velocidade angular de  $1,75^\circ/\text{min}$  e aquisição a cada  $0,02^\circ$ .

Os ensaios foram executados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, ajustado com tensão entre eletrodos de 40 kV e corrente do filamento de 30 mA. Amostras de aproximadamente  $25 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ , lixadas e polidas (pasta de diamante com granulometria média de  $6 \mu\text{m}$ ) foram usadas nos ensaios de difração de raios-X.

#### 4.1.4 Análise Metalográfica do aço VMEC 134AP por microscopia ótica e eletrônica

As análises metalográficas foram realizadas usando um microscópio ótico (MO) da marca Olympus, modelo BX51M, equipado com câmera para aquisição de imagens e um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV/FEG – Field Emission Gun) da marca Zeiss, modelo Supra 40, equipado com EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

A amostra foi retirada de uma parte da tubulação e as avaliações foram realizadas em três pontos distintos para verificar se havia alterações ao longo da espessura do material. A localização destes pontos pode ser vista na Figura 4.3.

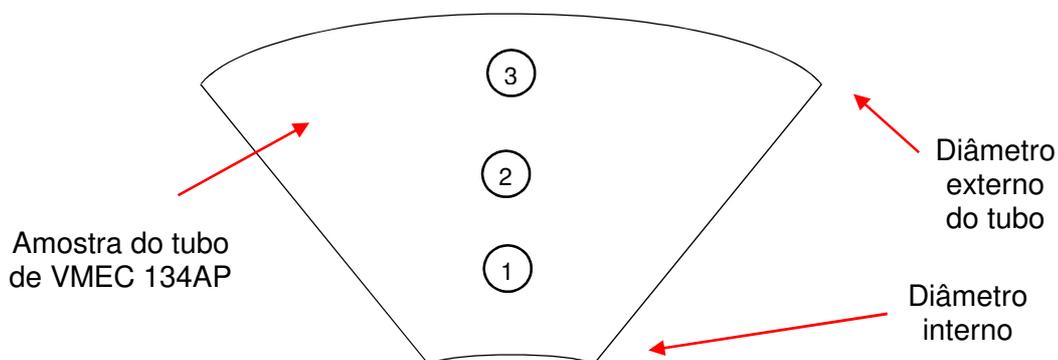


Figura 4.3 - Esquema da localização dos pontos para análise de microestrutura do aço VMEC 134 AP

## 4.2 Ensaios Estáticos de Corrosão

Os ensaios estáticos de corrosão foram realizados a fim de determinar as propriedades eletroquímicas do aço estudado, como, por exemplo, a influência do

acabamento superficial das amostras e do parâmetro de Stern-Geary, utilizada na fórmula da taxa de desgaste, de acordo com a norma ASTM G102-89 (ASTM, 2015).

O aparato utilizado para os testes de corrosão foi uma célula eletroquímica da empresa METROHM AUTOLAB B.V., fabricada de acordo com os padrões internacionais ASTM G5-14 (ASTM, 2011), G59-97 (ASTM, 2014) e G61-86 (ASTM, 2014), mostrada na Figura 4.4.

A célula possui capacidade de 400 ml de eletrólito, um porta-amostra de polipropileno, um eletrodo de trabalho (ET) com diâmetro de 12 a 15 mm e espessura de 0,5 a 5,0 mm, um eletrodo de referência (ER) de  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$  (imerso em solução saturada de KCl 3M) e dois contra-eletrodos (CE) de aço inoxidável superaustenítico.

Os ensaios foram realizados utilizando como eletrólito água deionizada contendo 3,5 % de NaCl de grau técnico, a uma temperatura média de 25 °C. A fim de se aproximar das condições dos ensaios hidrodinâmicos no que se refere ao teor de Oxigênio dissolvido (OD), realizou-se uma purga com  $\text{CO}_2$  gasoso até se alcançar um teor máximo de 0,5 ppm de  $\text{O}_2$ .

O potenciostato utilizado foi um potenciostato/galvanostato modular com corrente máxima de 2 A e potencial máximo de 30 V, modelo PGSTAT 302N, do fabricante METROHM AUTOLAB B.V., equipado com módulo de impedância FRA02.

O eletrodo de trabalho (ET) utilizado para as medições eletroquímicas foi fabricado no aço-carbono VMEC 134AP, com geometria cilíndrica de diâmetro de 15,0 mm e espessura de 4,0 mm, de acordo com as especificações do fabricante para esta célula estática.

Com o objetivo de se investigar a influência do acabamento superficial no comportamento à corrosão, prepararam-se dois tipos de amostras (isto é, de ET): uma retificada (superfície lisa) com rugosidade média ( $R_a$ ) de 0,12  $\mu\text{m}$  e uma jateada (superfície rugosa), rugosidade média igual a 12,10  $\mu\text{m}$ .

Para caracterizar estas superfícies e quantificar sua rugosidade, utilizou-se um interferômetro TALYSURF CLI 2000 em modo de luz branca (CLA), cuja resolução vertical é 0,01  $\mu\text{m}$ . A velocidade de medição foi definida em 100  $\mu\text{m/s}$  e cada medição foi repetida três vezes em pontos diferentes, distribuídos ao longo da superfície.

Para o cálculo da taxa de corrosão nestas amostras, utilizou-se uma área exposta  $A$  do eletrodo de trabalho igual a 1,13  $\text{cm}^2$ , massa equivalente  $Eg$  da liga igual a 27,92 u e densidade média  $\rho$  do aço de 7,86  $\text{g/cm}^3$ .

As curvas de polarização foram obtidas pela técnica de Polarização Potenciodinâmica (PPD) e foram registradas no intervalo de potencial no entorno do OCP de -100 a 100 mV vs.  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$  a uma velocidade de varredura de 1,0  $\text{mV s}^{-1}$ , de

acordo com as recomendações de Gomes (2005). As amostras foram polarizadas em seu potencial inicial por 60 s antes da realização da medida.

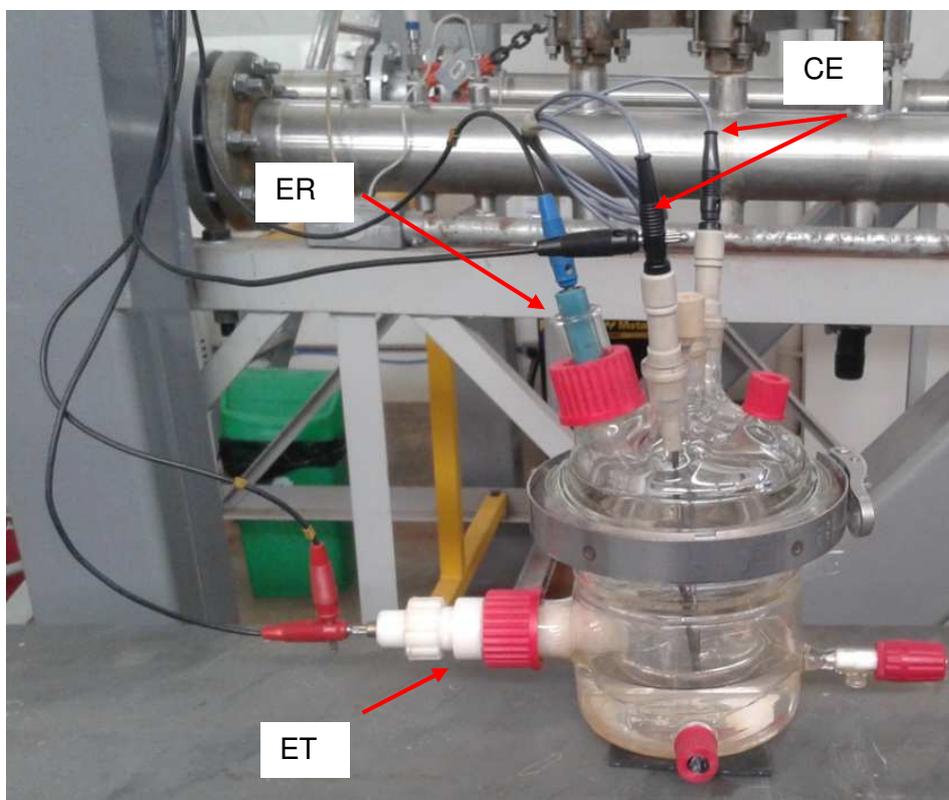


Figura 4.4 – Célula eletroquímica convencional utilizada nos ensaios estáticos de corrosão

A técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL) foi aplicada no entorno do Potencial de Circuito Aberto (OCP) com variação de -10 a 10 mV com o mesmo incremento e velocidade de varredura da PPD.

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial de OCP aplicando-se uma amplitude de perturbação de  $\pm 10$  mV com intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz (GOMES, 2005). A medição de EIE foi realizada com duas horas de exposição do aço de baixo carbono ao meio de NaCl 3,5 % com e sem adição de inibidor.

O fluxograma das etapas realizadas nos ensaios eletroquímicos nas condições estática e dinâmica é resumido na Figura 4.5.

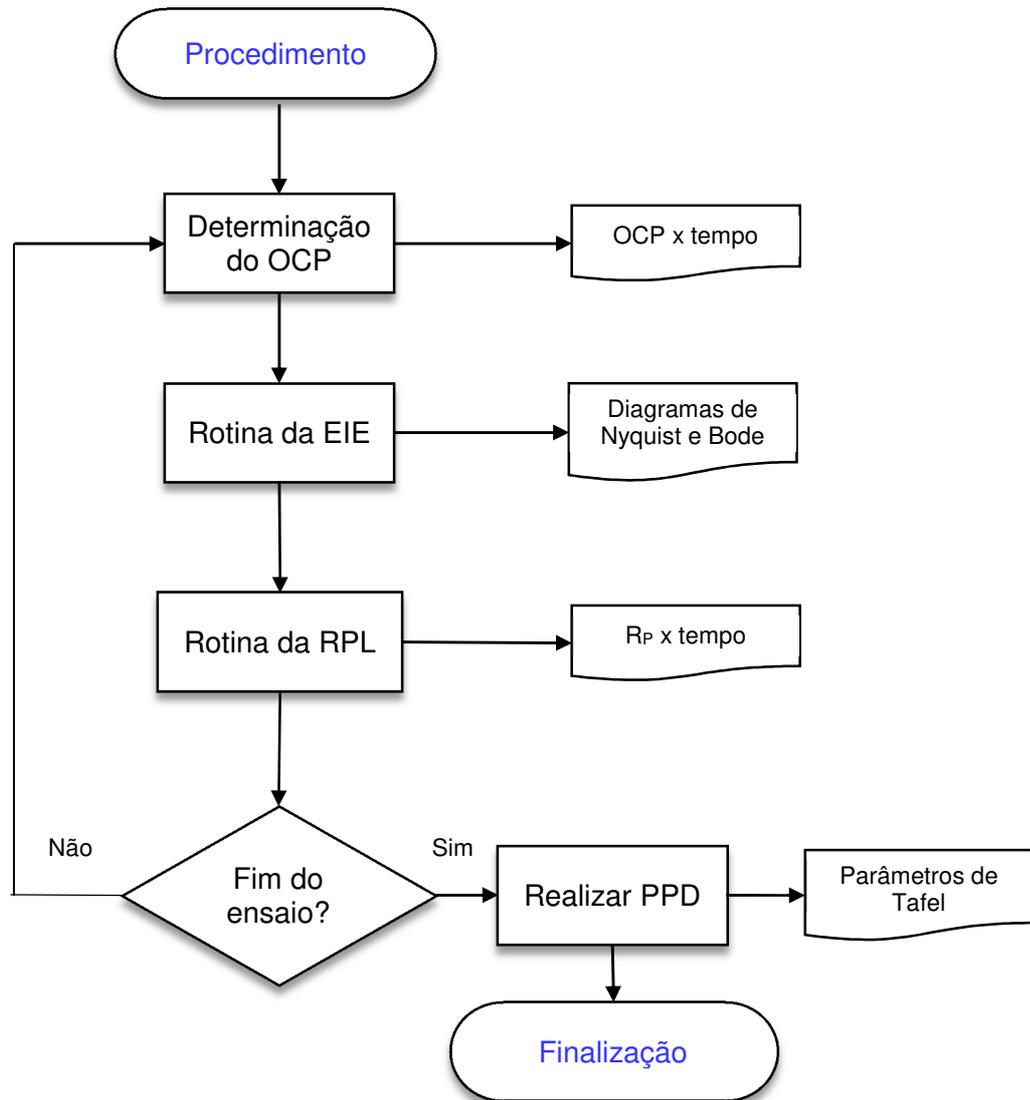


Figura 4.5 - Fluxograma das medições eletroquímicas estáticas e dinâmicas ao longo do trabalho

### 4.3 Ensaios Hidrodinâmicos de Erosão-Corrosão

Os ensaios hidrodinâmicos de erosão-corrosão foram realizados seguindo o fluxograma mostrado na Figura 4.6.

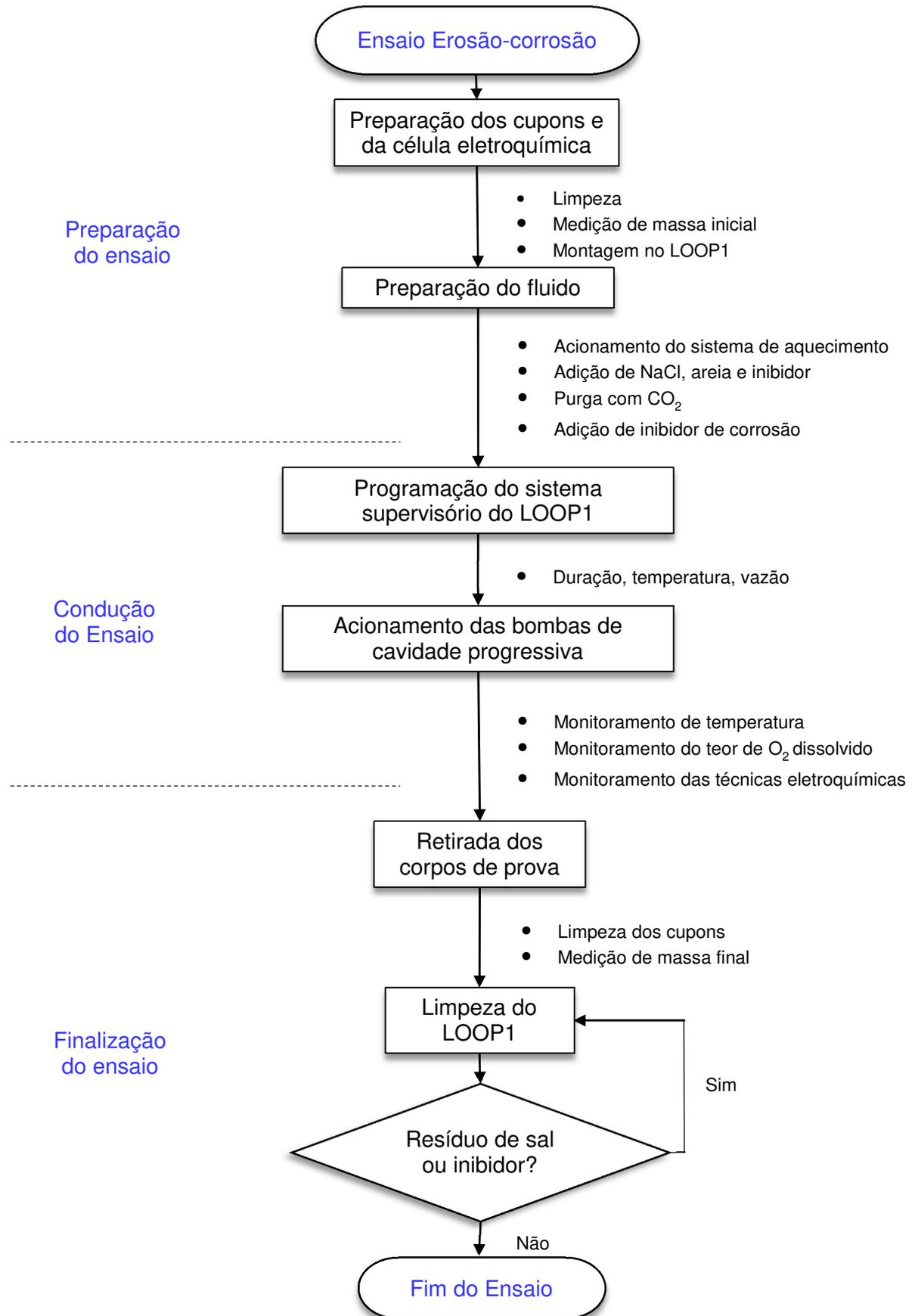


Figura 4.6 - Fluxograma dos ensaios de erosão-corrosão no LOOP1

#### 4.3.1 Descrição do procedimento experimental no LOOP1

Antes da execução de cada ensaio, foram verificadas as condições de funcionamento e manutenção dos seguintes sistemas constituintes do circuito de testes LOOP1:

- a) Bombas de cavidade progressiva (BCP);
- b) Inversores de frequência de número 2 e 3 no painel de controle;
- c) Grupo-gerador e transformadores;
- d) Sistema de aquecimento;
- e) Medidor de teor de oxigênio dissolvido;
- f) Deionizadores de água;
- g) Potenciostato PGSTAT30;
- h) Computador e módulo de aquisição de dados *Spider8*.

Na etapa de preparação do fluido foram realizadas as seguintes etapas:

- a) Enchimento do reservatório do LOOP1 com cerca de 3000 litros de água deionizada;
- b) Adição 105 kg de NaCl de grau técnico na água deionizada;
- c) Abastecimento do reservatório de areia com Areia Normal Brasileira número 100 (diâmetro entre 150 e 300  $\mu\text{m}$ ). Utilizaram-se 125 kg para um ensaio de 35 horas de duração;
- d) Purga do fluido com  $\text{CO}_2$  até a concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido chegar a 0,5 ppm;
- e) Nos ensaios com utilização de inibidor de corrosão, medição de 300 ml de inibidor (para uma concentração de 100 ppm) e adição ao fluido somente após o fim da purga com  $\text{CO}_2$ .

A Tabela 4.1 mostra os recursos consumíveis em cada ensaio de erosão-corrosão no LOOP1.

Tabela 4.1. Quantidade gasta de insumos por ensaio de erosão-corrosão no LOOP1

Insumo	Gastos por ensaio
NaCl grau técnico	105 kg
Areia nº100	125 kg
Cupons	4 unidades
$\text{CO}_2$	30 a 40 $\text{m}^3$

Na preparação dos cupons de perda de massa, foram seguidas as seguintes etapas:

- a) Limpeza dos cupons por lavagem ultrassônica por cinco minutos em álcool etílico;
- b) Medição da massa dos cupons utilizando uma balança SHIMADZU;
- c) Pintura dos cupons com a tinta SUMASTIC TAR FREE nas áreas que não deveriam ficar expostas ao fluido corrosivo;
- d) Proteção dos cupons da corrosão atmosférica com vaselina líquida até a realização do ensaio.

Para iniciar o ensaio, seguiram-se as seguintes etapas de acionamento dos circuitos de força, comando e controle do LOOP1:

- a) Acionamento do circuito que controla o grupo-gerador e os transformadores na Sala de Autotransformadores;
- b) Acionamento dos inversores de frequência WEG, identificados com números 2 e 3;
- c) Acionamento do módulo de aquisição de dados *Spider8* e do computador associado;
- d) Ligação do potenciostato PGSTAT30 e o computador associado.

A programação do ensaio obedeceu as seguintes etapas:

- a) Inserção, no *software* supervisor em *LABVIEW*<sup>®</sup>, dos parâmetros para os ensaios de erosão-corrosão de acordo com a Tabela 4.3;
- b) Montagem da célula eletroquímica para ensaios hidrodinâmicos;
- c) Montagem dos quatro cupons na seção de testes do LOOP1.

Durante a realização dos ensaios de erosão-corrosão, foi monitorada a temperatura da água por meio do programa supervisor do LOOP1, garantindo que o valor médio era 45 °C. O sistema de aquecimento e monitoramento da temperatura foi fabricado pela HEAT HEIZEN Resistências Elétricas Ltda e trata-se de um aquecedor resistivo, flangeado ao tanque principal. Este aparelho possui resolução de 0,01 °C, com incerteza de medição associada à calibração de 0,13 °C, com um fator de abrangência de  $k = 2,00$  e 95 % de probabilidade de abrangência (SOUZA, 2016).

Foi monitorado também o teor de Oxigênio dissolvido utilizando um equipamento da fabricante YSI Incorporated, modelo 5905. Este dispositivo possui resolução de 0,1% ou 0,01 ppm de teor de Oxigênio, e uma faixa de medição de 0 a 200 % ou 0 a 20,0 ppm de teor de Oxigênio. A incerteza expandida associada à calibração desse equipamento é igual

à resolução para um fator de abrangência de  $k$  igual a 2,00 e 95,45 % de probabilidade de abrangência.

Após o fim dos ensaios de erosão-corrosão, a limpeza e o desligamento do *flowloop* seguiram as seguintes etapas:

- a) Drenagem do fluido do reservatório e da tubulação;
- b) Enchimento do reservatório com água da torneira e realização de limpeza dos resíduos de sal por quatro horas. Para ensaios utilizando inibidor, adicionavam-se cinco kilogramas de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) na água por operação de lavagem;
- c) Determinação do teor residual de inibidor e, caso a concentração estivesse acima de 3,0 ppm, realizava-se a etapa *b* novamente;
- d) Desenergização elétrica do sistema na ordem inversa daquela descrita no início do procedimento.

A Tabela 4.2 mostra a ordem cronológica dos eventos e o tempo médio gasto (medido ou estimado) em cada uma das etapas de um ensaio típico de erosão-corrosão no LOOP1.

Tabela 4.2 – Tempo médio padrão nas diversas etapas do um ensaio de erosão-corrosão

<b>Etapa</b>	<b>Descrição da etapa</b>	<b>Tempo médio</b>
1	Preparação dos insumos (sal, areia, cupons, inibidor)	3 h 0 min
2	Enchimento do LOOP1 com água deionizada	48 h 0 min
3	Programação do sistema supervisor e partida das bombas	0 h 10 min
4	Aquecimento do fluido até 45 °C	4 h 0 min
5	Adição de 105 kg NaCl	0 h 15 min
6	Purga de $\text{O}_2$ dissolvido com $\text{CO}_2$	2 h 0 min
7	Adição de 300 ml de inibidor de corrosão	0 h 10 min
8	Condução do ensaio	35 - 48 h 0 min
9	Retirada dos corpos de prova	0 h 30 min
10	Esvaziamento do LOOP1	1 h 30 min
11	Limpeza do LOOP1	96 h 0 min
	<b>Total</b>	<b>205 h 0 min</b>

As etapas de 1 a 7 consistiram na preparação do ensaio e totalizaram 57 horas e 30 minutos, em média. A etapa 8 foi a realização do ensaio propriamente dito e variou de 35 horas (ensaio com areia) até 48 horas (ensaio sem areia). As etapas de 9 a 11 consistiram no pós-ensaio e levaram até 98 horas para sua realização, totalizando 205 horas, aproximadamente, para a realização de cada ensaio de erosão-corrosão.

Na Tabela 4.3 são listados os parâmetros experimentais comuns utilizados em todos os ensaios de erosão-corrosão deste trabalho.

Tabela 4.3 – Parâmetros comuns aos ensaios hidrodinâmicos de erosão-corrosão no *flowloop*

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Fluido corrosivo	Água deionizada com 3,5 % de NaCl de grau técnico
Temperatura do fluido (°C)	45,0
Vazão de fluido (kg min <sup>-1</sup> )	1567,3
Velocidade de escoamento (m s <sup>-1</sup> )	3,22
Teor de Oxigênio dissolvido (ppm)	0,5
Concentração de inibidor (ppm)	100

#### 4.3.3 Planejamento experimental dos ensaios de erosão-corrosão

O planejamento dos ensaios de erosão-corrosão no LOOP1 é mostrado na Tabela 4.4. Ele foi elaborado de tal forma a explorar diferentes condições de testes a fim de observar a influência do erosivo e do inibidor de corrosão no sistema tribocorrosivo.

Os ensaios com a utilização de erosivo tiveram uma duração menor (trinta e cinco horas) devido à capacidade máxima do dosador e do coletor de areia do LOOP1. Reabastecimento ou remoção de areia durante o ensaio significaria entrada de ar atmosférico no sistema, o que incorreria num aumento repentino do teor de Oxigênio dissolvido e na modificação das condições experimentais.

A técnica de medição CPM foi utilizada no ensaio de comparação e nos ensaios 1, 2, 3 e 4. Nesse caso, a taxa de desgaste foi calculada de acordo com a equação 3.1

$$TD = K_1 \frac{PM}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (3.1)$$

Onde: TD é a taxa de desgaste (mm/ano); PM é a perda de massa (g); t é o tempo de duração do ensaio (horas);  $\rho$  é densidade do material (g/cm<sup>3</sup>); A é a área exposta (cm<sup>2</sup>) e K<sub>1</sub> é uma constante para conversão de unidades.

Tabela 4.4 – Denominação dos ensaios de erosão-corrosão e seus parâmetros variáveis

Ensaio	Erosivo	Inibidor	Duração (h)	Condição
#0	Sim	Não	48	Comparação entre CPM e Ultrassom
#1	Não	Não	48	Corrosão pura (ensaio base)
#2	Não	Sim	35	Erosão-corrosão com inibidor
#3	Sim	Sim	35	Erosão-corrosão com inibidor
#4	Sim	Sim	35	Erosão-corrosão com inibidor e célula eletroquímica na parte superior da tubulação (0°)
#5	Sim	Sim	35	Erosão-corrosão com inibidor e célula eletroquímica na parte inferior da tubulação (180°)
#6	Sim	Sim	35	Erosão-corrosão com inibidor e célula eletroquímica na parte lateral da tubulação (90°)

As técnicas eletroquímicas utilizando a célula para sistemas hidrodinâmicos foi testada nos ensaios 2 e 3 e colocada em funcionamento nos ensaios 4, 5 e 6. A taxa de desgaste foi calculada utilizando a equação 3.2

$$TD = K_2 \cdot \frac{B \cdot E_q}{R_p \cdot \rho} \quad (3.2)$$

Onde: TD é a taxa de desgaste,  $K_2$  é uma constante de conversão, B é a constante de Stern-Geary ( $V \text{ dec}^{-1}$ ),  $E_q$  é a massa equivalente da liga,  $\rho$  é a densidade do material e  $R_p$  é a resistência à polarização ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

#### 4.3.4 Inibidor de corrosão e método de determinação da concentração

O inibidor de corrosão utilizado foi o inibidor comercial CRW9220, fabricado e fornecido pela Baker Hughes do Brasil Ltda. Em cada ensaio, utilizaram-se 300 ml de inibidor para se ter a concentração de 100 ppm no volume utilizado.

O valor de concentração de 100 ppm foi escolhido por ser aquele comumente utilizado na indústria e também devido às recomendações para uso de inibidores comerciais da Derivativa Comunitária Para Preparações Perigosas 1999/45/EC – Ecotoxicológicas (JORNAL OFICIAL DAS COMUNIDADES EUROPEIAS, 1999). Segundo essa publicação, isto se dá devido ao inibidor comercial conter compostos orgânicos tóxicos como, por exemplo, nafta aromática pesada e naftaleno.

A metodologia para determinação da concentração de inibidor foi baseada na detecção por espectroscopia UV-visível do complexo formado pelos componentes ativos do inibidor de corrosão na presença de alaranjado de metila. Para as medições, utilizou-se uma solução complexante composta de uma solução tampão-ácida (fosfato diácido de sódio monohidratado e ácido fosfórico 85 %) e alaranjado de metila, de acordo com o disposto em relatório interno do LTAD (FRANCO, 2012).

O equipamento utilizado para medir a absorvância da solução foi um espectrofotômetro de UV visível modelo UVmini-1240 do fabricante Shimadzu. A relação entre absorvância e concentração de inibidor em partes por milhão foi determinada utilizando a equação 3.3.

$$C = 619,12 \cdot \text{ABS} - 53,009 \quad (3.3)$$

Onde: C é a concentração em ppm e ABS é a absorvância medida. A Figura 4.7 mostra a curva de calibração para essa operação.

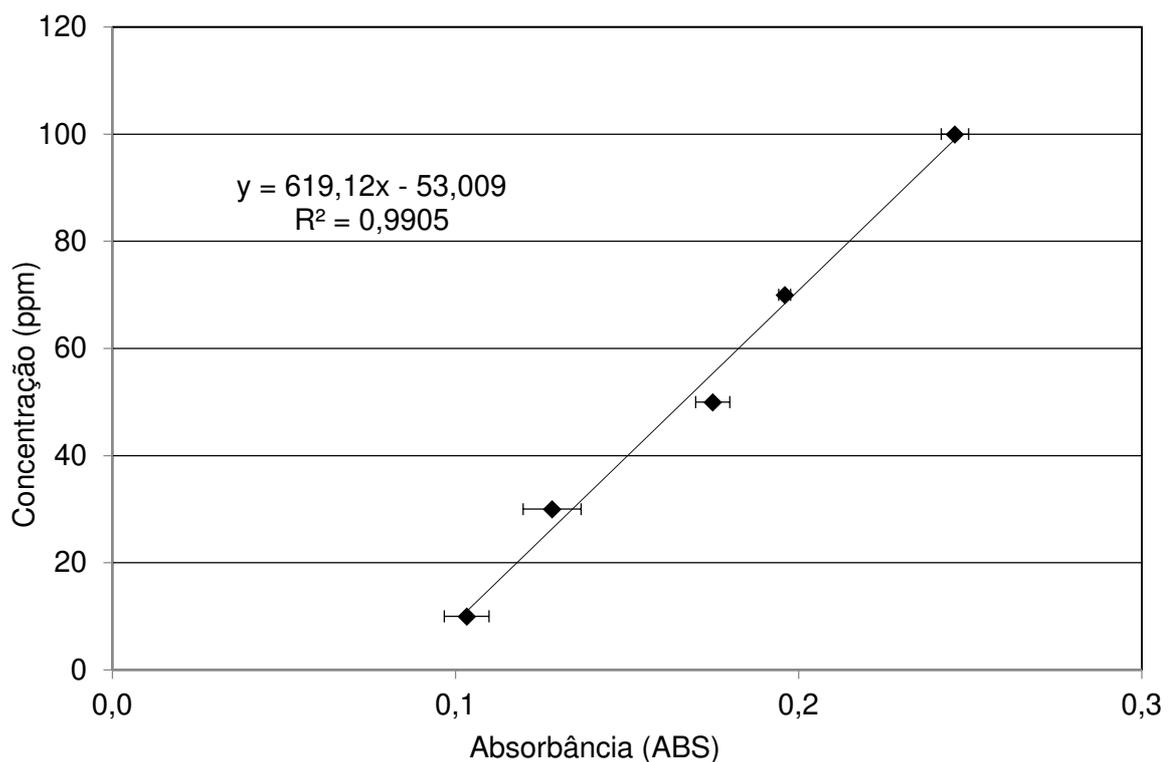


Figura 4.7 - Curva de conversão absorvância *versus* concentração de inibidor (FRANCO, 2012)

Foram realizadas três medições de concentração de inibidor para cada ensaio, sendo que a primeira medição foi realizada com uma hora de ensaio, a segunda, com quatro horas de ensaio e a terceira, com 15 horas de ensaio.

Monitorou-se também a concentração de inibidor entre um ensaio e outro, após a lavagem do LOOP1, para garantir que não havia inibidor residual que pudesse comprometer as condições experimentais do próximo ensaio.

#### 4.3.5 Caracterização do agente erosivo utilizado nos ensaios de erosão-corrosão

A areia utilizada como abrasivo foi a Areia Normal Brasileira nº 100, conforme padronização da norma ABNT NBR NM-ISO 3310 (2010). A caracterização completa deste abrasivo foi realizada por Sábida (2015). A densidade da areia foi considerada como igual à do quartzo, ou seja, 2,65 g/cm<sup>3</sup>.

A Figura 4.8 mostra uma imagem do abrasivo obtida por microscopia eletrônica de varredura, enquanto que a Tabela 4.5 mostra os parâmetros mais importantes para caracterizar o abrasivo. A Figura 4.9 mostra a distribuição do diâmetro das partículas do erosivo.

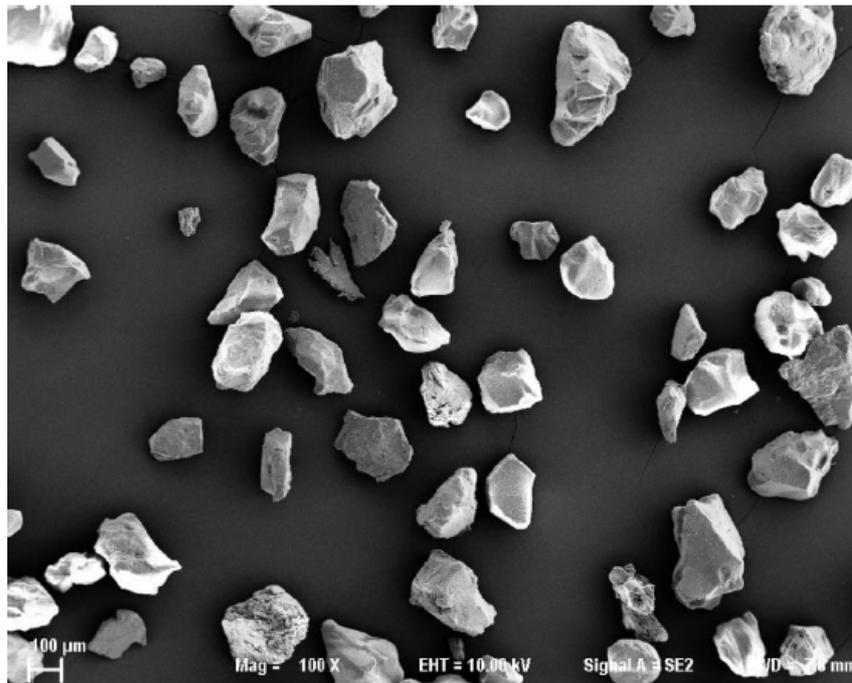


Figura 4.8 – Imagem da areia nº 100 obtida por MEV (SABIA, 2015)

Tabela 4.5 – Parâmetros característicos do abrasivo (SABIA, 2015)

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Diâmetro médio (µm)	225,1
Razão de aspecto	1,48
Circularidade	0,70

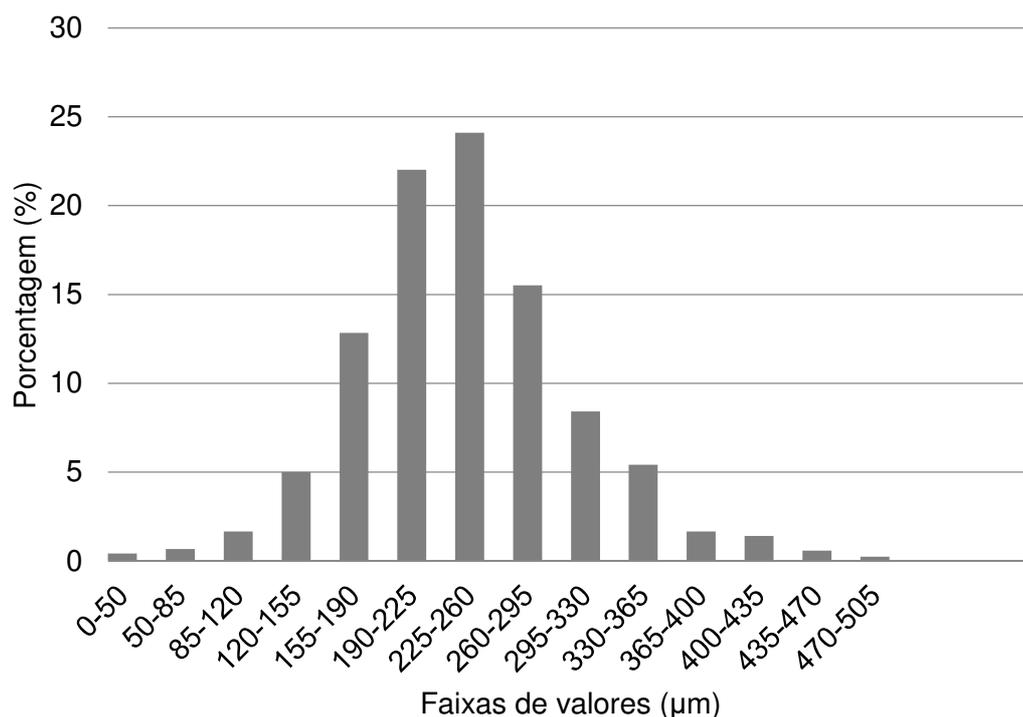


Figura 4.9 - Distribuição de tamanho de partículas para a areia nº 100 (SABIA, 2015, modificado)

#### 4.3.6 Preparação e caracterização dos cupons

Para a medição da taxa de desgaste (TD) utilizando a técnica CPM, cupons foram fabricados a partir do aço-carbono VMEC 134 AP. A Figura 4.10 apresenta a geometria do cupom utilizado.

As amostras foram usinadas de um tubo do aço VMEC 134AP, a partir de sua superfície interna, tendo sido a superfície côncava obtida por processo de usinagem convencional. Esta superfície foi, posteriormente, jateada com granalhas de ferro fundido. A rugosidade média  $R_a$  obtida pelo jateamento foi de 12,10 µm.

A Figura 4.11 mostra um cupom com a aplicação da tinta de proteção e um cupom montado na haste que é inserida nas válvulas das seções de teste do LOOP1.

Para esta proteção, utilizou-se a tinta *Sumastic Tar Free* da empresa Sherwin Williams, que tem uma boa capacidade de prevenção contra corrosão em água do mar, comprovada por ensaios realizados no LTAD. O procedimento de cura desta tinta necessita de 24 horas de cura em estufa a 60 °C e mais 24 horas de cura ao ar e foi realizado para todos os cupons utilizados neste trabalho.

Até serem utilizados nos ensaios de erosão-corrosão, os cupons foram mantidos dentro de uma câmara de vácuo para evitar corrosão atmosférica.

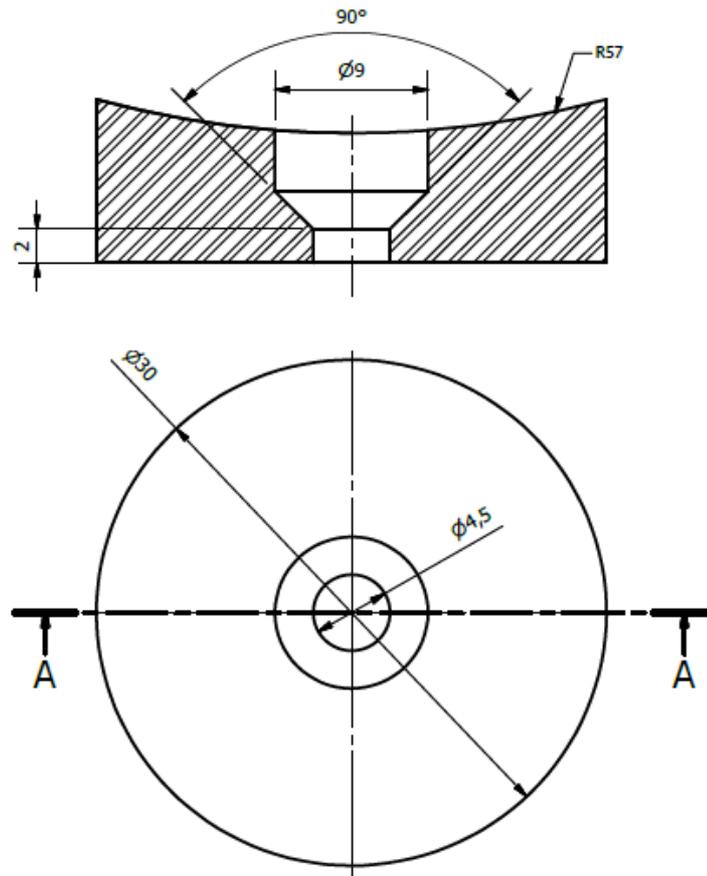


Figura 4.10 – Desenho técnico do cupom utilizado (cotas em mm)

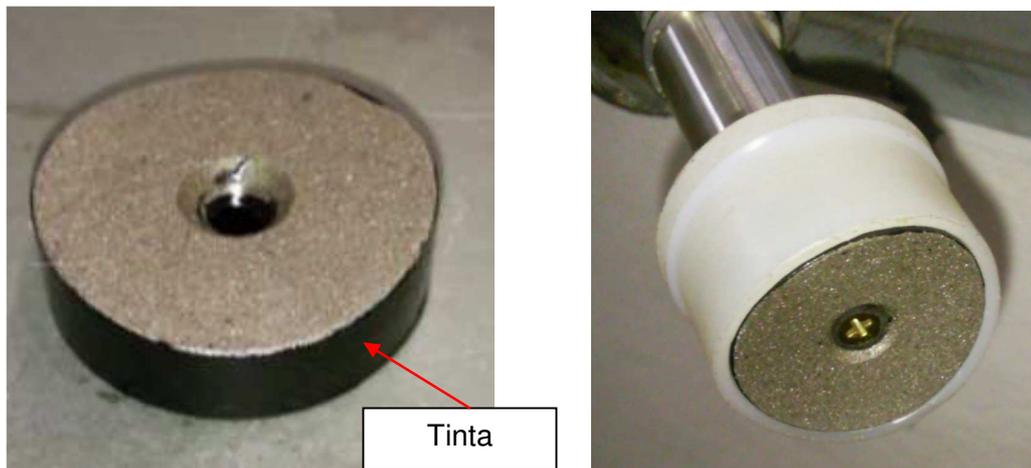


Figura 4.11 - Cupom pintado (à esquerda) e cupom montado na haste de inserção na tubulação

Mediante a descontinuidade de fabricação do produto *Remogel Super*, removedor da tinta utilizado em ensaios anteriores no LTAD, utilizou-se uma mistura de acetona e álcool a 50-50 % para remover a tinta. Testes de imersão por sete dias realizados com amostras dos

cupons pintados mostraram que esta solução não é agressiva ao aço, interrompendo o processo de corrosão e removendo a tinta protetora.

Segundo a metodologia da CPM, a área exposta ao meio degradante deve ser delimitada e bem conhecida. Para tanto, realizou-se uma proteção de áreas das amostras de tal forma que apenas a parte côncava do cupom entrasse em contato com o fluido corrosivo e com a areia. A Figura 4.12 mostra um esquema do cupom em corte com destaque para as regiões que foram protegidas (linhas vermelhas).

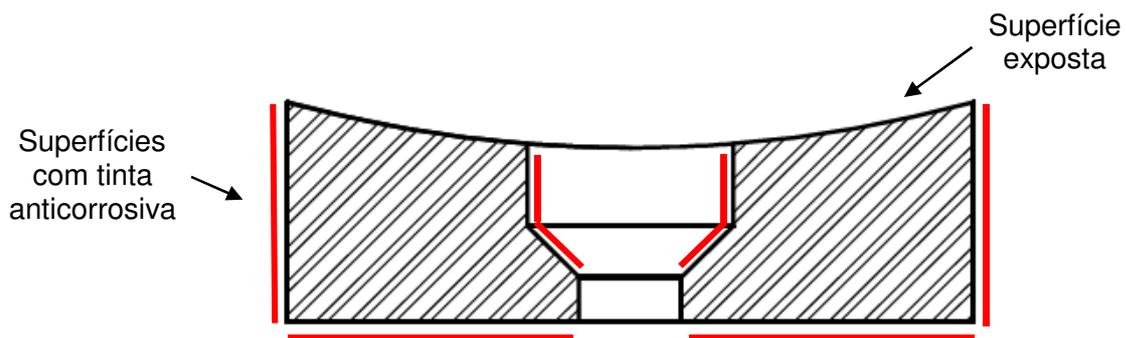


Figura 4.12 – Esquema do cupom com detalhe para as regiões expostas e protegidas

Após os ensaios de erosão-corrosão, os cupons foram deixados 24 h totalmente imersos na referida solução numa sala com temperatura controlada, cerca de 20 °C.

Para todas as medições pela técnica CPM, os corpos de prova foram dispostos na tubulação conforme mostrado na Figura 4.13.

A Figura 4.14 mostra como os cupons foram dispostos na tubulação: os cupons de números 1 e 2 estavam na parte superior da tubulação, enquanto que os cupons de número 3 e 4 estavam na parte inferior.

Esta disposição dos cupons foi feita desta forma para se investigar as taxas de corrosão nas partes superior e inferior da tubulação, uma vez que estudos realizados no LTAD (FRANCO, 2012) já indicaram que o agente erosivo possui uma tendência a se concentrar na parte inferior da tubulação devido ao efeito gravitacional em trechos retos e longos, em escoamentos com velocidade da ordem de  $3,0 \text{ m s}^{-1}$ .

#### 4.3.7 Medições eletroquímicas nos ensaios de erosão-corrosão

As rotinas de determinação do OCP e da aplicação das técnicas RPL e EIE foram as mesmas descritas para os ensaios estáticos, assim como o potenciostato e *software* utilizados.

A célula eletroquímica, entretanto, foi significativamente diferente. Como foi descrito na seção Modificações no Circuito de Testes LOOP1, projetou-se um novo aparato

eletroquímico para ser utilizado dentro do *flowloop*, denominado de Célula Eletroquímica para Sistemas Hidrodinâmicos.

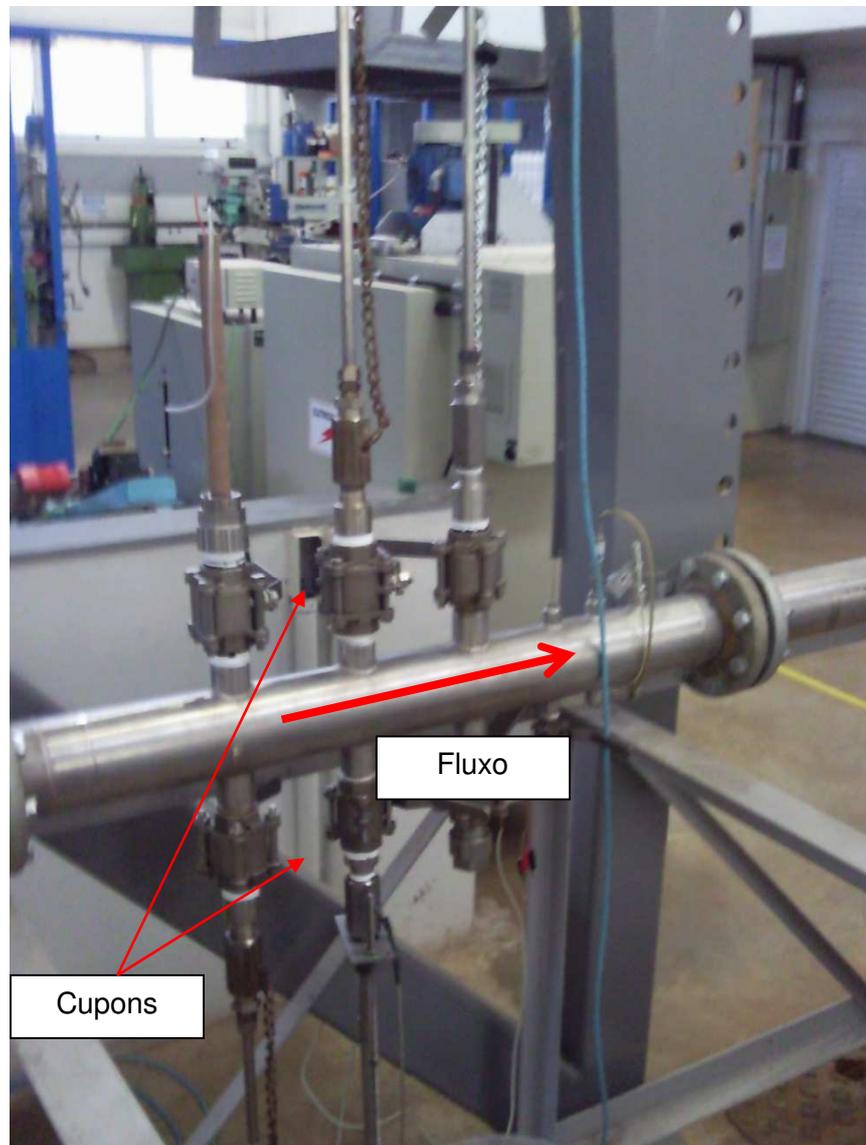


Figura 4.13 - Seção de testes dos cupons no LOOP1 (FRANCO, 2012)

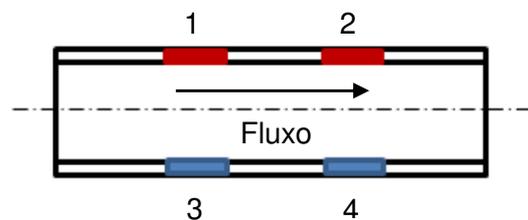


Figura 4.14 – Esquema da disposição dos cupons na tubulação de testes (FRANCO, 2012, modificada)

A célula eletroquímica construída era constituída por três eletrodos: o Eletrodo de Trabalho (ET) utilizado foi fabricado a partir do aço VMEC 134AP. O contraeletrodo (CE), ou

eletrodo auxiliar, foi fabricado com a liga de níquel INCONEL<sup>®</sup> 718, cuja análise de composição química pode ser vista na Tabela4.6.

O Eletrodo de Referência (ER) utilizado foi o de  $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl^{-}_{(aq)}$  (imerso em gel saturado de KCl 3M), modelo EQCM do fabricante AUTOLAB B.V.

Tabela4.6 – Resultado de espectrometria de emissão ótica do INCONEL<sup>®</sup> 718 (% em peso)

Ponto	Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	C
1	52,4	18,8	5,06	3,193	1,080	0,584	0,021	0,051
2	52,4	18,9	5,09	3,195	1,090	0,587	0,02	0,049
3	52,4	18,8	5,11	3,214	1,090	0,591	0,018	0,047
Média	52,4	18,833	5,087	3,201	18,667	1,087	0,587	0,02
DP	0	0,058	0,025	0,012	0,058	0,006	0,004	0,002

A fim de testar a eficiência da célula eletroquímica para sistemas hidrodinâmicos, ela foi utilizada no LOOP1 em três configurações diferentes, a saber: *a)* montada na parte superior da tubulação (0 grau); *b)* montada na parte inferior na tubulação (180°) e *c)* montada na parte lateral da tubulação (90°). Estas configurações podem ser vistas na Figura 4.15

O objetivo dos testes foi verificar se a nova célula eletroquímica seria capaz de detectar diferentes medidas de potencial e/ou corrente devido à variação da concentração de agente erosivo na parte inferior, conforme mostraram ensaios de modelagem computacional.

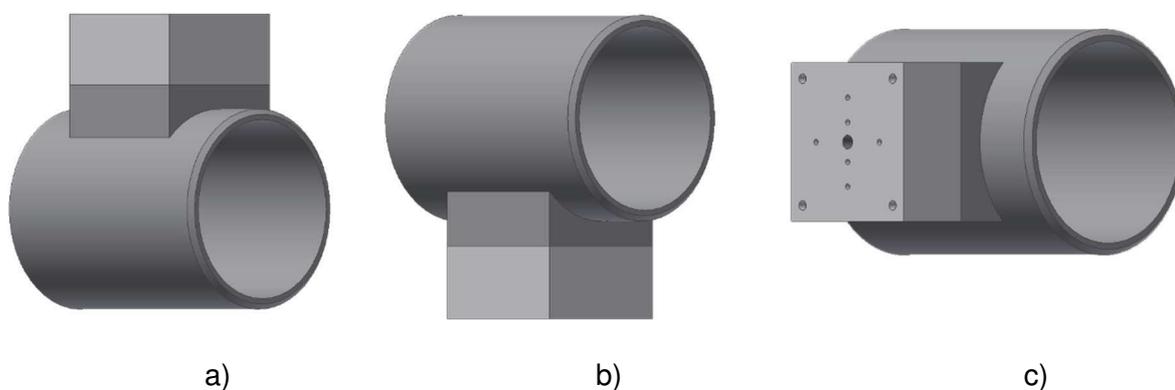


Figura 4.15 – Posições de teste da célula eletroquímica, onde a) posição superior (0°), b) posição inferior (180°) e c) posição lateral (90°)

#### 4.4 Cálculos de Incerteza de Medição para Perda de Massa

A avaliação e declaração da incerteza contribuem para a rastreabilidade dos resultados de medição e para a adequação destes às normas técnicas em vigor, como a ABNT NBR ISO/IEC 17025 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração” (ABNT, 2017).

Se a incerteza não for declarada, os resultados das medições não podem ser comparados, entre si ou com valores de referência indicados em uma especificação ou norma técnica (JCGM, 2008). Assim sendo, a incerteza associada aos mensurandos avaliados neste trabalho foi calculada seguindo a metodologia do “Guia para a expressão de incerteza de medição” – GUM (INMETRO, 2012) e utilizando os modelos de incerteza e planilhas automatizadas elaboradas por Souza (2016).

A incerteza de medição associada à medição de massas inicial e final de cada cupom calculada utilizando a equação 4.4.

$$M = \bar{M} + \Delta R + \Delta I + \Delta Z + \Delta L + \Delta Exc \quad (4.4)$$

Onde M é o resultado da medição,  $\bar{M}$  é a média das leituras,  $\Delta R$  é a correção devido à resolução da balança,  $\Delta I$  é a correção associada à incerteza padrão da calibração da balança,  $\Delta Z$  é a correção associada ao zero da balança,  $\Delta L$  é a correção devido à não linearidade da balança e  $\Delta Exc$  é a correção devido à excentricidade da balança.

A incerteza associada à taxa de desgaste (TD) para a técnica CPM foi calculada de equação de acordo com a equação 4.5.

$$U = k \frac{D}{\sqrt{n}} \quad (4.5)$$

Onde U é a incerteza expandida, D é o desvio das medições e k é o fator de abrangência. Utilizou-se k igual a 1,96 para 95 % de confiabilidade. Este é uma avaliação de incerteza do tipo A, de acordo com o disposto no GUM (INMETRO, 2012).

O certificado de calibração da balança utilizada pode ser visto no Anexo 1, e as tabelas do cálculo de incerteza são apresentadas no Apêndice 1.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais deste trabalho, assim como as discussões pertinentes.

Primeiramente (seção 5.1), são apresentados os resultados da caracterização do aço VMEC 134AP de acordo com o disposto no capítulo 4.

Em seguida, na seção 5.2 são apresentados os resultados do ensaio de validação do LOOP1, no qual foram usadas as técnicas CPM e PROVUS.

Nas seções 5.3 e 5.4 são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de corrosão estáticos, com foco na influência do acabamento superficial sobre a taxa de corrosão e nos parâmetros eletroquímicos para o cálculo desta taxa.

Na sequência, os resultados dos ensaios dinâmicos de erosão-corrosão são apresentados, discutidos e comparados com a literatura.

Por fim, são analisados os mecanismos de corrosão e as alterações na superfície dos cupons usando microscopia eletrônica de varredura.

### 5.1 Resultados da caracterização do Aço VMEC 134AP

Os resultados da análise de composição química do aço VMEC 134AP são mostrados na Tabela 5.1. Nesta tabela, é possível observar que não há gradiente de composição química predominante e que os únicos elementos significativos para este material são o Fe e o C. Si e Cr, apesar de presentes, não impactam significativamente no comportamento químico e mecânico nas respectivas concentrações encontradas. O teor de Mn é da ordem de 1,6 %, valor esse comum em aços destinados a aplicações da área de óleo e gás.

Tabela 5.1 – Resultados de espectrometria de emissão ótica do aço VMEC 134 AP (% em peso) com média e desvio-padrão.

Ponto	C	Si	Mn	Cr	P	S
1	0,196	0,223	1,554	0,160	0,015	0,010
2	0,192	0,224	1,578	0,163	0,013	0,011
3	0,191	0,225	1,593	0,163	0,016	0,011
4	0,196	0,233	1,626	0,169	0,016	0,013
5	0,197	0,234	1,628	0,170	0,016	0,012
Média	0,194	0,228	1,596	0,165	0,015	0,011
DP	0,003	0,005	0,032	0,004	0,001	0,001

Os pontos da tabela são referentes aos mostrados na Figura 5.1.

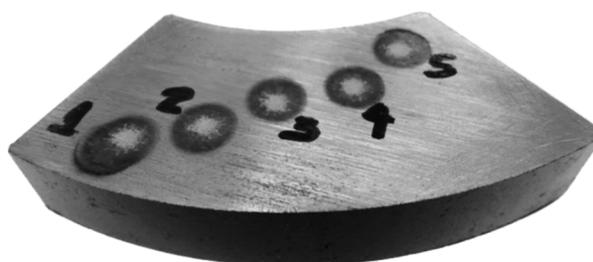


Figura 5.1 – Amostra utilizada para análise de composição química

A Figura 5.2 mostra o perfil de dureza ao longo da espessura, retirado de uma amostra do tubo de VMEC 134AP. É possível observar uma variação de cerca de 10% dos valores de dureza Vickers.

Observa-se, na Figura 5.3, o difratograma de raios-X do aço VMEC com picos de difração bem definidos, podendo indexá-los à estrutura da ferrita (ferro  $\alpha$ ). Nenhuma fase secundária ou mistura de fases tais como: ferro  $\gamma$ , carbonetos ou nitretos foram identificadas, de forma que, se presentes nos aços, a fração volumétrica destas é muito pequena.

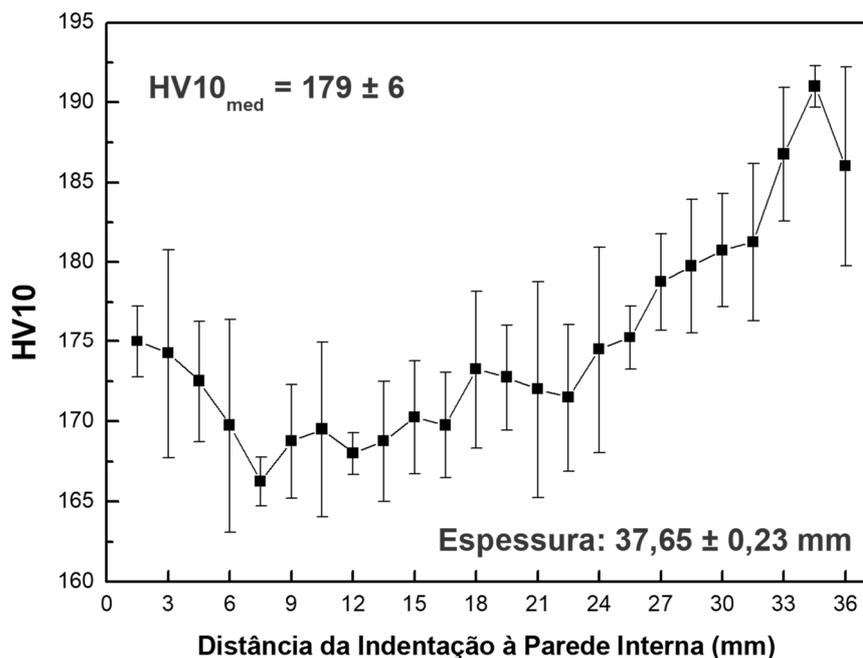


Figura 5.2 – Dureza Vickers ao longo da espessura (mm) da amostra de tubo de aço VMEC 134AP (NICOLSI, 2015)

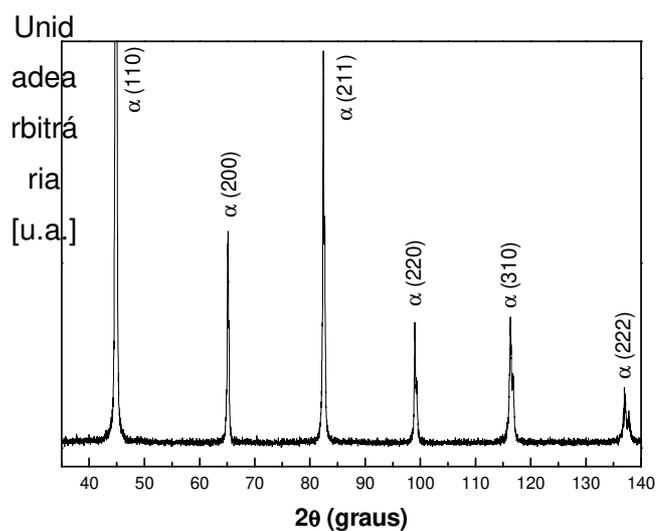


Figura 5.3 – Difratograma de raios-X do aço VMEC 134AP

A análise microestrutural está de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X, uma vez que todo o aço é constituído, essencialmente, pelas fases ferrita e perlita. Não foi observada nenhuma variação significativa da microestrutura ao longo da espessura da amostra, conforme observado na Figura 5.4 (ponto 1), Figura 5.5 (ponto 2) e Figura 5.6 (ponto 3). A disposição dos pontos é aquela descrita na seção 4.1.

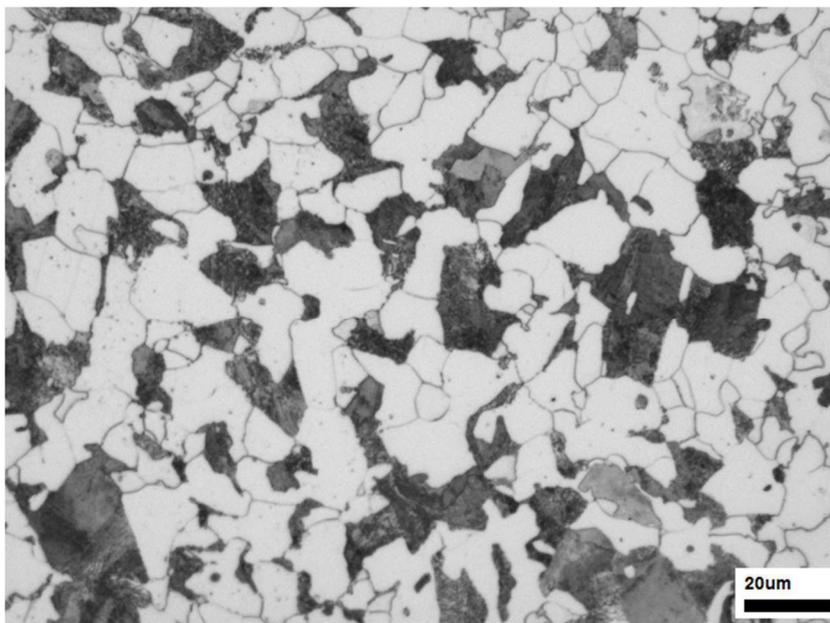


Figura 5.4 – Microestrutura do aço VMEC 134AP utilizado para a fabricação dos corpos de prova, no ponto 1 da amostra (próximo ao raio interno do tubo)

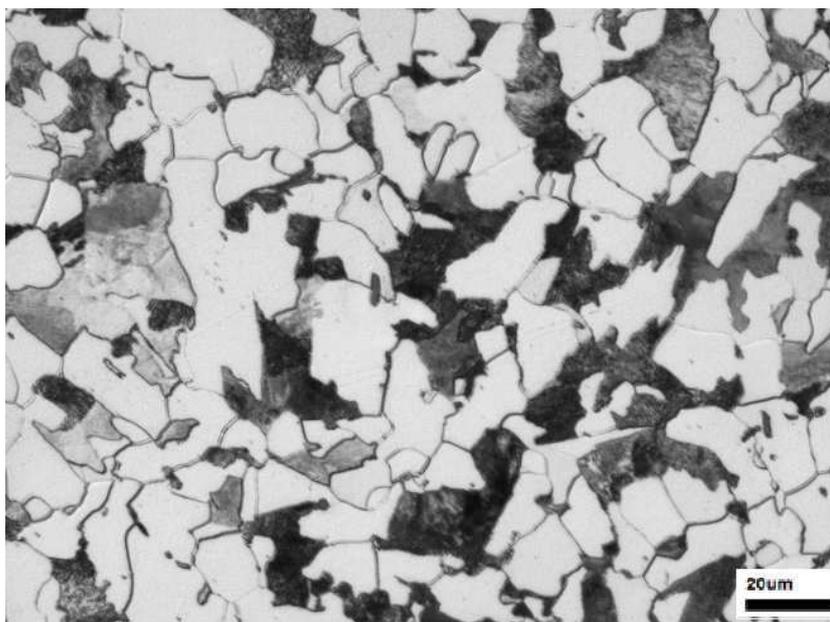


Figura 5.5 - Microestrutura do aço VMEC 134AP utilizado para a fabricação dos corpos de prova, no ponto 2 da amostra (no centro da parede do tubo).

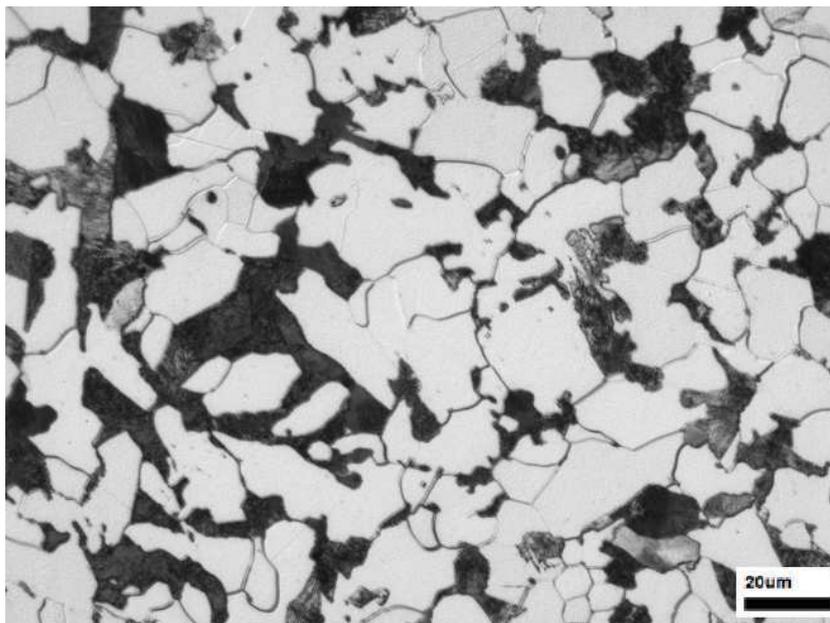


Figura 5.6 - Microestrutura do aço VMEC 134AP utilizado para a fabricação dos corpos de prova, no ponto 3 da amostra (próximo ao raio externo do tubo).

## 5.2 Comparação entre as técnicas CPM e PROVUS

No intuito de validar a metodologia da técnica de Cupons de Perda de Massa (CPM), foi realizado um ensaio de erosão-corrosão no LOOP1 para comparar as taxas de corrosão por CPM com aquelas obtidas por sensor de corrosão denominado PROVUS®.

Este equipamento consiste de um sensor por ultrassom que obtém a taxa de corrosão a partir da variação de espessura da parede de um duto monitorando a reflexão das ondas sonoras (ADAMOWSKI *et al.*, 2013).

O sensor PROVUS® foi instalado no LOOP1 na seção de testes descrita no capítulo 3. Os corpos de prova da técnica CPM foram fabricados no aço VMEC 134AP e foram utilizados com o acabamento lixado. Antes da realização do ensaio de erosão-corrosão, os cupons foram caracterizados quanto à massa e o acabamento superficial.

Os resultados da medição de massa podem ser vistos na Tabela 5.2, enquanto que os resultados em termos de rugosidade média  $R_a$  são mostrados na Tabela 5.3. São apresentadas a média e a incerteza de medição (de acordo com os modelos mostrados no capítulo 4).

Tabela 5.2 - Massa dos cupons antes do ensaio de comparação entre CPM e PROVUS®, em gramas, com média e incerteza de medição

<b>Medição</b>	<b>Cupom 1</b>	<b>Cupom 2</b>	<b>Cupom 3</b>	<b>Cupom 4</b>
Indicação 1	42,7382	43,0615	42,9623	43,0077
Indicação 2	42,7378	43,0616	42,962	43,0073
Indicação 3	42,7376	43,0618	42,9619	43,0070
<b>Média</b>	42,7378	43,0617	42,9620	43,0073
<b>U<sub>95</sub> %</b>	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001

Tabela 5.3– Rugosidade média Ra dos cupons antes do ensaio de comparação entre CPM e PROVUS® em µm, com média e incerteza de medição

<b>Medição</b>	<b>Cupom 1</b>	<b>Cupom 2</b>	<b>Cupom 3</b>	<b>Cupom 4</b>
Indicação 1	1,58	2,03	1,99	1,93
Indicação 2	1,87	1,25	1,58	1,52
Indicação 3	1,59	1,06	1,24	1,99
<b>Média</b>	1,67	1,55	1,59	1,80
<b>U<sub>95</sub> %</b>	0,14	0,39	0,30	0,19

A Tabela 5.4 mostra os resultados da medição de massa após o ensaio de 45 horas.

Tabela 5.4– Massa dos cupons após do ensaio de comparação entre CPM e PROVUS®, em gramas, com média e incerteza de medição

<b>Medição</b>	<b>Cupom 1</b>	<b>Cupom 2</b>	<b>Cupom 3</b>	<b>Cupom 4</b>
Indicação 1	42,5396	42,8588	42,7852	42,8019
Indicação 2	42,5395	42,8589	42,7852	42,8021
Indicação 3	42,5394	42,8589	42,7851	42,802
<b>Média</b>	42,5395	42,8588	42,7850	42,8019
<b>U<sub>95</sub> %</b>	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002

A perda de massa foi calculada subtraindo os valores médios de massa mostrados na Tabela 5.2 de seus correspondentes na Tabela 5.4. A taxa de desgaste foi calculada utilizando a equação apresentada no Capítulo 4 e os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.5, utilizando  $A = 7,9702 \text{ cm}^2$  (área exposta à corrosão);  $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$  (densidade média do aço),  $T = 45$  horas e  $K_1 = 8,76 \times 10^4$ , segundo ASTM G-1 (ASTM, 2011).

Os cupons de número 1 e 2 estavam na parte superior da tubulação, enquanto que os cupons de número 3 e 4 estavam na parte inferior da tubulação, conforme mostrado na Figura 4.14 do capítulo 4.

Tabela 5.5– Perda de massa e taxa de desgastados cupons de VMEC 134 AP no ensaio de comparação, calculadas pela técnica CPM, com média e incerteza de medição

	C1	C2	C3	C4	Média	U <sub>95</sub> %
Perda de massa [g]	0,198	0,203	0,176	0,205	0,1959	0,013
TD [mmano <sup>-1</sup> ]	6,16	6,30	5,50	6,38	6,08	0,40

A Figura 5.7 mostra um cupom antes (à esquerda) e um cupom após o ensaio de validação (à direita). Numa análise macroscópica, é possível observar que a corrosão aconteceu aparentemente de forma uniforme por toda a superfície côncava. A mesma aparência foi observada para todos os outros cupons.



Figura 5.7– Foto do cupom de número 4 a) antes do ensaio e b) após o ensaio de comparação

Os resultados de taxa de desgaste obtidos pela técnica PROVUS<sup>®</sup> são apresentados na Tabela 5.6. Para investigar se houve diferença entre os resultados de TD apresentados pelas técnicas CPM e PROVUS<sup>®</sup>, realizou-se um teste de hipótese bicaudal com 95 % de confiabilidade.

O teste de hipótese foi montado considerando a hipótese nula como as amostras tendo médias estatisticamente iguais ( $H_0: \eta_a - \eta_b = 0$ ) e a hipótese alternativa como as amostras tendo médias estatisticamente diferentes ( $H_1: \eta_a - \eta_b \neq 0$ ). A distribuição utilizada foi *t-student*, uma vez que o número de amostras é menor que 30.

Como o *p-value* encontrado foi igual a 0,2701, sendo menor que 0,05, a distribuição está fora da região de rejeição de  $H_0$ , logo se pode dizer que os resultados da taxa de corrosão pelas duas técnicas foram equivalentes.

Tabela 5.6 – Valores de TD em  $\text{mm ano}^{-1}$  obtidas pela técnica CPM e pela técnica PROVUS® no ensaio de comparação (erosão-corrosão no *flowloop*)

Medições	CPM	PROVUS®
Indicação 1	6,1625	5,4507
Indicação 2	6,3086	6,0737
Indicação 3	5,4988	6,4630
Indicação 4	6,3825	5,5286
Indicação 5	-	5,4118
Indicação 6	-	5,6843
Indicação 7	-	5,9763
Média ( $\eta$ )	6,0881	5,7983
DP	0,4033	0,3884
Número de amostras	4	7

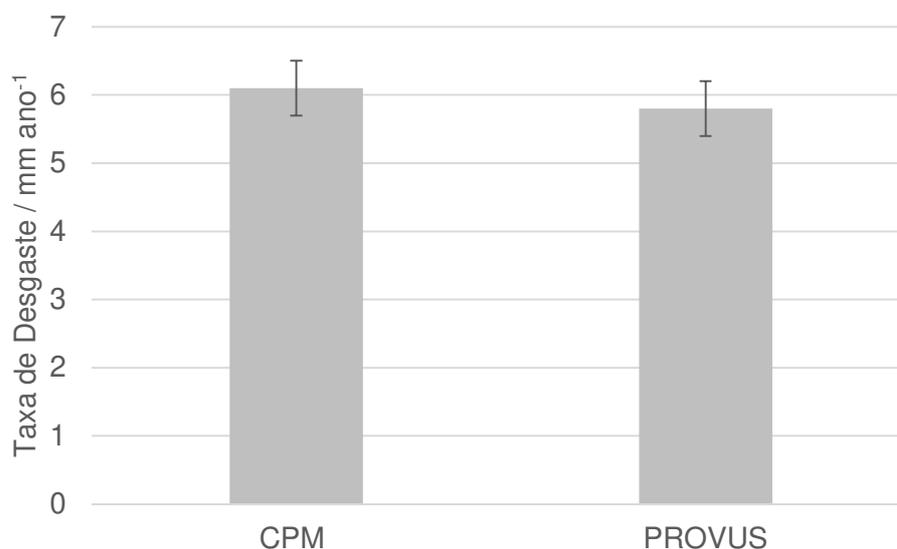


Figura 5.8 - Comparação entre as taxas de desgaste no ensaio de comparação entre as técnicas CPM e PROVUS

### 5.3 Efeito do acabamento superficial do corpo de prova na taxa de corrosão

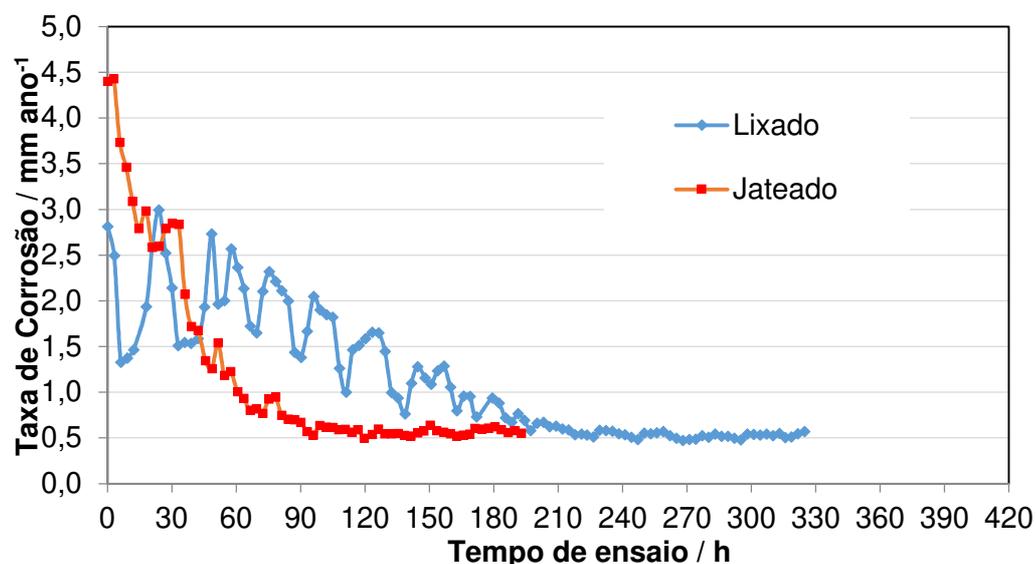
No intuito de avaliar a influência do acabamento superficial na corrosão do aço, realizou-se um estudo de medição de taxa de corrosão (TC) utilizando a técnica eletroquímica de Resistência à Polarização Linear (RPL), uma vez que esta permite o acompanhamento da TD ao longo do tempo. Os parâmetros da técnica eletroquímica foram descritos no capítulo 4.

Foram preparados dois tipos de amostras: a) amostra rugosa, obtida por jateamento abrasivo com granalhas de ferrofundido e b) amostra lisa, obtida por lixamento com lixa d'água *mesh 220*. As amostras rugosas possuíam uma rugosidade média Ra de

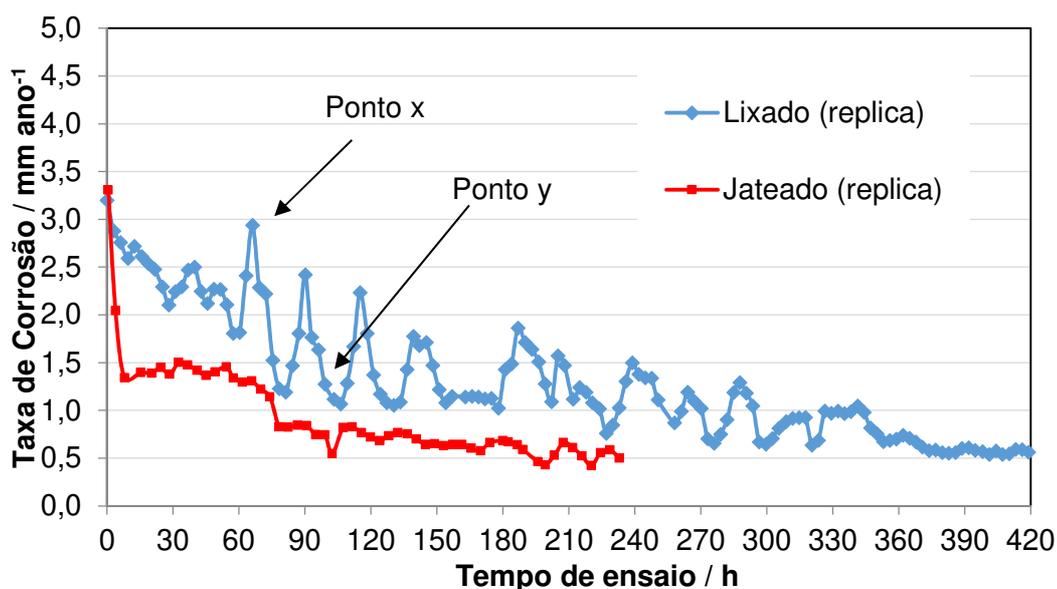
$12,11 \pm 0,52 \mu\text{m}$ , enquanto que as amostras lisas possuíam uma  $R_a$  de  $0,12 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Estes valores foram obtidos por interferometria ótica, conforme descrito no capítulo 4.

A Figura 5.9a mostra o comportamento da taxa de corrosão ao longo do ensaio para ambas as amostras após um ensaio de longa duração. A Figura 5.9b mostra os resultados das réplicas realizadas sob as mesmas condições.

É possível observar que as taxas de corrosão das amostras jateada e lixada estabilizaram-se em valores praticamente iguais em regime permanente (aproximadamente  $0,5 \text{ mm ano}^{-1}$ ). Entretanto, o tempo gasto para se atingir o regime permanente divergiu bastante para as duas condições.



a)



b)

Figura 5.9 – Evolução da taxa de corrosão em  $\text{mm ano}^{-1}$  em um ensaio estático para as amostras lixada e jateada

Para a amostra jateada, o regime permanente foi alcançado com cerca de 100 horas de ensaio (nas duas repetições), enquanto que, para a amostra lixada, ele não foi atingido antes de 200 horas de ensaio para o primeiro teste e 360 horas para a réplica. Além disso, a variação da TC para a amostra lixada entre uma medição e a seguinte também foi muito mais significativa, como pode ser visto nos gráficos.

Este comportamento é atribuído à forma como o óxido formado pela corrosão se adere à superfície. A amostra lixada oferece pouca aderência ao óxido formado em sua superfície, levando a uma corrosão mais acentuada uma vez que a camada de óxido se desprende, deixando a superfície metálica totalmente desprotegida e susceptível ao ataque corrosivo sucessivo. A formação e desprendimento da camada de óxido da superfície metálica resulta na variação (oscilação) da taxa de corrosão.

O acabamento por jateamento, por outro lado, oferece uma maior aderência (suporte mecânico) para a camada de óxido, dificultando o seu desprendimento da superfície metálica e diminuindo o tempo de regime transiente.

Considerando que o tempo de teste gasto é uma das principais preocupações em ensaios de corrosão, este estudo deixou claro o melhor desempenho da amostra jateada, uma vez que ela alcança o regime permanente da TC mais rapidamente. Isto se torna ainda mais importante para ensaios no LOOP1, pois cada ensaio requer o uso de muitos recursos, como 125 kg de areia (agente erosivo), 100 kg de sal de grau técnico (agente corrosivo), 50 kg de CO<sub>2</sub> (para purga do O<sub>2</sub> dissolvido na água) e monitoramento ininterrupto de equipamentos e maquinários.

Ademais, as oscilações apresentadas são decorrentes de um sistema biestável que provoca oscilação no potencial de circuito aberto. Há regiões ativas e passivas que ocorrem simultaneamente. Um ponto de máximo (ponto X na Figura 5.8b) caracterizando a região ativa que corresponde a taxa de corrosão enquanto o ponto de mínimo (ponto Y na figura 5.8b) corresponde à região passiva com uma baixa taxa de corrosão. Portanto, nesse sistema coexistem os dois estados ativos e passivos, ou seja, ambos são estáveis em condições idênticas, caracterizando o sistema biestável. Cromo em ácido sulfúrico concentrado e ferro em ácido nítrico diluído apresentam este comportamento (FONTANA, 1986).

Resultados semelhantes foram reportados por Rudawska *et al.* (2016), onde se verificou que o tipo de acabamento superficial não influencia no comportamento a longo prazo da corrosão. Neste trabalho, o único fator que influenciou de forma significativa o desgaste da amostra foi o tipo de abrasivo, com melhor desempenho do óxido de alumina.

Elsner *et al.* (2003) também concluíram que o acabamento jateado contribui significativamente para a fixação de tintas (nas quais foram inseridos inibidores de

corrosão) devido às modificações superficiais introduzidas que melhoram a adesividade tinta/substrato metálico e/ou reduzem o efeito da pressão osmótica.

Os resultados de Li e Cheng (2016) mostraram que, para o regime permanente de corrosão, não há diferença na taxa de corrosão quando se modifica o acabamento superficial da amostra. Superfícies jateadas apresentaram uma corrosão mais acentuada apenas na fase inicial do processo.

#### **5.4 Investigação dos parâmetros de Tafel para cálculo da taxa de desgaste via técnicas eletroquímicas**

Foram realizados ensaios eletroquímicos com o objetivo de analisar a influência dos tratamentos superficiais (acabamento lixado ou jateado) e a presença de inibidor de corrosão nos valores da constante de Stern-Geary do aço carbono VMEC 134AP em solução de 3,5 % de NaCl.

Uma vez que as técnicas de medição da taxa de corrosão, como a Resistência à Polarização Linear (RPL) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), utilizam o valor do Potencial de Circuito Aberto (OCP), conforme relatado por Roberge (2007), procedeu-se para determinar a influência do acabamento e a da presença de inibidor no OCP.

A medida de variação do potencial com o tempo é importante na definição do potencial de estabilização, que pode indicar o crescimento do filme de inibidor sobre a superfície do aço. Isto acontece devido ao deslocamento deste potencial para valores mais positivos do que aquele obtido para o aço sem inibidor.

A Figura 5.10 mostra o monitoramento do OCP ao longo do tempo até a estabilização, enquanto que Tabela 5.7 mostra os valores de OCP do eletrodo de aço-carbono VMEC 134AP contendo diferentes tratamentos superficiais (acabamento lixado ou jateado) e na presença e ausência de inibidor à corrosão. Foram realizadas três medições para cada condição.

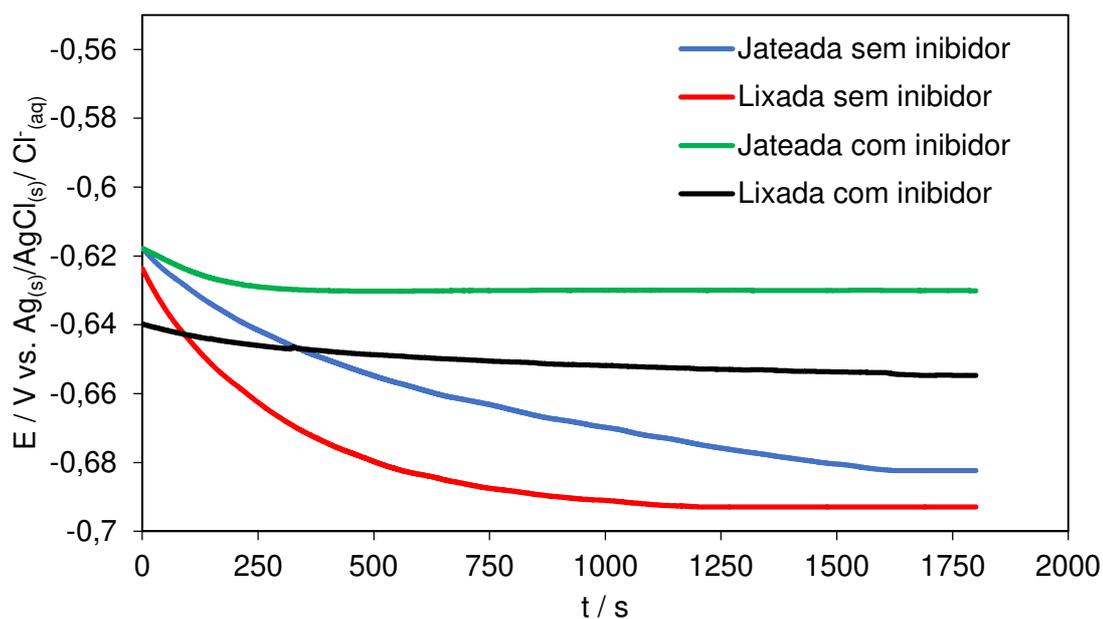


Figura 5.10 - Monitoramento do potencial de circuito aberto do aço-carbono VMEC 134AP contendo diferentes tratamentos superficiais (acabamento lixado ou jateado) e na presença e ausência de inibidor de corrosão, imerso em água deionizada com 3,5 % de NaCl

Tabela 5.7 – Valores de OCP do aço-carbono VMEC 134AP contendo diferentes tratamentos superficiais (acabamento lixado ou jateado) e na presença e ausência de inibidor de corrosão imerso em água deionizada com 3,5 % de NaCl após 30 minutos, com média e desvio padrão

Condição	OCP / V	
	Media	DP
Amostra lixada sem inibidor	-0,693	0,004
Amostra jateada sem inibidor	-0,685	0,002
Amostra lixada com inibidor	-0,649	0,005
Amostra jateada com inibidor	-0,631	0,009

A partir da Tabela 5.7, nota-se que o jateamento e a presença de inibidor de corrosão deslocaram o valor de OCP do aço VMEC 134AP para valores mais positivos.

O valor do OCP para a amostra de aço-carbono jateada é ligeiramente menor que o da amostra lixada. Atribui-se este fato à formação de uma camada de óxido isolante devido à corrosão atmosférica (que não pode ser retida antes do ensaio como na amostra lixada) e também ao incrustamento de óxidos de Ferro e outros contaminantes oriundos do processo de jateamento.

Com a presença de inibidor, ambos os valores de OCP do aço-carbono se deslocaram para valores mais positivos. Este deslocamento do OCP é devido à formação do filme de inibidor sobre a superfície do aço, o qual impede a dissolução do metal.

No caso da amostra de aço carbono jateada, na presença do inibidor houve um deslocamento positivo maior do que aquele obtido para a mesma amostra lixada, devido à maior aderência do filme inibidor sobre a superfície rugosa, conforme mostrado nas micrografias de MEV (Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20).

A Tabela 5.8 mostra os parâmetros de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) e inclinações anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ ) para a amostra do aço VMEC 134AP com acabamento lixado sem a adição de inibidor de corrosão. A partir destes valores e da equação 2.6, encontrada na norma G102-89 (ASTM, 2015), calculou-se o coeficiente de Stern-Geary (B). Esses resultados foram obtidos em triplicata e são mostradas a média e o desvio-padrão na Tabela 5.8.

A Tabela 5.9, a Tabela 5.10 e a Tabela 5.11 mostram os mesmos parâmetros para as amostras do aço VMEC 134AP com acabamento lixado com a adição de inibidor de corrosão, com acabamento jateado sem a presença de inibidor e com acabamento jateado com a presença de inibidor, respectivamente.

Tabela 5.8– Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134 lixada, sem inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)

Ensaio	$E_{corr} / V$	$j_{corr} / mA\ cm^{-2}$	$b_a / V\ dec^{-1}$	$ b_c  / V\ dec^{-1}$	$B / V\ dec^{-1}$
E1	-0,694	33,789	0,0538	0,1503	0,0172
E2	-0,691	33,771	0,0598	0,2411	0,0208
E3	-0,692	33,770	0,0550	0,3453	0,0206
M	-0,692	33,777	0,0562	0,2455	0,0199
DP	0,002	0,011	0,0032	0,0976	0,0021

Ao comparar o potencial de corrosão da Tabela 5.8 e da Tabela 5.9, nota-se um deslocamento do  $E_{corr}$  para valores mais positivos com a utilização do inibidor de corrosão. Isto se deve à formação do filme inibidor que impede a dissolução do metal, conforme já havia sido observado nos ensaios de determinação do OCP. A variação nos valores de  $b_a$  e  $b_c$  é resultado da modificação da curva de polarização nas regiões catódica e anódica (Figura 5.11).

Tabela 5.9 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134, lixada, com inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)

<b>Ensaio</b>	<b><math>E_{corr} / V</math></b>	<b><math>j_{corr} / mA\ cm^{-2}</math></b>	<b><math>b_a / V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math> b_c  / V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math>B / V\ dec^{-1}</math></b>
E1	-0,649	3,698	0,0358	0,0661	0,0101
E2	-0,644	3,784	0,0351	0,0611	0,0097
E3	-0,641	3,689	0,0355	0,0609	0,0097
M	-0,645	3,724	0,0355	0,0627	0,0098
DP	0,004	0,053	0,0003	0,0029	0,0002

Tabela 5.10 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134, jateada, sem inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)

<b>Ensaio</b>	<b><math>E_{corr} / V</math></b>	<b><math>j_{corr} / mA\ cm^{-2}</math></b>	<b><math>b_a / V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math> b_c  / V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math>B / V\ dec^{-1}</math></b>
E1	-0,689	45,239	0,0470	0,2643	0,0173
E2	-0,687	44,154	0,0488	0,2281	0,0174
E3	-0,681	45,012	0,0479	0,2444	0,0174
M	-0,686	44,802	0,0479	0,2456	0,0174
DP	0,004	0,572	0,0009	0,0182	0,0001

Tabela 5.11 – Potencial de corrosão, densidade corrente de corrosão, inclinações de Tafel e coeficiente de Stern-Geary para a amostra do aço VMEC 134, jateada, com inibidor de corrosão, em água com 3,5 % de NaCl, com média (M) e desvio-padrão (DP)

<b>Ensaio</b>	<b><math>E_{corr} / V</math></b>	<b><math>j_{corr} / mA\ cm^{-2}</math></b>	<b><math>b_a / V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math> b_c  / V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math>B / V\ dec^{-1}</math></b>
E1	-0,637	4,918	0,0395	0,0710	0,0110
E2	-0,631	4,851	0,0387	0,0715	0,0109
E3	-0,629	4,911	0,0391	0,0708	0,0109
M	-0,632	4,893	0,0391	0,0711	0,0110
DP	0,004	0,037	0,0004	0,0004	0,0001

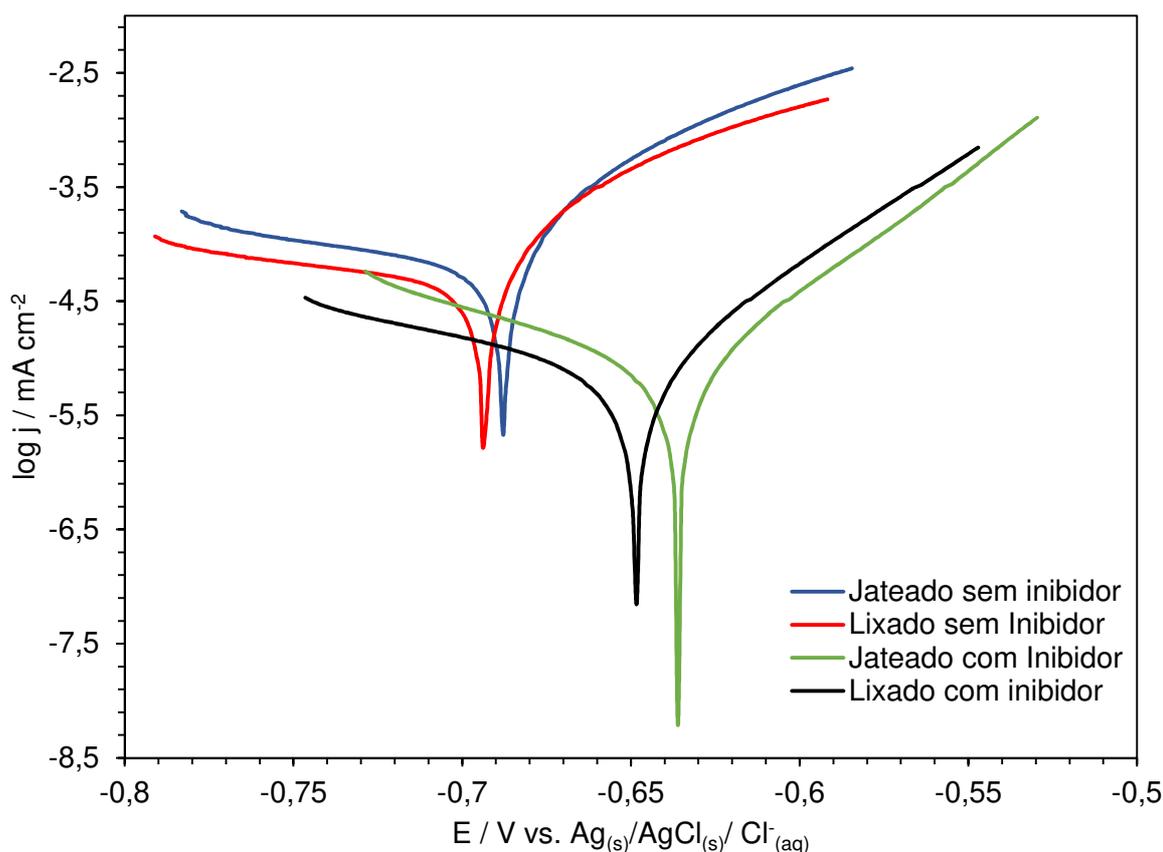


Figura 5.11 – Curvas de Polarização potenciodinâmicas das amostras de VMEC 134AP, lixada e jateada com e sem inibidor em água com 3,5 % NaCl após 1h de exposição

O desvio padrão é mais acentuado para o  $b_c$  do que o  $b_a$ , pois no aço foi aplicada, primeiramente, a polarização catódica e posteriormente a anódica. Portanto, a polarização anódica acontece sempre posterior à formação do óxido, provocando a sua dissolução durante o processo oxidativo. Já durante a polarização catódica ocorre a formação da camada de óxido (amostra lixada) ou o espessamento da camada de óxido já existente sobre a superfície do aço (amostra jateada). Portanto, o valor de  $b_c$  depende da morfologia e da espessura da camada de óxido existente sobre a superfície do aço e como estas variam dependendo das condições experimentais, o valor de  $b_c$  também se altera, resultando em um desvio padrão maior.

Pelas Tabela 5.8, Tabela 5.9, Tabela 5.10, Tabela 5.11, é possível observar uma diminuição na densidade corrente de corrosão  $j_{corr}$  quando se comparam as condições do aço com e sem inibidor, com uma diminuição média de 89% para ambos os acabamentos superficiais. Isto se deve à atuação do filme protetor do inibidor de corrosão, que isola o metal do eletrólito, desfavorecendo a dissolução do aço.

A partir das mesmas tabelas, observa-se que o valor do coeficiente de Stern-Geary (B) médio para as condições foi de  $19,9 \text{ mV dec}^{-1}$  para a amostra lixada sem adição de

inibidor; de  $9,8 \text{ mV dec}^{-1}$  para a amostra jateada sem adição de inibidor; de  $17,4 \text{ mV dec}^{-1}$  para a amostra lixada com a presença de inibidor e de  $11,0 \text{ mV dec}^{-1}$  para a amostra jateada com a presença de inibidor. A Figura 5.12 mostra estes valores em forma de gráfico, destacando a influência do inibidor de corrosão sobre o parâmetro B.

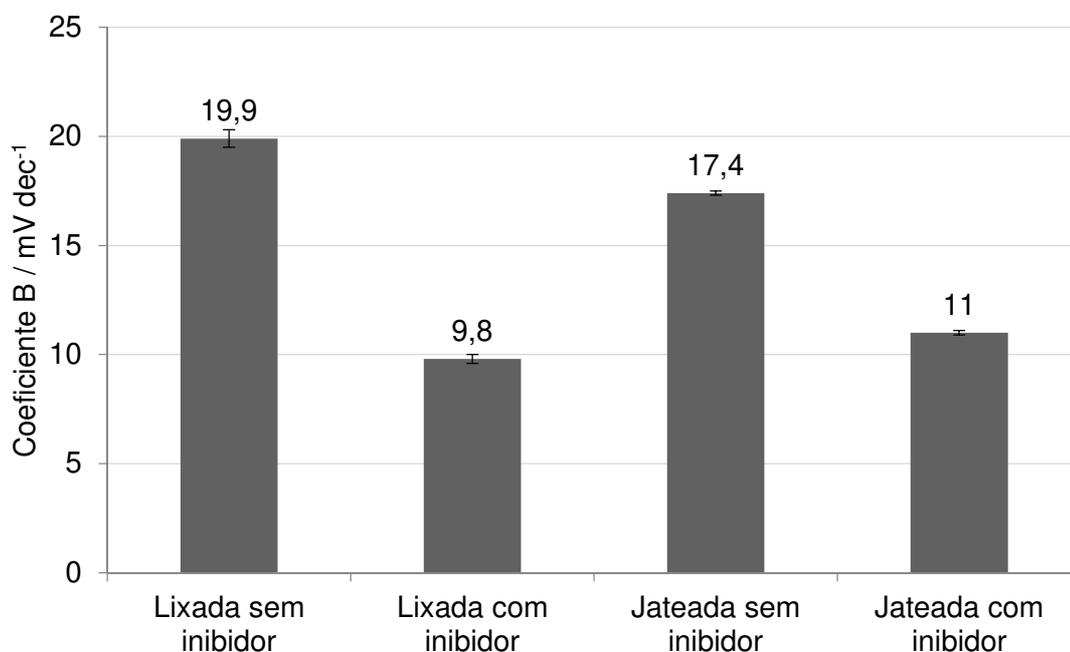


Figura 5.12 - Coeficientes B para as condições lixada e jateada sem e com adição de inibidor obtidos por curvas de polarização em solução de 3,5 % de NaCl

A adição de inibidor modifica o valor de B, pois, além de causar um deslocamento do potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  devido ao mesmo princípio de modificação do OCP já mencionado, ele também impacta na inclinação das retas nas regiões catódica e anódica da curva de Tafel, conforme pode ser visto na Figura 5.11.

Ademais, observa-se nas curvas de polarização do aço com inibidor para ambos os tratamentos superficiais, uma diminuição acentuada nos valores da densidade de corrente de corrosão, tanto no sentido anódico, quanto no catódico (isto é, atuação mista), quando comparado com aquelas para a mesma amostra de aço carbono sem inibidor.

Ao analisar a corrosão e a erosão-corrosão de um aço carbono em meio com  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$ , Gomes (2005) encontrou os valores de  $14 \text{ mV dec}^{-1}$  para uma condição estática e  $12 \text{ mV dec}^{-1}$  para uma condição dinâmica. Neste trabalho, foi utilizado como célula eletroquímica um eletrodo cilíndrico rotatório (ECR), variando-se o tempo de exposição, a velocidade de rotação do ECR e o número de fases no líquido (pela adição de areia na solução). A superfície do eletrodo de trabalho era lixada.

Ao final do trabalho, a autora conclui que o valor da constante de Stern-Geary é fortemente depende das condições específicas de cada meio tribocorrosivo, podendo diferir significativamente da constante comumente utilizada para corrosão por  $\text{CO}_2$  ( $26 \text{ mV dec}^{-1}$ ). Esta diferença se deve provavelmente ao fato de que este último valor baseia-se em aproximações teóricas (WOLYNEC, 2003).

Outros trabalhos que investigaram a corrosão do aço carbono também apresentaram variações nos parâmetros  $b_a$  e  $b_c$ , uma vez que as condições de superfície, do eletrólito e do inibidor de corrosão eram diferentes.

No trabalho de Domingues e Ponte (2010), por exemplo, foi estudada uma técnica de monitoramento de corrosão ocasionada pela presença de  $\text{CO}_2$  em sistemas submetidos a fluxos rotativos utilizando bomba peristáltica. Os autores utilizaram técnicas eletroquímicas convencionais de resistência à polarização linear e extrapolação da reta de Tafel em uma célula de fluxo. Os valores obtidos para as condições deste trabalho para a constante B de Stern-Geary foram  $23,2 \text{ mV dec}^{-1}$  para a condição estática (solução saturada de  $\text{CO}_2$ ) e  $24,3 \text{ mV dec}^{-1}$  para a condição dinâmica (solução saturada de  $\text{CO}_2$  e rotação de 100 rpm)

Alberti (2004), estudando a corrosão do aço galvanizado em pés de torres de transmissão de energia elétrica, encontrou valores médios do parâmetro B igual a  $20,1 \text{ mV dec}^{-1}$ . Neste trabalho, os estudos eletroquímicos foram realizados por meio de medidas de potencial de corrosão e de aplicação de técnicas potencio dinâmicas em campo utilizando semicélula de cobre/sulfato de cobre.

A Figura 5.13 mostra o diagrama de Nyquist, obtido a partir da EIE, para as quatro condições estudadas

Observa-se nos diagramas de Nyquist das amostras de aço, na presença de inibidor, um aumento significativo do diâmetro do semicírculo quando comparado com aqueles das mesmas amostras sem inibidor.

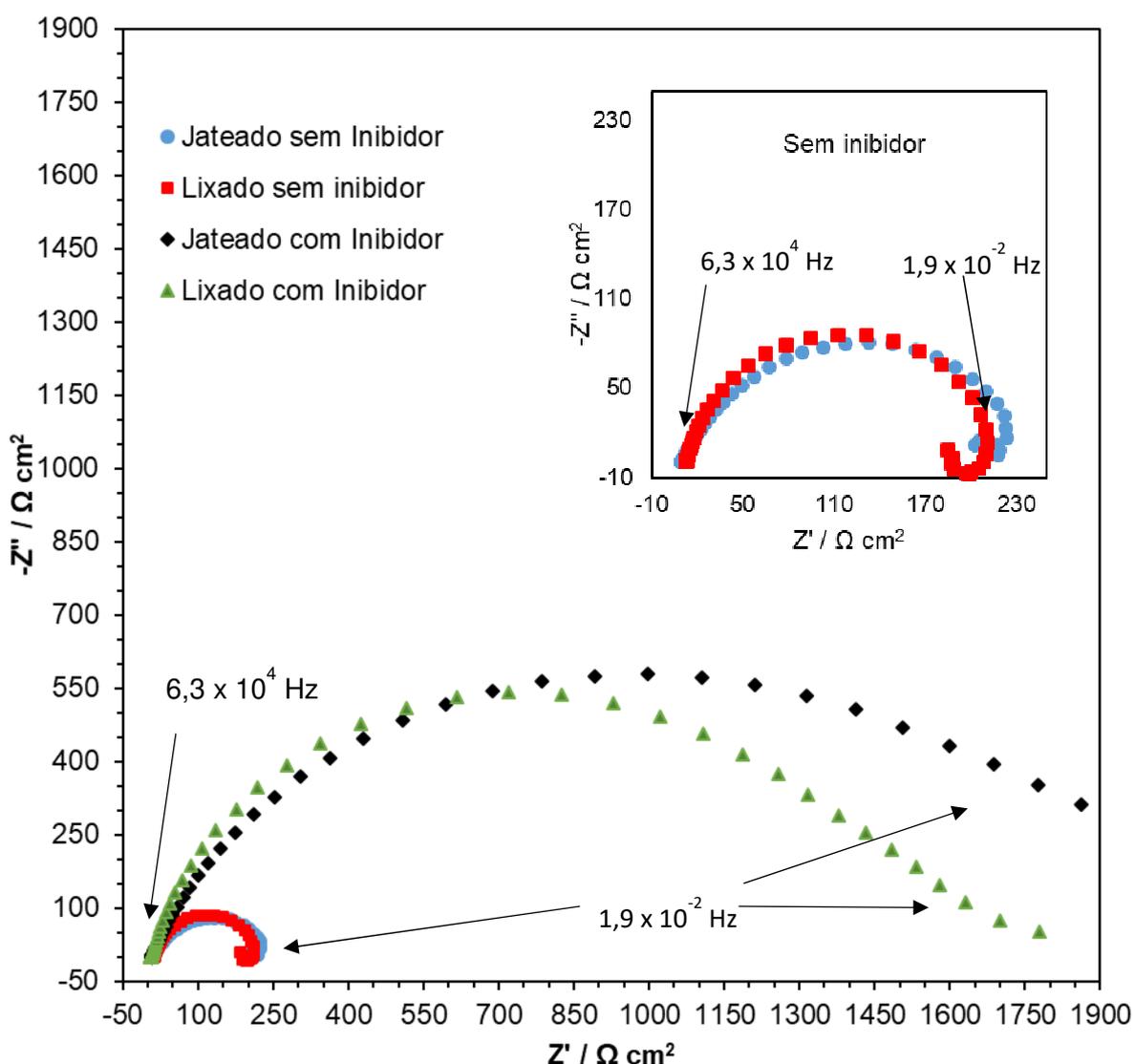


Figura 5.13 - Diagrama de Nyquist das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$  em torno do OCP, em ensaio estático

A partir da extrapolação do semicírculo da região de baixas frequências em direção às altas frequências e sua intersecção no eixo real de impedância, obtêm-se os valores de resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$  ou  $R_p$ ). Portanto, um maior diâmetro do semicírculo corresponde a maiores valores de  $R_{ct}$ . Os maiores valores de  $R_{ct}$  são os das amostras na presença de inibidor, pois este forma um filme isolante sobre a superfície do aço VMEC 134AP, protegendo-o do processo oxidativo e, conseqüentemente, impedindo a sua dissolução. Ademais, o diâmetro do semicírculo assimétrico indica a sobreposição de dois processos de relaxação devido às duas interfaces das camadas porosa e compacta do inibidor sobre a superfície do aço.

A Tabela 5.12 mostra os valores de resistência da solução  $R_s$  e de resistência à polarização  $R_p$  obtidos pela técnica EIE, assim como o valor da eficiência do inibidor  $E_f$ , calculada de acordo com a equação 2.11.

Tabela 5.12 - Resistência da solução  $R_s$  e resistência à polarização  $R_p$  das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % NaCl por EIE, em ensaio estático

Condição	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$E_f / \%$
Amostra lixada sem inibidor	8,17	201,54	-
Amostra jateada sem inibidor	9,83	226,17	-
Amostra lixada com inibidor	7,15	1464,4	86,27
Amostra jateada com inibidor	8,45	1977,1	88,56

Observa-se na Figura 5.13e na Tabela 5.12 que o valor de  $R_p$  da amostra de aço jateada sem inibidor é maior do que o da amostra lixada. Isto ocorreu devido à retirada da camada de óxido que existia sobre a superfície do aço durante o processo de jateamento. Observa-se também a presença do processo indutivo em ambas as amostras sem o inibidor, independentemente do tratamento superficial realizado. Este processo indutivo indica que houve a dissolução do metal na presença do eletrólito.

Na Figura 5.13e na Tabela 5.12, nota-se que eficiência do inibidor não foi alterada pelo acabamento superficial e alcançou valores maiores que 85% para a concentração de 100 ppm. Este valor de eficiência do inibidor está em consonância com aqueles apresentados por Souza (2013), Papavinasam *et al.* (2001), Chen *et al.* (2011), Dariva e Galio (2014), Gentil (2011), Zhang *et al.* (2007) e Roberge (2007).

A Figura 5.14 mostra o diagrama de Bode, obtido por EIE para as quatro condições experimentais estudadas, mostrando valores de impedância em módulo e os de ângulo de fase em função da frequência.

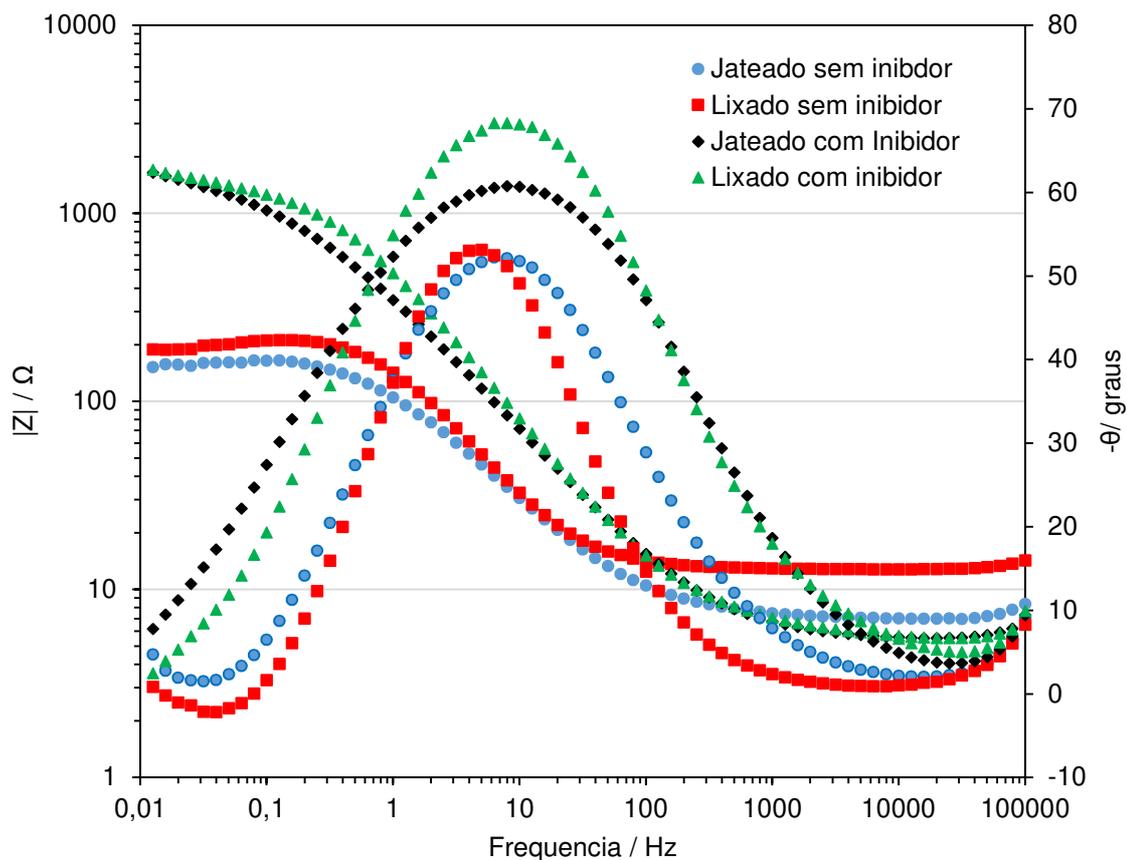


Figura 5.14 – Diagrama de Bode das amostras de VMEC 134AP, lixada e jateada, com e sem inibidor comercial CRW9220, em água deionizada com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP, em ensaio estático

O diagrama de Bode permite observar um maior alargamento no ângulo de fase para as amostras com a presença de inibidor quando comparadas com os diagramas de Bode das mesmas amostras na ausência de inibidor. Esse alargamento é resultado de dois momentos de relaxação sobrepostos, resultantes de duas interfaces do filme de aço/inibidor/eletrólito: uma compacta na interface com o aço e outra porosa na interface com o eletrólito. Estes resultados também foram observados por Souza (2013) e Custódio (2010) para o aço carbono e por Chen *et al.* (2011) para o Cobre na presença de inibidores de corrosão.

A fim de ajustar os dados obtidos pela EIE, propôs-se o circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 5.15 para as condições sem a presença de inibidor de corrosão, onde  $R_s$  representa o valor da resistência da solução,  $R_p$  simboliza a resistência à polarização e  $Q$  simboliza o elemento de fase constante. Este é o modelo mais simples no estudo da corrosão, onde a interface é metal/eletrólito (WOLYNEC, 2003 e BRETT, 1996).

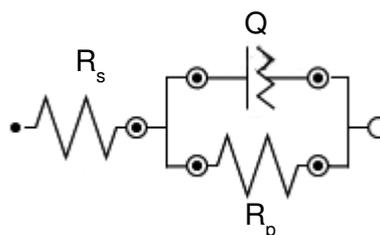


Figura 5.15 - Circuito elétrico equivalente [R(RQ)] das medições por EIE das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada, sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl, em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP

Na Tabela 5.13, são mostrados os valores de  $R_s$ ,  $R_p$  e  $Q$  para as condições jateada e lixada, ambas sem a presença de inibidor de corrosão.

Tabela 5.13 – Constantes do circuito elétrico equivalente das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % de NaCl

Ensaio	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$	N	$\chi^2$
Amostra jateada	8,12	231,41	$3,66 \cdot 10^{-3}$	0,723	$1,46 \cdot 10^{-2}$
Amostra lixada	7,34	209,56	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,855	$2,45 \cdot 10^{-2}$

Para as condições com inibidor de corrosão, o circuito elétrico proposto (Figura 5.16) baseou-se no trabalho de Souza (2013), que estudou a eficiência de um inibidor comercial (o mesmo utilizando neste presente trabalho) em condições similares às deste trabalho. Neste caso,  $R_1$  representa a resistência da solução,  $Q_1$  e  $R_2$  se refere à interface da película porosa metal/eletrólito e  $Q_2$  e  $R_3$  são relativos à interface compacta/metal.

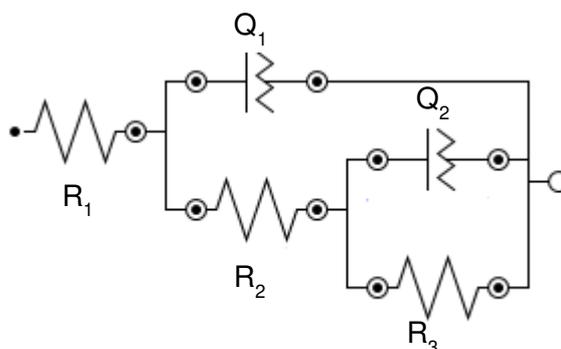


Figura 5.16 - Circuito elétrico equivalente [R([R(RQ)]Q)] das medições por EIE das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com inibidor comercial CRW9220 em água

deionziada com 3,5 % NaCl, em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP

Tabela 5.14 – Constantes do circuito elétrico equivalente das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionziada com 3,5 % NaCl

<b>Ensaio</b>	<b><math>R_1 / \Omega</math> <math>\text{cm}^2</math></b>	<b><math>R_2 / \Omega</math> <math>\text{cm}^2</math></b>	<b><math>Q_1 / \Omega^{-1}</math> <math>\text{cm}^2\text{s}^{-n}</math></b>	<b><math>n_1</math></b>	<b><math>R_3 / \Omega</math> <math>\text{cm}^2</math></b>	<b><math>Q_2 / \Omega^{-1}</math> <math>\text{cm}^2\text{s}^{-n}</math></b>	<b><math>n_2</math></b>	<b><math>\chi^2</math></b>
Amostra jateada	6,45	212	$1,1510^{-3}$	0,831	1601	$3,1010^{-3}$	0,747	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Amostra lixada	8,45	183	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,761	1223	$3,57 \cdot 10^{-3}$	0,791	$3,4 \cdot 10^{-2}$

O valor de convergência apresentou resultados na ordem de  $10^{-2}$ , condizentes com os apresentados por Souza (2013). Com base no resultado do qui-quadrado do atual trabalho é seguro afirmar que o circuito proposto está coerente com o sistema, tornando-o válido para interpretação dos resultados obtidos pela EIE.

Os diagramas ajustados de acordo com a Tabela 5.14 são mostrados na Figura 5.17 e na Figura 5.18. Observa-se na Figura 5.17e na Figura 5.18 que os dados de impedância da regressão (linha contínua) se ajustaram bem aos experimentais (pontilhado na forma de quadrados) na região de altas e médias frequências. No entanto, em baixas frequências houve uma pequena divergência.

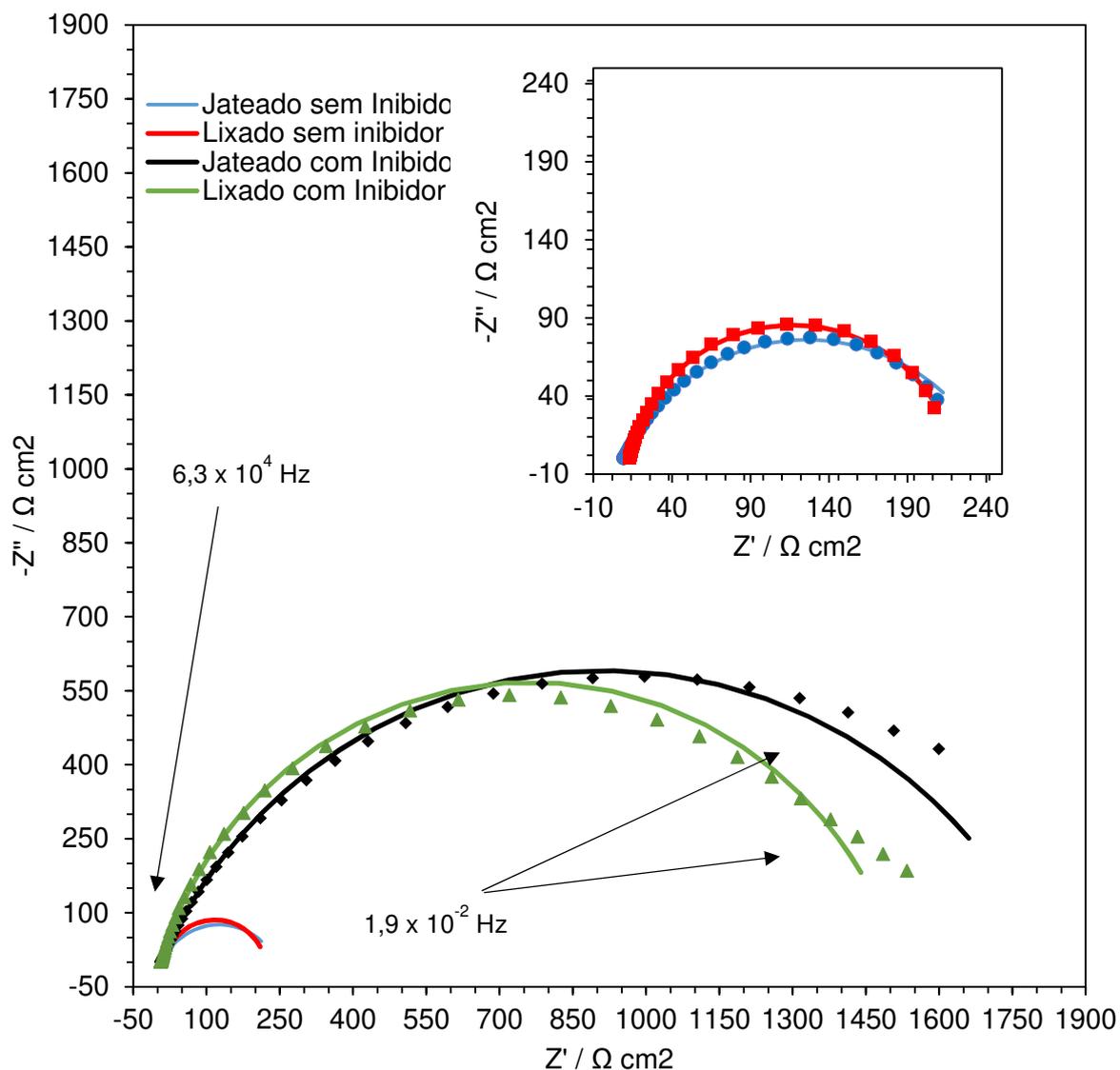


Figura 5.17 – Diagramas de Nyquist após ajuste das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$  em torno do OCP, em ensaio estático

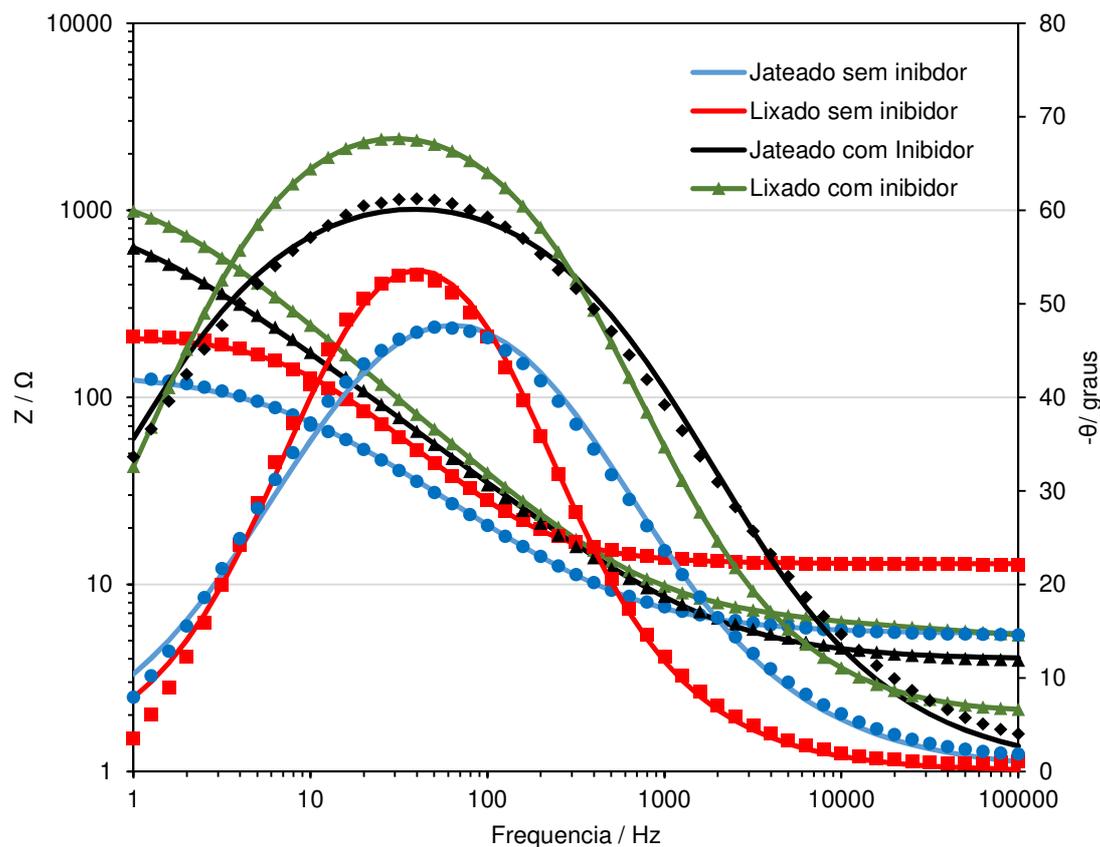


Figura 5.18 - Diagramas de Bode após ajuste das amostras de VMEC 134AP lixada e jateada com e sem inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP em ensaio estático

A Figura 5.19 mostra a superfície das amostras de VMEC 134AP jateada e lixada antes dos ensaios estáticos, obtidas por MEV, para efeitos de comparação com as amostras ensaiadas. A Figura 5.19a mostra a superfície jateada da amostra de VMEC 134AP em menor aumento, caracterizada crateras resultantes de impactos predominantemente normais à superfície da amostra. Já a Figura 5.19b mostra a superfície lixada com menor aumento, onde se notam os riscos direcionais característicos deste processo de lixamento. A Figura 5.19c e a Figura 5.19d mostram as mesmas superfícies em maior aumento.

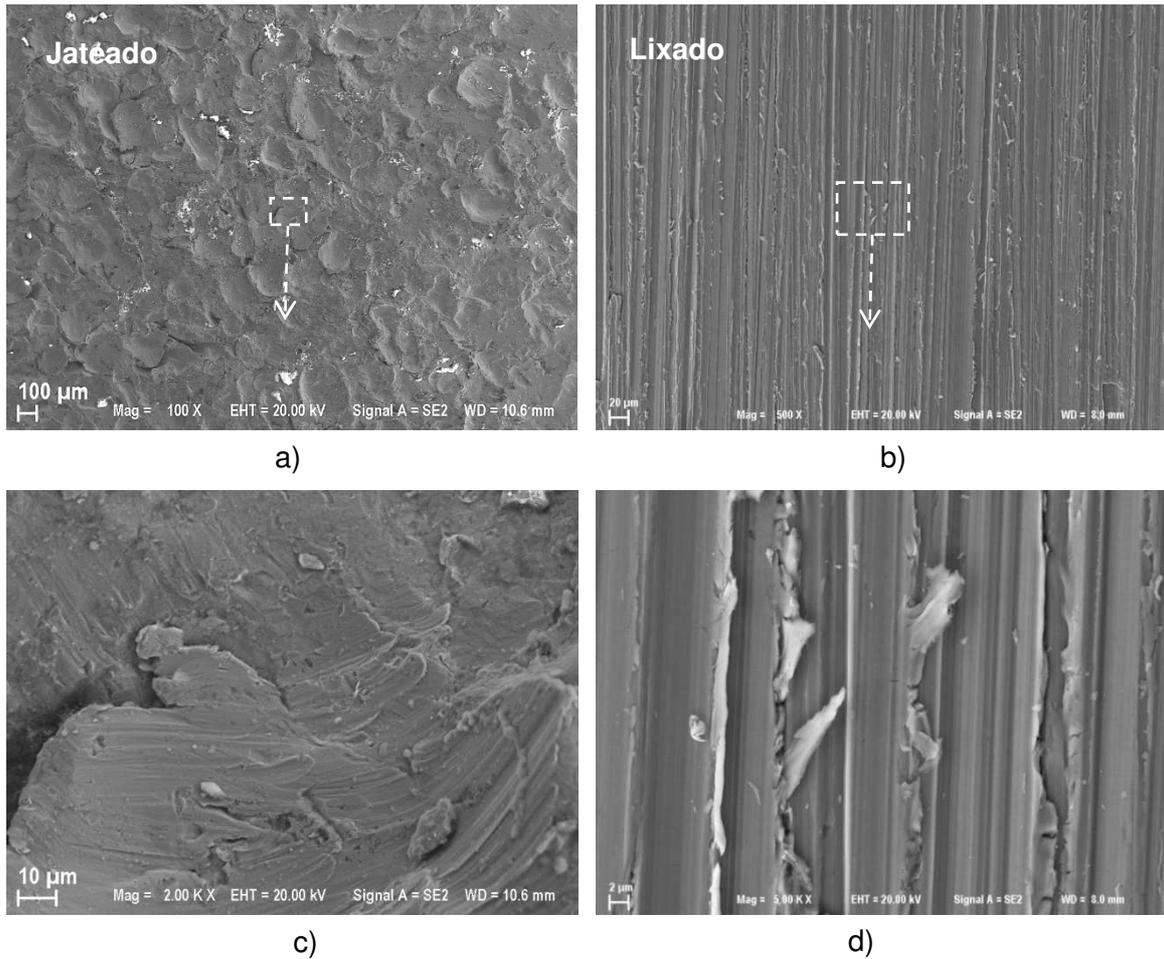


Figura 5.19 – MEV das amostras de VMEC 134AP antes dos ensaios para comparação, onde a) amostrada jateada com menor aumento, b) amostra jateada com maior aumento, c) amostra lixada com menor aumento e d) amostra lixada com maior aumento

A Figura 5.20, por sua vez, mostra a superfície das amostras lixada e jateada sem inibidor após os ensaios.

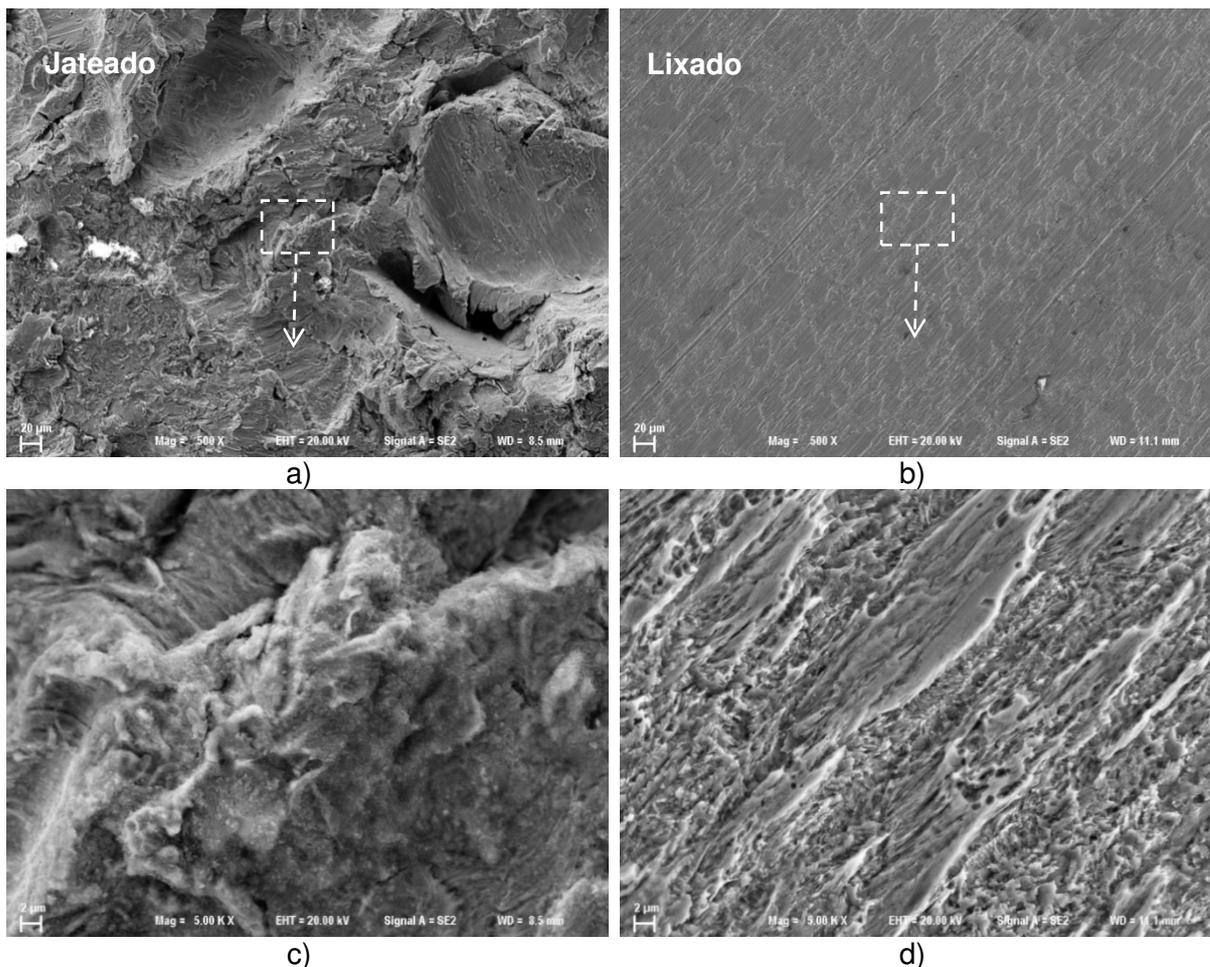


Figura 5.20 – MEV das amostras de VMEC 134AP após os ensaios de corrosão, onde a) amostra jateada, sem inibidor, em menor aumento, b) amostra lixada, sem inibidor, em menor aumento, c) amostra jateada sem inibidor em maior aumento e d) amostra lixada sem inibidor em maior aumento

A Figura 5.20a e a Figura 5.20c mostram a amostra jateada, sem inibidor de corrosão, em menor e maior aumento, respectivamente. A partir delas, é possível observar uma topografia acidentada, gerada devido à dissolução do metal. A mesma situação pode ser observada para a Figura 5.20b e Figura 5.20d, que mostram a amostra lixada, sem inibidor de corrosão.

A Figura 5.21 mostra as fotomicrografias das amostras jateada e lixada após o ensaio de corrosão, com a presença de inibidor.

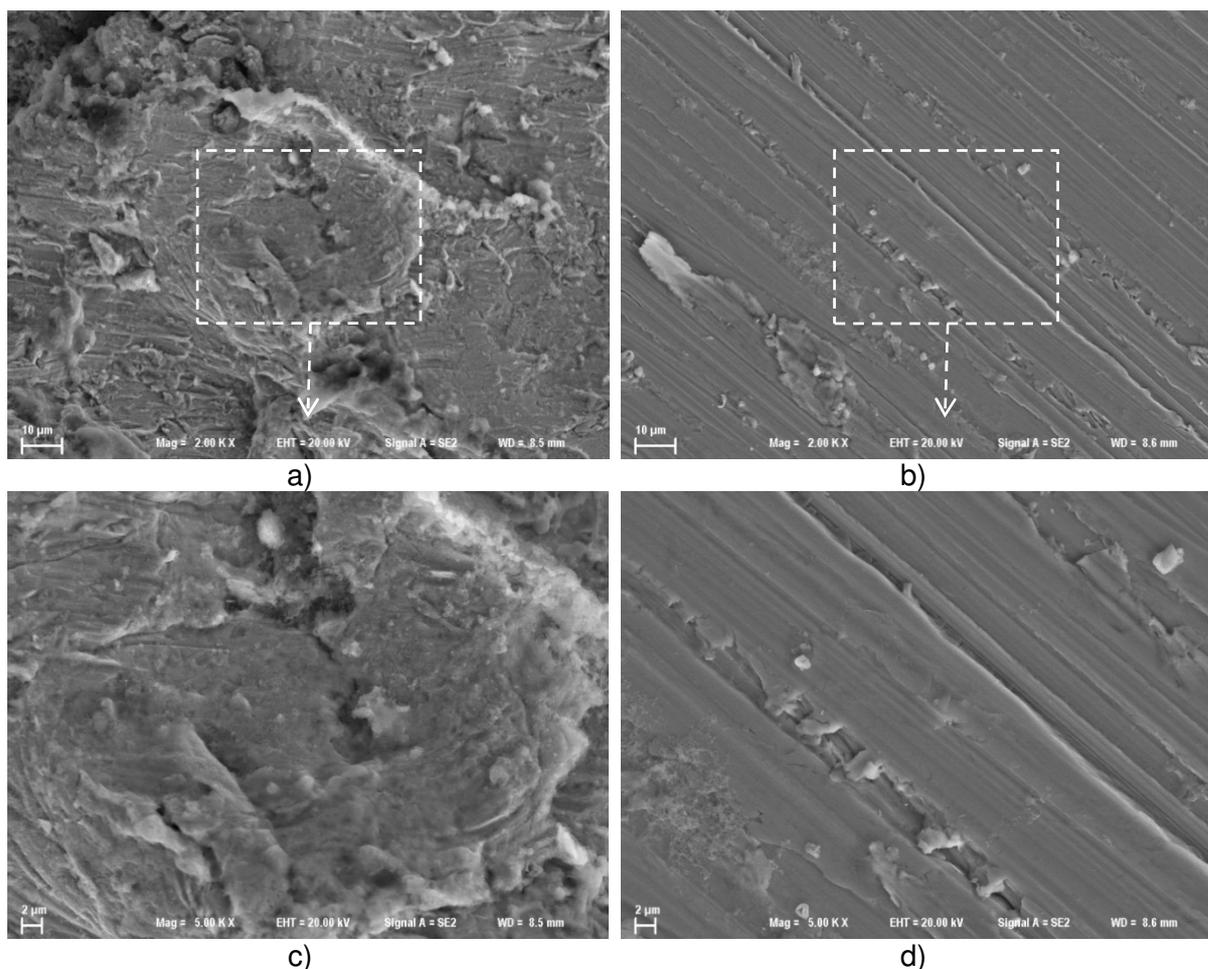


Figura 5.21 – MEV das amostras de VMEC 134AP após os ensaios de corrosão, onde a) amostra jateada com inibidor com menor aumento, b) amostra lixada com inibidor com menor aumento, c) amostra jateada com inibidor com maior aumento e d) amostra lixada com inibidor com maior aumento

A Figura 5.21a e a Figura 5.21c (amostra jateada com inibidor, em menor e maior aumento, respectivamente) mostram uma topografia mais preservada devido à atuação do filme de inibidor na forma de camadas, indicando que foram menos corroídas. O mesmo é observado na Figura 5.21b e na Figura 5.21d, onde ainda é possível observar que a atuação do inibidor preservou os riscos direcionais característicos do lixamento.

Este estudo mostrou que a determinação do parâmetro de Stern-Geary para o cálculo da taxa de corrosão não pode ser uma decisão arbitrária, mas deve seguir estudos feitos nas condições mais próximas da realidade, levando em conta, dentre outros, o acabamento superficial, a utilização de inibidor de corrosão e a natureza do eletrólito.

## 5.5 Ensaios hidrodinâmicos de erosão-corrosão

Os ensaios hidrodinâmicos de erosão-corrosão foram realizados de acordo com a metodologia exposta no Capítulo 4. A denominação de cada ensaio ao longo deste capítulo está sumarizada na Tabela 4.14 do capítulo 4.

É importante ressaltar que o ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e areia) foi realizado como uma continuação do ensaio anterior (ensaio 2, erosão-corrosão com inibidor e sem areia). Após o fim do tempo previsto para o ensaio 2, adicionou-se a areia, procedendo-se com a realização do ensaio 3 e aproveitando o fluido corrosivo que já se encontrava dentro do *flowloop*.

Todavia, para garantir que condições experimentais possivelmente diferentes não teriam influenciado os resultados, realizou-se uma repetição do ensaio 3, desta vez partindo do início, isto é, fluido corrosivo completamente novo (ensaio 4).

As condições experimentais apresentadas na Tabela 4.3 foram monitoradas durante todos os ensaios. A Figura 5.22 mostra o acompanhamento das condições experimentais de temperatura e teor de Oxigênio dissolvido na água para o ensaio de erosão-corrosão sem areia e sem inibidor de corrosão (ensaio 1). As mesmas condições foram mantidas para todos os outros ensaios.

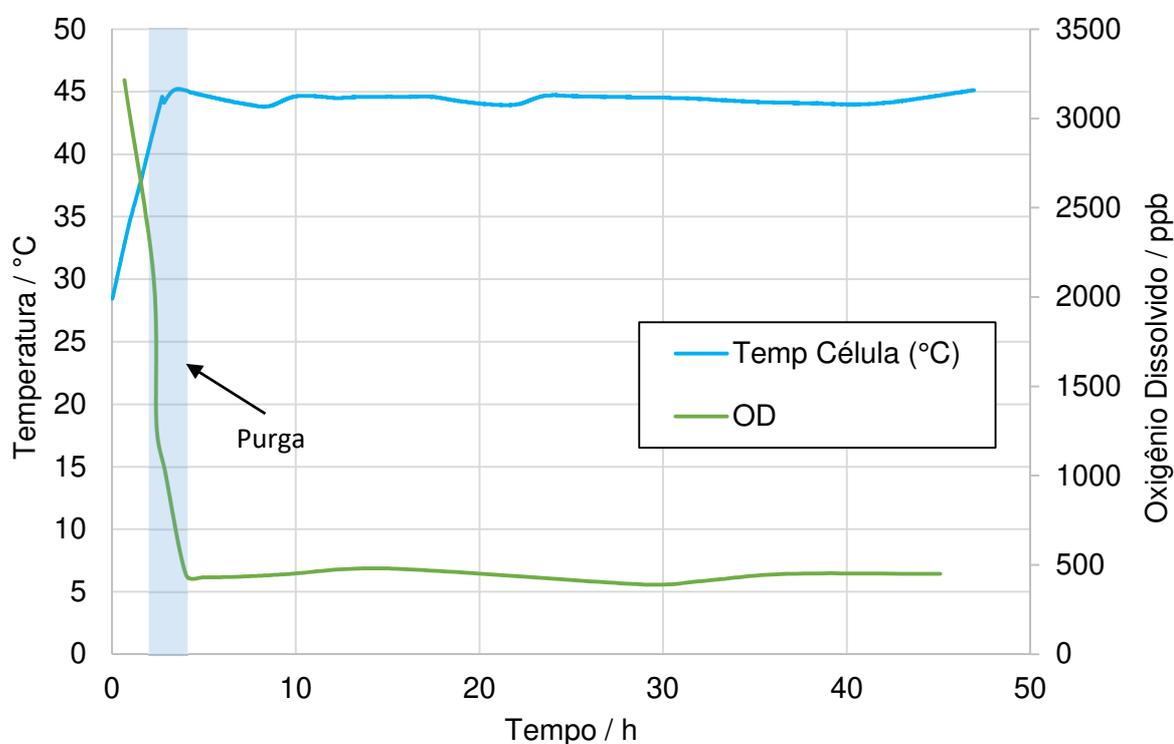


Figura 5.22 - Evolução da temperatura e do teor de O<sub>2</sub> dissolvido para o ensaio 1

A Figura 5.22 mostra que foi possível atingir o regime permanente de temperatura com pouco mais de duas horas de aquecimento, o que significa um ganho de uma hora e meia a duas horas em relação a ensaios anteriores realizados no LTAD (FRANCO, 2012). Isto se deve à implantação do sistema de isolamento térmico da tubulação descrito no Capítulo 3.

Em um estudo utilizando Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD, em inglês), Barbosa (2013) simulou o escoamento de areia em uma tubulação de quatro polegadas sob as mesmas condições utilizadas nos ensaios de erosão-corrosão deste trabalho, a saber: velocidade de escoamento de 3,2 m/s, escoamento horizontal, concentração de erosivo de  $40 \text{ g m}^{-3}$  e diâmetro médio das partículas erosivas de  $237,5 \text{ }\mu\text{m}$ . O programa utilizado para as simulações foi o ANSYS®.

A forma do escoamento simulado pode ser vista na Figura 5.23. Foram utilizados dois tipos de malha: uma malha grosseira com elementos com tamanho de uma polegada e uma malha fina com elementos com um quarto de polegada.



Figura 5.23 – Esquema do escoamento utilizado no CFD para simulação da distribuição de erosivo na tubulação (BARBOSA, 2013)

A Figura 5.24 mostra os resultados da simulação realizada no programa ANSYS utilizando a malha grosseira, enquanto que a Figura 5.24 mostra os resultados com a malha fina.

Os resultados da simulação mostraram que, para as condições testadas, o efeito da gravidade leva a uma maior concentração das partículas abrasivas na parte inferior da tubulação logo após a curva. Isto significa que se espera que o efeito da erosão na taxa de desgaste seja mais pronunciado na parte de baixo da tubulação.

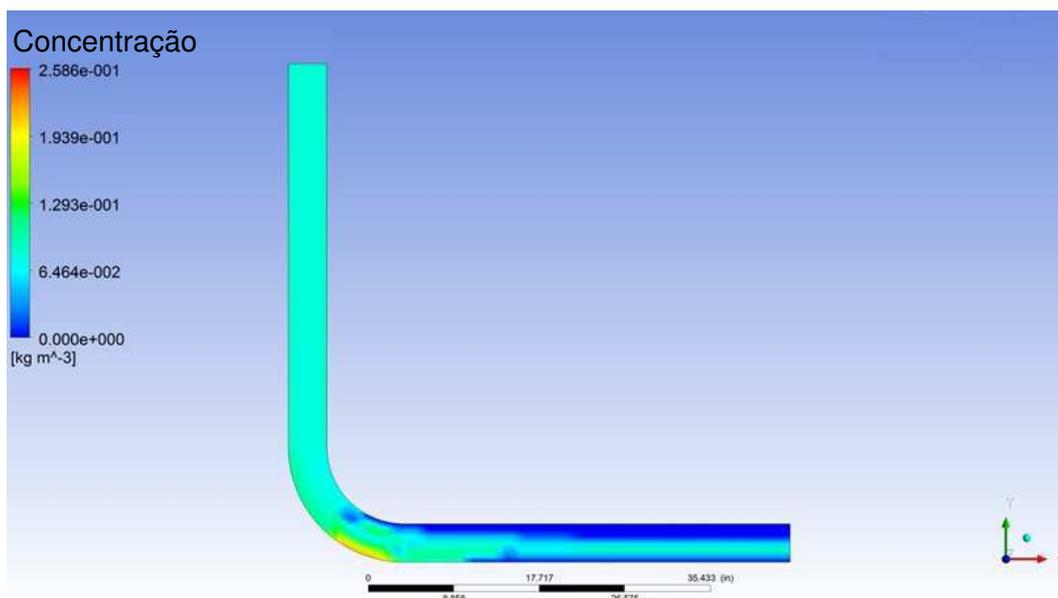


Figura 5.24 – Distribuição de partículas erosivas obtidas por CFD com malha grosseira em escoamento horizontal com velocidade de  $3,2 \text{ m s}^{-1}$ , concentração de  $40 \text{ g cm}^{-3}$  e diâmetro médio das partículas de  $237,5 \text{ }\mu\text{m}$

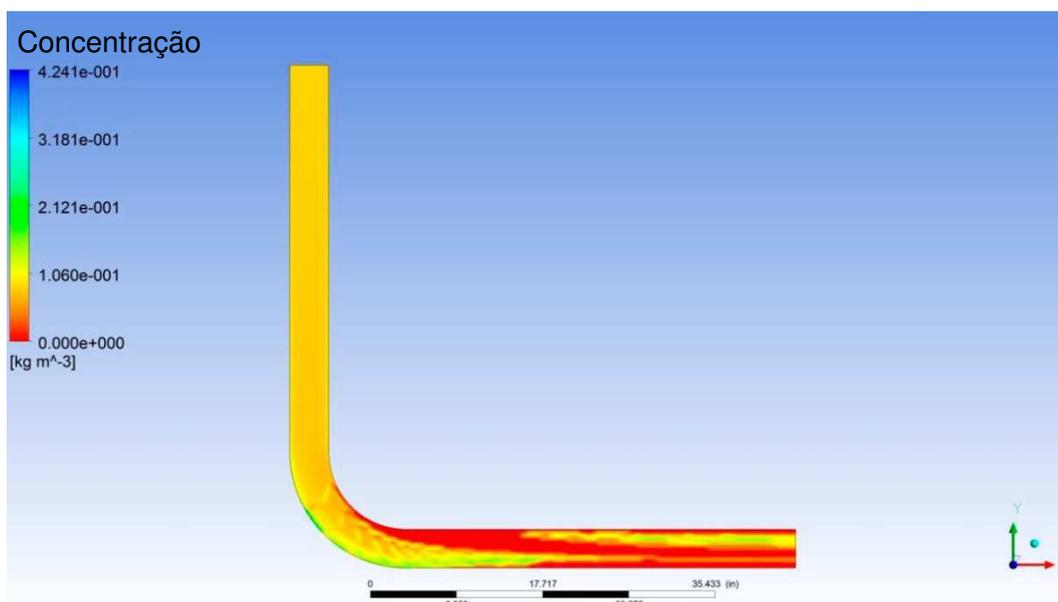


Figura 5.25 - Distribuição de partículas erosivas obtidas por CFD com malha fina em escoamento horizontal com velocidade de  $3,2 \text{ m s}^{-1}$ , concentração de  $40 \text{ g cm}^{-3}$  e diâmetro médio das partículas de  $237,5 \text{ }\mu\text{m}$

A Tabela 5.15 e a Tabela 5.16 trazem os resultados de absorvância e concentração de inibidor de corrosão no fluido para os ensaios 2 (erosão-corrosão com inibidor e sem areia), ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e areia) e ensaio 4 (erosão-corrosão com

inibidor e areia). O ensaio 1 não envolveu a utilização de inibidor de corrosão, portanto não foram feitas medidas neste caso.

Conforme descrito no capítulo 4, a primeira medição foi realizada com uma hora de ensaio, a segunda, com quatro horas de ensaio e a terceira, com 15 horas de ensaio.

Tabela 5.15 – Valores de absorvância obtidos durante os ensaios 2 (com inibidor e sem areia), 3 (com areia e inibidor) e 4 (com areia de inibidor) de erosão-corrosão, com média e desvio-padrão

<b>Medição</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Ensaio 3</b>	<b>Ensaio 4</b>
#1	0,228	0,215	0,238
#2	0,247	0,223	0,239
#3	0,218	0,227	0,24
Média	0,231	0,222	0,239
DP	0,015	0,006	0,001

Tabela 5.16 – Valores de concentração de inibidor obtidos durante os ensaios 2 (com inibidor e sem areia), 3 (com areia e inibidor) e 4 (com areia de inibidor) de erosão-corrosão, em ppm, com média e desvio-padrão

<b>Medição</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Ensaio 3</b>	<b>Ensaio 4</b>
#1	88,15	80,10	94,34
#2	99,91	85,05	94,96
#3	81,96	87,53	95,58
Média	90,01	84,23	94,96
DP	9,12	3,78	0,62

A partir da Tabela 5.16, é possível observar que a concentração de inibidor não variou significativamente ao longo dos ensaios, garantindo que esta condição experimental foi sempre a mesma.

A Tabela 5.17 mostra os valores de absorvância e concentração de inibidor medido após os ensaios de erosão-corrosão como última etapa do procedimento de limpeza do circuito de teste. Conforme metodologia do LTAD, o LOOP1 foi considerado como “limpo” quando a concentração de inibidor encontrada estava abaixo de 3 ppm. A relação entre absorvância e concentração de inibidor foi obtida pela equação 5.1, conforme disposto no capítulo 4.

$$C = 619,12 \cdot ABS - 53,009$$

(5.1)

O monitoramento da concentração residual de inibidor após um ensaio de erosão-corrosão é de suma importância para garantir que não houve contaminação entre um ensaio e outro, o que poderia resultar numa concentração maior de inibidor do que aquela definida na metodologia.

Tabela 5.17 – Concentração de inibidor após a limpeza do *flowloop* realizada após o encerramento dos ensaios de erosão-corrosão

Parâmetro	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Absorbância	0,090	0,089	0,087
Concentração / ppm	2,7	2,1	0,9

#### 5.5.1 Taxas de desgaste dos ensaios de erosão-corrosão pela técnica CPM e avaliação da interação entre areia e inibidor

A Tabela 5.18 apresenta os resultados da medição da massa dos cupons antes da realização do ensaio 1 (erosão-corrosão sem areia e sem inibidor). A medição da massa foi realizada três vezes para cada amostra e são apresentadas a média e a incerteza de medição (95 %) associada à massa.

Tabela 5.18. Massa dos cupons antes do ensaio 1 (erosão-corrosão sem inibidor e sem areia), em gramas, com média e incerteza de medição

Medição	C1	C2	C3	C4
Indicação 1	44,0324	43,6877	44,1433	44,3043
Indicação 2	44,0307	43,688	44,1433	44,3043
Indicação 3	44,0306	43,6889	44,144	44,302
<b>Média</b>	44,0312	43,6882	44,1435	44,3035
<b>U<sub>95</sub> %</b>	0,0010	0,0006	0,0004	0,0013

A Tabela 5.19 apresenta os resultados da medição de massa após o ensaio de 53 horas.

Tabela 5.19 – Massa dos cupons após o ensaio 1 (erosão-corrosão sem inibidor e sem areia), em gramas, com média e incerteza de medição

Medição	C1	C2	C3	C4
Indicação 1	43,9327	43,5961	44,0571	44,2165
Indicação 2	43,9304	43,5946	44,0551	44,2181
Indicação 3	43,931	43,597	44,058	44,2144
<b>Média</b>	43,9314	43,5959	44,0567	44,2163
<b>U<sub>95</sub> %</b>	0,0012	0,0012	0,0015	0,0019

A perda de massa (PM) foi calculada subtraindo os valores médios de massa da Tabela 5.18 de seus correspondentes na Tabela 5.19. A taxa de desgaste foi calculada utilizando a equação 4.1 e apresentada na Tabela 5.20, utilizando  $A = 6,4945 \text{ cm}^2$  (área que sofreu corrosão);  $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$  (densidade média do aço),  $t_1 = 0$  e  $t_2 = 53$  horas e  $K = 8,76 \times 10^4$ .

A média e a incerteza de medição entre os cupons 1 e 2 (parte superior da tubulação) e 3 e 4 (parte inferior) foram agrupadas e apresentadas como um único resultado a fim de investigar o efeito da concentração de erosivo ao longo da seção transversal do duto (isto é, entre a parte superior e a parte inferior)

Tabela 5.20 – Taxa de desgaste para o ensaio 1(erosão-corrosão sem inibidor e sem areia), com média e incerteza expandida

<b>Valores medidos</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
PM [mg]	99,86	92,26	86,76	87,20
TC [mm/ano]	3,80	3,51	3,30	3,32
Media [mm/ano]	3,66		3,31	
<b>U<sub>95</sub> %</b> [mm/ano]	0,394		0,022	

A Tabela 5.21, a Tabela 5.22 e a Tabela 5.23 mostram os resultados para os ensaios 2, 3 e 4, respectivamente. São mostrados os valores de perda de massa e taxa de desgaste, assim como média e incerteza associada à TD de cada ensaio(agrupando cupons da parte superior com os da parte inferior).

Tabela 5.21 – Taxa de desgaste para o ensaio 2(erosão-corrosão com inibidor e sem areia), com média e incerteza expandida

<b>Valores medidos</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
PM [mg]	11,90	11,83	12,36	12,03
TC [mm/ano]	0,42	0,42	0,44	0,43
Media [mm/ano]	0,42		0,43	
<b>U<sub>95</sub> %</b> [mm/ano]	0,003		0,017	

Tabela 5.22 – Taxa de desgaste para o ensaio 3(erosão-corrosão com inibidor e com areia), com média e incerteza expandida

<b>Valores medidos</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
PM [mg]	8,76	9,29	20,53	19,96
TC [mm/ano]	0,41	0,44	0,97	0,95
Media [mm/ano]	0,43		0,96	
<b>U<sub>95</sub> %</b> [mm/ano]	0,035		0,036	

Tabela 5.23 – Taxa de desgaste para o ensaio 4(erosão-corrosão com inibidor e com areia), com média e incerteza expandida

Valores medidos	C1	C2	C3	C4
PM [mg]	8,23	8,50	19,83	19,33
TC [mm/ano]	0,39	0,40	0,94	0,92
Media [mm/ano]	0,39		0,93	
IM [mm/ano]	0,017		0,032	

A Figura 5.26 mostra a comparação entre as taxas de desgaste para os ensaios 1, 2, 3 e 4, com média e incerteza expandida na barra de erros.

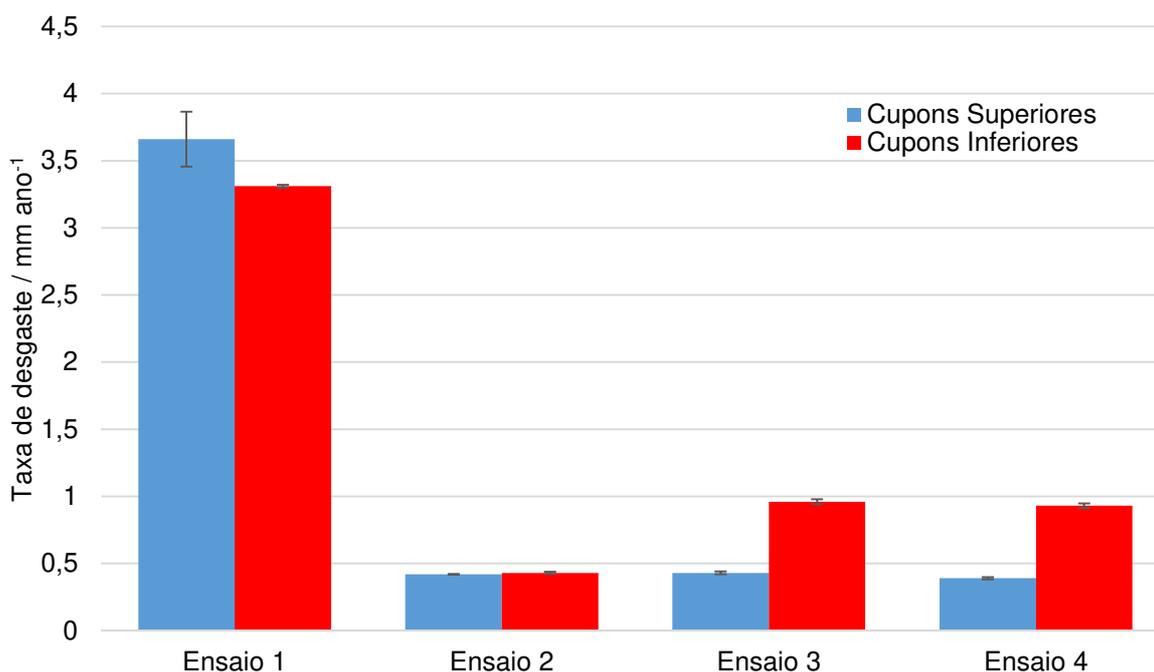


Figura 5.26 – Comparação entre as taxas de desgaste obtidas pela técnica CPM para os ensaios de erosão-corrosão de número 1 (sem inibidor e sem areia), 2 (com inibidor e sem areia), 3 (com areia e inibidor) e 4 (com areia de inibidor)

A primeira observação importante que pode ser feita a partir destes dados é que a taxa de desgaste medida do ensaio 1 (erosão-corrosão sem inibidor e sem areia) foi muito menor que a obtida pelo ensaio de validação (Tabela 5.5), apesar das condições experimentais serem as mesmas. No ensaio de validação, obteve-se uma TD média de 6,23 mm por ano para os cupons da parte superior e 5,94 mm por ano para os cupons da parte inferior, enquanto que, para o ensaio 1 obtiveram-se - taxas de 3,66 e 3,31 mm por ano para os cupons da parte superior e da parte inferior, respectivamente.

Isto se deve à instalação do desvio (*by-pass*) na tubulação, conforme descrito no Capítulo 3. Com a utilização do *by-pass*, tornou-se possível expor os corpos de prova à erosão-corrosão apenas quando todas as condições experimentais já haviam sido alcançadas (temperatura e teor de Oxigênio dissolvido, principalmente). Durante o

transitório inicial, tinha-se um teor de Oxigênio dissolvido muito elevado (cerca de 5ppm), o que resulta em elevadas taxas de corrosão.

A segunda observação pertinente pode ser retirada das taxas de desgaste da Figura 5.26 é que as taxas de desgaste dos ensaios 2, 3 e 4 foram bem menores do que as do ensaio 1. Isto se deve à atuação do inibidor de corrosão. Comparando os resultados do ensaio 1, que não utilizou inibidor de corrosão, com os resultados dos outros ensaios, é possível calcular a eficiência do inibidor de corrosão.

A Tabela 5.24 mostra os valores de eficiência encontrados para os três ensaios, utilizando a equação 2.11 e a metodologia mostrada no Capítulo 4.

Tabela 5.24 – Eficiência do inibidor de corrosão para os ensaios 2 (erosão-corrosão com inibidor e sem areia), ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e com areia) e ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e com areia), em %

Cupons	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Superiores	-	88,5	88,3	89,3
Inferiores	-	87,0	71,0	71,9

Os valores encontrados para a eficiência do inibidor de aproximadamente 90% são condizentes com o esperado, sejam com resultados de ensaios realizados no passado neste laboratório (SOUZA, 2013), sejam com resultados reportados na literatura (ROBERGE, 2007; XU *et al.* 2011) ou informações do fabricante do produto.

Valores mais baixos de eficiência (71%) foram encontrados para os cupons inferiores nos ensaios 3 e 4 (com a presença de areia). Neste caso, a diminuição da eficiência do inibidor no tribossistema é um reflexo do desgaste mais severo causado pela erosão por partículas sólidas na parte inferior do duto, que provavelmente remove as camadas de óxidos e o inibidor de corrosão que está preso à superfície.

A terceira observação que pode ser feita a partir dos dados obtidos é que a presença do agente erosivo (ensaios 3 e 4) não influenciou o resultado quando comparado com a condição sem areia (ensaio 2) para os cupons da parte superior (em azul). Todas as taxas de desgaste apresentaram um valor de, em média, 0,41 mm por ano. Todavia, uma diferença foi observada para os cupons da parte de baixo (em vermelho). Para o ensaio 2, a taxa de desgaste foi de 0,43 mm por ano, enquanto que, para os ensaios 3 e 4 a taxa de desgaste foi de 0,96 e 0,93 mm por ano, respectivamente.

Primeiramente, é possível notar que os resultados dos ensaios 3 e 4 foram muito similares, o que indica que o fato do ensaio 3 ter começado logo após o fim do ensaio 2, aproveitando o fluido corrosivo (com inibidor) que já estava no LOOP1 não comprometeu as condições experimentais do início do ensaio. Esta é uma observação importante, pois

permite uma significativa economia de recursos para realização de testes sucessivos no circuito de testes LOOP1.

Considerando a diferença entre a taxa de desgaste dos cupons inferiores entre o ensaio 2 e os ensaios 3 e 4, é possível afirmar que isto aconteceu devido à maior concentração de agente erosivo na parte inferior. O agente erosivo interage com as camadas de óxidos oriundas da corrosão, chocando-se, removendo-as e deixando o metal exposto para reiniciar a corrosão. Neste processo, o agente erosivo remove também o inibidor aderido à superfície.

É importante ressaltar que este resultado é condizente com a análise em CFD realizada por Barbosa (2016) e descrita no item 5.5 deste trabalho. Uma vez que a concentração de areia é maior na parte de baixo da tubulação para as condições de escoamento utilizadas, seu efeito sobre a taxa de desgaste será mais pronunciado conforme foi verificado.

Assim, pode-se afirmar, que, no presente caso, a interação das partículas abrasivas com a camada passiva mais que dobrou a taxa de corrosão em relação à observada na parte superior.

Para as condições experimentais deste trabalho (velocidade de  $3,2 \text{ m s}^{-1}$ , fluxo horizontal, escoamento laminar e fluido com 3,5 % NaCl), não se encontrou evidências de que o inibidor de corrosão interaja diretamente com o agente erosivo, fato que indicaria que a eficiência da substância é minimizada pela presença da areia. Esta afirmação se sustenta no fato de que a concentração de inibidor não sofre alterações significativas ao longo do ensaio, conforme mostrado na Tabela 5.16. De acordo com a forma de operação do LOOP1, o agente erosivo não é recirculado após uma volta completa no circuito, ficando retido no coletor de areia mostrado no Capítulo 3. Caso o inibidor de corrosão interagisse com a areia nestas condições, sua concentração deveria apresentar valores cada vez mais baixos ao longo do ensaio, o que não foi verificado.

Concluiu-se disso, que a oferta de inibidor de corrosão no fluido não é alterada, seja pelo escoamento ou pela presença do erosivo, sendo constante, tanto para os cupons da parte superior, quanto para os da parte inferior.

Outro fato que sustenta esta afirmação é que a taxa de desgaste dos cupons da parte superior não aumentou devido à presença de areia, como mostrado na Figura 5.26, indicando que a eficiência do inibidor presente na água não foi comprometida.

Pode-se dizer, todavia, que a eficiência global da substância no sistema tribocorrosivo é menor na parte inferior do duto devido à interação da erosão e da corrosão.

Vedapuriet *al.* (2000), estudando a corrosão em escoamento multifásico (tipo spray) a pressões parciais de  $\text{CO}_2$  de 0,46 a 0,79 MPa e temperaturas de 40 a 60 °C, observou

que a atuação do inibidor de corrosão foi homogênea tanto para os cupons da parte superior como para os da parte inferior de uma tubulação de quatro polegadas.

Neville e Wang (2009) observaram que a atuação de um inibidor comercial não foi alterada pela presença de pequenas quantidades de areia num teste de erosão-corrosão por impingimento com velocidades de  $20 \text{ ms}^{-1}$  e ângulo de ataque de  $90^\circ$ . Neste trabalho de Neville e Wang, foram utilizadas técnicas eletroquímicas (OCP, RPL e EIE) para avaliação da eficiência do inibidor e a técnica de perda de massa para obtenção de taxas de desgaste. Para concentrações de 100 ppm de areia, a eficiência do inibidor não foi comprometida, mas, para condições severas de erosão-corrosão (concentração de areia de 500 ppm), a eficiência do inibidor no aço carbono caiu para 50%. Segundo os autores, a eficiência foi comprometida devido à alta taxa de remoção de material da superfície pelo erosivo.

Em outro estudo, Neville e Wang (2008) também concluíram que a eficiência de inibidores não é alterada pela presença da areia numa solução aquosa saturada com  $\text{CO}_2$  e 1,8% de NaCl. Neste caso, eles utilizaram um eletrodo de cilindro rotatório para testar amostras de aço-carbono em solução salina sob condições de erosão-corrosão.

O aumento da taxa de desgaste pela presença simultânea de agente corrosivo e de agente erosivo, chamado de efeito sinérgico, é bem discutido na literatura, como pode ser visto nos trabalhos de Malika *et al.* (2006), Islam e Fahrat (2012) e Neville e Wang (2009).

No caso do presente trabalho de tese de doutorado e das condições experimentais escolhidas, o efeito sinérgico foi observado na parte de baixo da tubulação, devido à maior concentração de erosivo já prevista pela análise por CFD e comprovado pela comparação das taxas de desgastes neste trabalho.

#### 4.5.2 Desempenho da célula eletroquímica para sistemas hidrodinâmicos na determinação de taxa de desgaste nos ensaios de erosão-corrosão

Os valores de OCP do aço VMEC 134AP medidos pela célula eletroquímica desenvolvida para sistemas hidrodinâmicos durante os ensaios dinâmicos de erosão-corrosão são mostrados na Figura 5.27. O ensaio 1 foi o ensaio de corrosão pura, enquanto que o ensaio 2 foi o ensaio de erosão-corrosão sem adição de inibidor. Por sua vez, o ensaio 3 foi o ensaio de erosão-corrosão com adição de inibidor, assim como o ensaio 4.

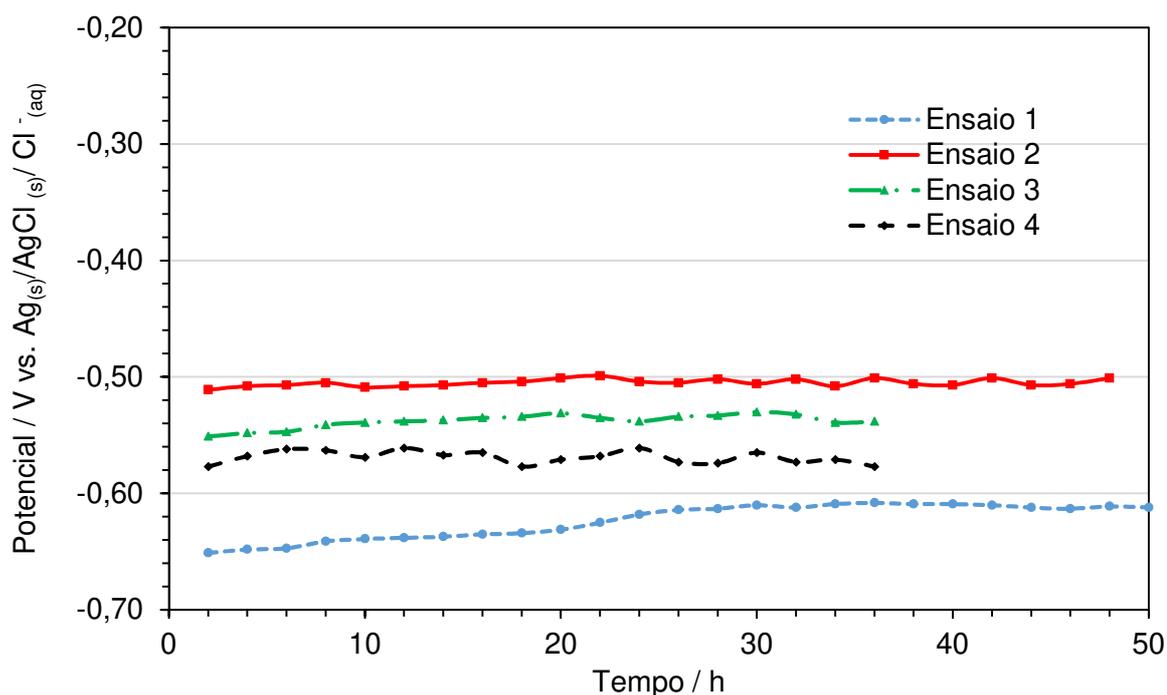


Figura 5.27 – Valores de OCP medidos para o aço VMEC 134 em solução com 3,5 % de NaCl sob condição de fluxo (velocidade de  $3,2 \text{ m s}^{-1}$ ) para os ensaios 1, 2, 3 e 4 (célula na parte superior da tubulação)

A Figura 5.27 permite observar que os valores de OCP obtidos pela nova célula eletroquímica para o ensaio 1 são compatíveis com o esperado para o aço-carbono em meio aquoso com 3,5% de NaCl. Segundo Gentil (2013) e Roberge (2007), encontram-se valores entre -0,62 e -0,70 V para o aço carbono. Neste ensaio, encontrou-se -0,65 V com 1 hora de ensaio e -0,63 V estabilizado após 20 horas de ensaio.

É importante ressaltar que, em ensaios anteriores no LTAD, utilizando a primeira versão da célula eletroquímica, os valores encontrados eram diferentes e bem distantes do esperado para o aço carbono neste tipo de sistema triboquímico (FRANCO, 2012). Atribui-se este fato à não utilização de um eletrodo de referência propriamente dito, mas o emprego de um pseudoeletrodo de referência de Inconel.

A adição de inibidor de corrosão (ensaio 2) deslocou o OCP para valores mais positivos, em torno de -0,51 V, que se estabilizou após uma hora de ensaio. A diminuição foi de 110 mV para potenciais mais positivos. Isto acontece devido à formação de um filme de inibidor sobre a superfície do aço carbono, o qual impede a dissolução do metal. O valor não sofreu alterações ao longo do ensaio, indicando que a concentração de inibidor no fluido não sofreu alterações devido ao escoamento ou a presença de areia. Isto já havia sido mensurado pela análise direta da concentração de inibidor no fluido, mostrado na

Tabela 5.16. Nesta tabela, é mostrado que a concentração de inibidor no fluido começou em valores próximos a 90 ppm permaneceu assim por todo o ensaio.

Para os ensaios 3 e 4 (adição de inibidor de corrosão e presença de areia), o valor do OCP encontrado ficou entre -0,55 e -0,57 V ao longo de 35 horas de ensaio, indicando que o inibidor foi eficiente na proteção à corrosão, mesmo na presença de um agente abrasivo (areia) que poderia ter influenciado negativamente neste resultado.

Valores semelhantes de deslocamento do OCP também foram encontrados por Souza (2013) em um sistema estático. Analisando a corrosão de um aço carbono em uma célula de corrosão, o valor do OCP obtido sem adição de inibidor foi de -0,70 V e, com adição de 100 ppm, de -0,61 V. Neste caso, a adição da substância inibitória deslocou o OCP em torno de 100 mV para potenciais mais positivos.

Outra observação importante é o deslocamento do potencial de OCP devido à adição de areia nos ensaios 3 e 4. Uma vez que o erosivo intensifica a remoção da camada de óxido, o metal fica mais facilmente exposto ao fluido corrosivo. Isso se reflete em um deslocamento do OCP para valores mais negativos, isto é, de -0,51 V para -0,56 V.

Silva (2007), estudando a erosão-corrosão do aço 8550 beneficiado, realizou ensaios de impingimento com ângulos de ataque de 30° e 90° graus e velocidade do fluido de 15 m s<sup>-1</sup>. Ao monitorar o OCP, o autor concluiu que, para condições severas de erosão-corrosão (ângulo de ataque 90°), a adição de areia no jato desloca o potencial no sentido mais eletronegativo (de -0,40 V para -0,45 V) como consequência de um provável efeito galvânico ou do efeito de mudança de topografia.

Os valores da resistência à polarização  $R_p$  dos ensaios 4, 5 e 6 (erosão-corrosão com inibidor e com areia) são mostrados na Tabela 5.25. São apresentados cinco valores obtidos ao longo do ensaio, de acordo com a rotina do programa NOVA. A primeira medição foi realizada duas horas após o início do ensaio (após a estabilização do OCP) e as medições seguintes foram realizadas com um intervalo de três horas, de acordo com a rotina de medições eletroquímicas descrita no Capítulo 4.

Não foram apresentados valores para o ensaio 1, pois a célula eletroquímica para sistemas hidrodinâmicos ainda estava sendo projetada na época de sua realização. Também não são apresentados os resultados para os ensaios 2 e 3, pois a célula eletroquímica construída estava em fase de testes e apresentou vazamentos em sua vedação que comprometeram os resultados das técnicas RPL e EIE.

Optou-se, portanto, por testar a célula eletroquímica em condições iguais, isto é, ensaio de erosão-corrosão com adição de inibidor e areia, concomitantemente. Estas condições foram reproduzidas nos ensaios 4, 5 e 6, variando-se, porém, a posição da célula eletroquímica ao longo da tubulação, conforme mostrado no Capítulo 3 (parte superior, parte inferior e parte lateral da tubulação).

Tabela 5.25–Valores de  $R_p$  em  $\Omega.cm^2$  para o aço VMEC 134Ap nos ensaios 4, 5 e 6 com variação da posição da célula eletroquímica em relação à tubulação

	<b>Posição Superior (0°)</b>	<b>Posição Lateral (90°)</b>	<b>Posição Inferior (180°)</b>
M1	2671,7	2862,5	2226,4
M2	2608,1	2805,3	2162,8
M3	2748,0	2951,6	1972,0
M4	2900,7	2728,9	2067,4
M5	3263,3	3530,5	2334,6
<b>Média</b>	<b>2838,4</b>	<b>2975,8</b>	<b>2152,6</b>
DP	261,4	320,6	140,1

Calculou-se também a taxa de desgaste utilizando a equação 2.8, mostrada no Capítulo 2. Os resultados para os três ensaios são mostrados na Tabela 5.26.

Tabela 5.26– Valores da taxa de desgaste em  $mm\text{ano}^{-1}$  para os ensaios 4, 5 e 6 calculados pela técnica RPL

	<b>Posição Superior (0°)</b>	<b>Posição Lateral (90°)</b>	<b>Posição Inferior (180°)</b>
M1	0,65	0,61	0,78
M2	0,67	0,62	0,81
M3	0,63	0,59	0,88
M4	0,60	0,64	0,84
M5	0,53	0,49	0,75
<b>Média</b>	<b>0,62</b>	<b>0,59</b>	<b>0,81</b>
DP	0,05	0,06	0,05

As taxas de corrosão encontradas pela técnica RPL são similares às aquelas encontradas pela técnica CPM, mostradas na Tabela 5.23. A taxa de corrosão da parte superior da tubulação apresentou valores menores do que os da parte inferior da tubulação:  $0,62 \pm 0,05$  mm/ano e  $0,81 \pm 0,05$  mm/ano, respectivamente. Isto condiz com os resultados dos cupons da parte superior (0,39 mm/ano) e da parte inferior (0,96 mm/ano) para o ensaio 4. Atribuiu-se esse aumento à maior concentração de agente erosivo na parte inferior do duto, conforme já foi discutido.

Não se observou diferença significativa entre a taxa de corrosão entre a condição da célula eletroquímica posicionada na parte lateral da tubulação e na parte superior, indicando que o efeito sinérgico do erosivo só é significativo para a parte inferior.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi aplicada com a célula eletroquímica construída para sistemas hidrodinâmicos nos mesmos ensaios de determinação do OCP e da técnica RPL. Ao redor da célula, foi instalada uma gaiola de Faraday para minimizar interferências eletromagnéticas.

A Figura 5.28 mostra o diagrama de Nyquist para os três ensaios, enquanto que a Figura 5.29 mostra o diagrama de Bode com módulo e fase.

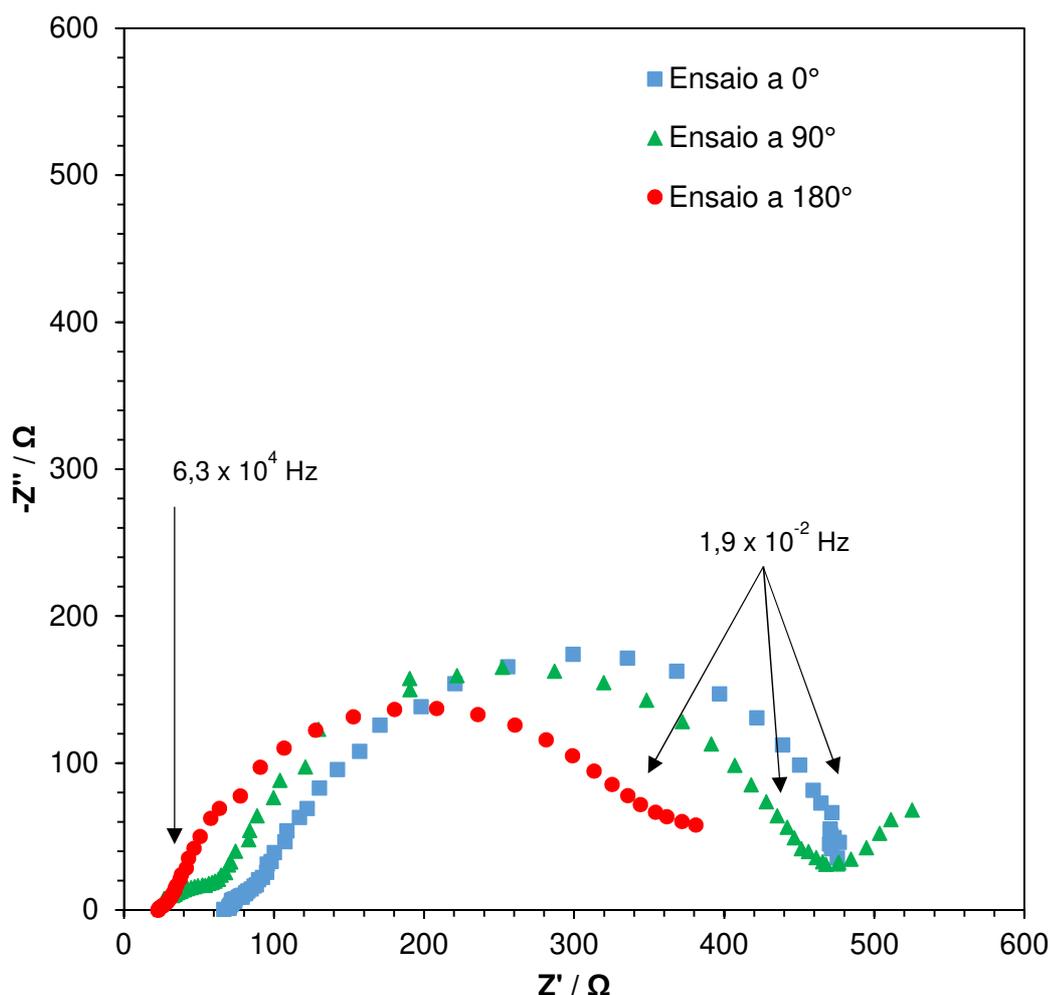


Figura 5.28– Diagrama de Nyquist das amostras de VMEC 134AP nos ensaios 4, 5 e 6 com adição de inibidor comercial CRW9220 em água com 3,5 % NaCl em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP em ensaio hidrodinâmico com variação da posição da célula eletroquímica

A partir do diagrama de Nyquist (Figura 5.28), é possível observar que o ensaio a 180° apresentou o menor valor de  $R_p$ , o que é condizente com os valores obtidos pela técnica RPL (Tabela 5.26).

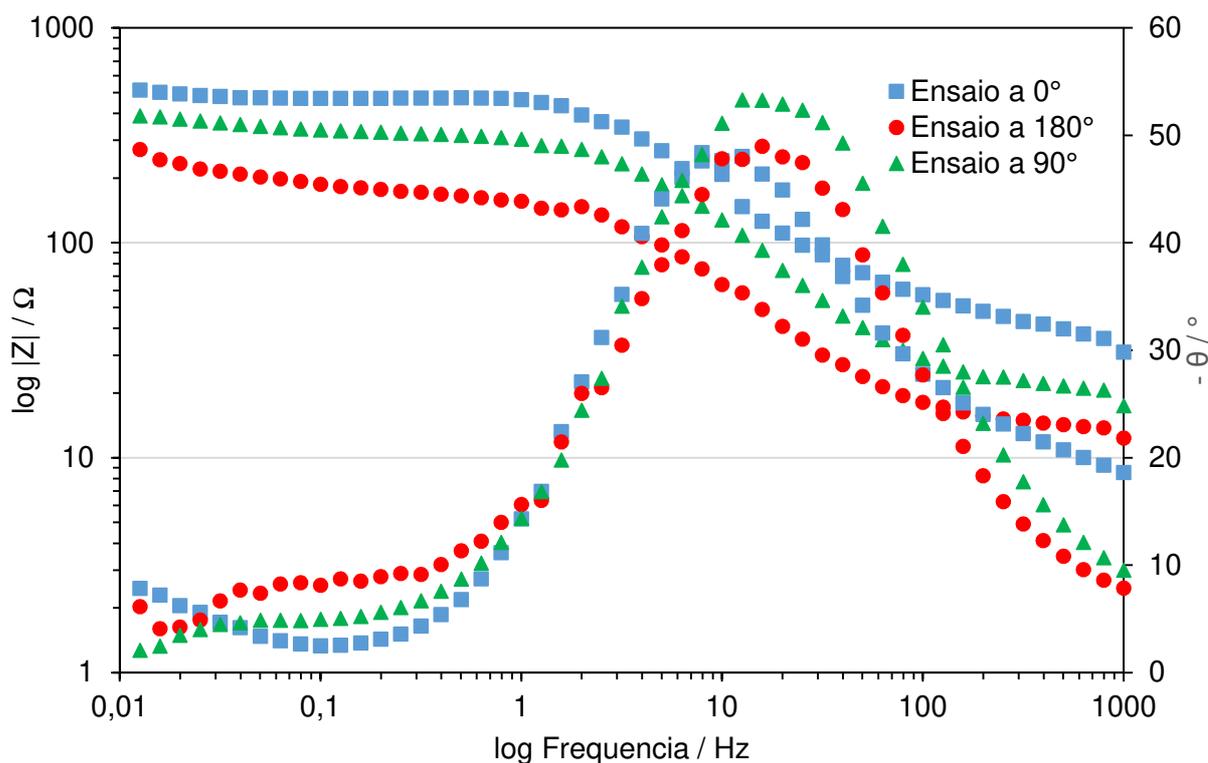


Figura 5.29 – Diagrama de Bode com módulo e fase das amostras de VMEC 134AP nos ensaios 4, 5 e 6, com adição de inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % NaCl, em intervalo de frequência de 1 mHz a 1 MHz, com perturbação de  $\pm 10$  mV em torno do OCP, em ensaio hidrodinâmico, em função da posição da célula eletroquímica

A Tabela 5.27 mostra os valores obtidos para a resistência à polarização do aço VMEC nas condições estudadas pela técnica de EIE.

Tabela 5.27 - Valores de resistência  $R_s$  e  $R_p$  das amostras de VMEC 134AP nos ensaios 4, 5 e 6 com adição de inibidor comercial CRW9220 em água deionizada com 3,5 % em ensaio hidrodinâmico com variação da posição da célula eletroquímica pela técnica EIE

Condição	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
Ensaio a 0°	174,11	3117,04
Ensaio a 90°	136,74	2867,72
Ensaio a 180°	143,74	1469,80

A partir da Tabela 5.27, é possível observar que a resistência à polarização do ensaio a 180° (célula na posição inferior da tubulação) foi quase 50% menor que o  $R_p$  encontrado no ensaio a 0° (célula na posição superior da tubulação). Isto é condizendo com os resultados da técnica CPM, nos quais os cupons da parte inferior apresentaram

uma taxa de desgaste duas vezes maior que os cupons da parte superior (0,93 e 0,39 mm ano<sup>-1</sup>, respectivamente).

A diferença entre a  $R_p$  obtida pela técnica de EIE dos ensaios a 0° (célula na posição superior) e 90° (célula na posição lateral) não foi significativa, indicando que o efeito sinérgico acontece apenas na parte inferior da tubulação.

É importante ressaltar que os resultados obtidos pelas três técnicas de análise do desgaste (CPM, RPL e EIE), aplicadas neste trabalho, apresentaram resultados coerentes entre si, indicando que o projeto da nova célula eletroquímica para sistemas hidrodinâmicos obteve o desempenho almejado.

## **5.6 Análise das Alterações Superficiais dos Cupons de Perda de Massa por Microscopia Eletrônica de Varredura**

Após os ensaios de erosão-corrosão, os cupons de perda de massa utilizados tiveram suas superfícies examinadas por MEV, utilizando o mesmo equipamento descrito no Capítulo 4 para caracterização do aço VMEC 134AP.

As imagens foram separadas em cupons não ensaiados e cupons dos ensaios 1, 2, 3 e 4. Para os ensaios sem utilização de areia, são apresentadas as imagens dos cupons apenas da parte inferior da tubulação. Para os ensaios com a presença do erosivo (ensaio 4), são mostradas imagens dos cupons da parte inferior e da parte superior para investigação do possível impacto da areia na superfície das amostras.

A Figura 5.30 mostra o aspecto superficial de um cupom com superfície jateada antes dos ensaios de erosão-corrosão para fins de comparação com as amostras desgastadas.

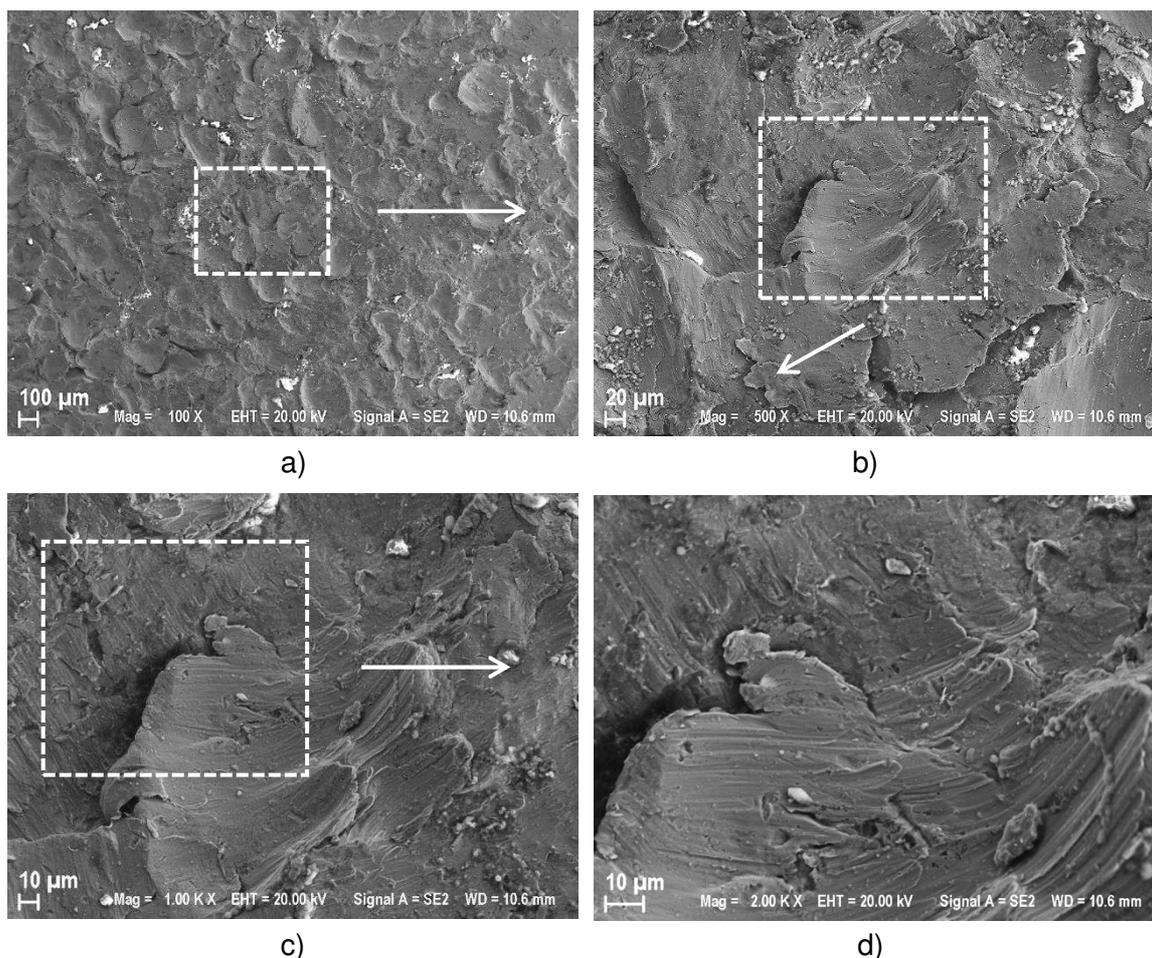


Figura 5.30–Aspecto superficial de um cupom com superfície jateada, antes dos ensaios de erosão-corrosão

As fotomicrografias da Figura 5.30 permitem observar uma superfície jateada comum (jateamento com granalhas de ferro fundido). A imagem “a” é aquela com menor ampliação, enquanto que a imagem “d” é aquela com maior ampliação.

A Figura 5.31, por sua vez, mostra o aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação após o ensaio 1 (erosão-corrosão, sem adição de inibidor e sem areia). A imagem “a” é aquela com menor ampliação e a imagem “c” é a com maior ampliação.

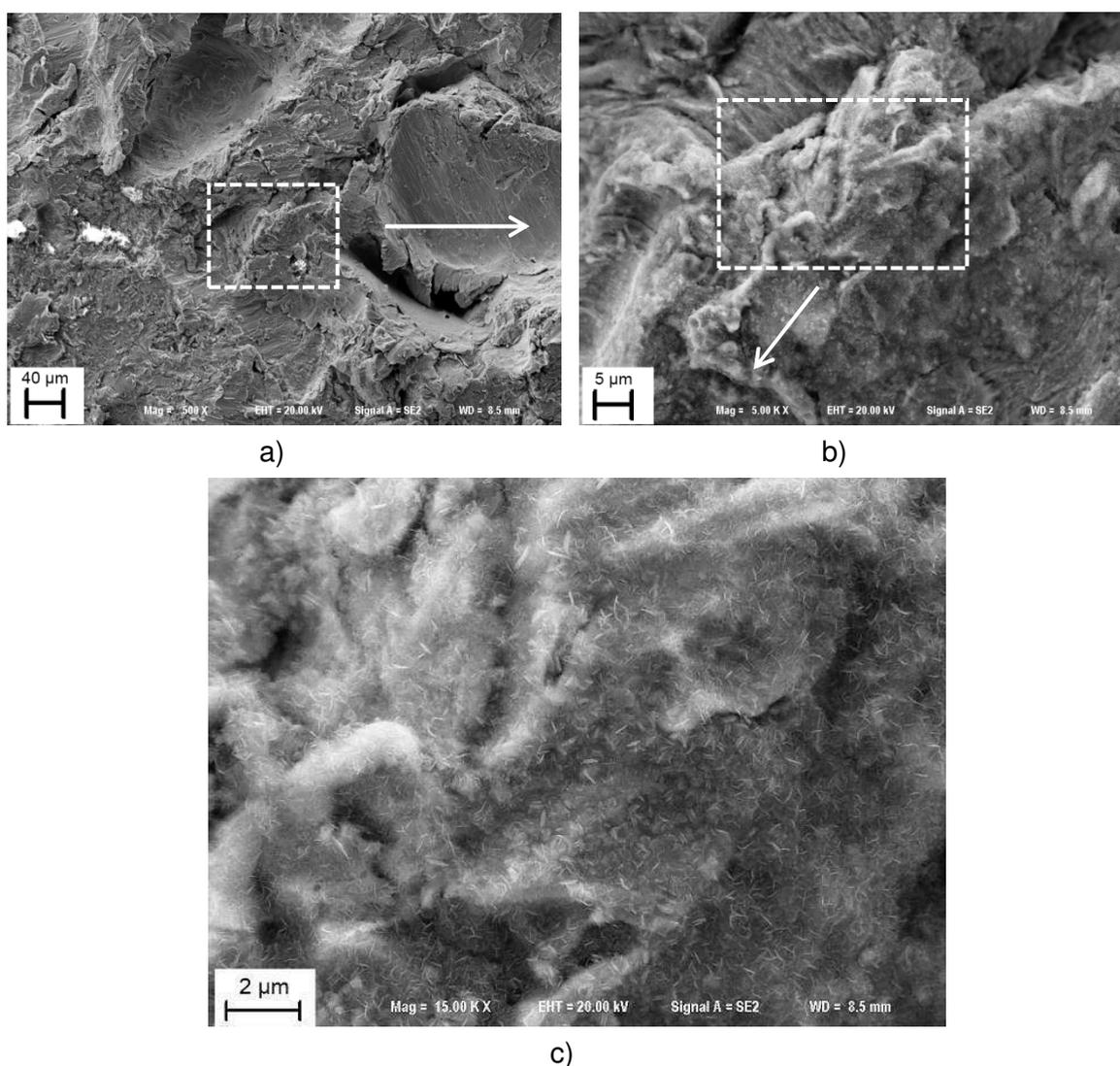


Figura 5.31–Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 1 (erosão-corrosão sem adição de areia ou de inibidor)

As imagens da Figura 5.31 mostram a superfície de um cupom desgastado que passou pelo ensaio 1. Não é possível observar qualquer tipo de corrosão localizada e profunda (corrosão por pites) e, a partir disto, admite-se que a corrosão aconteceu de forma uniforme por toda a superfície.

A imagem com maior ampliação (Figura 5.31c), por sua vez, permite observar a formação de óxidos (pequenos riscos brancos), conforme discutido adiante.

A Figura 5.32 mostra as imagens obtidas por MEV da superfície de um cupom que passou pelo ensaio 2. A imagem “a” é aquela com menor ampliação, enquanto que a imagem “d” é aquela com maior ampliação.

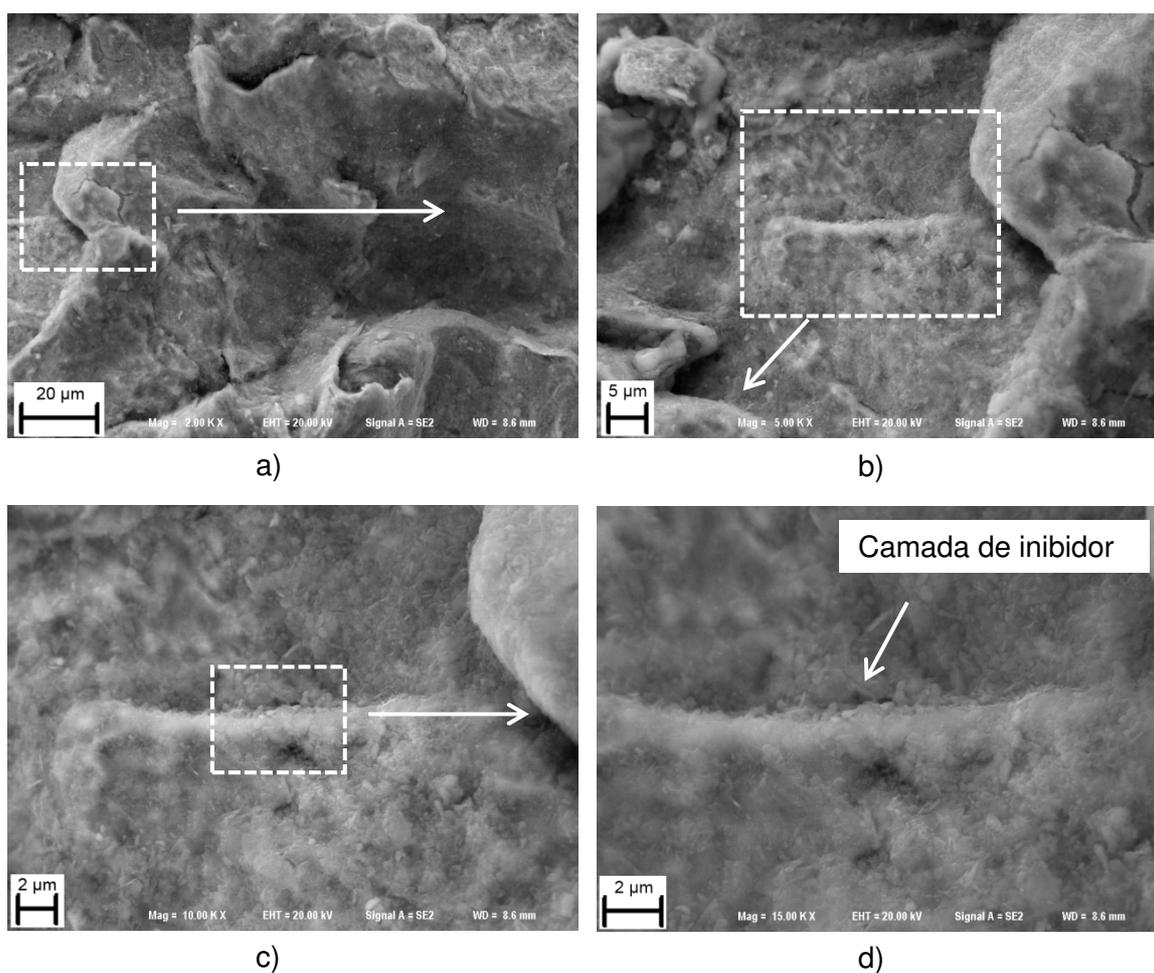


Figura 5.32 - Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 2 (erosão-corrosão com inibidor e sem areia)

As imagens da Figura 5.32 mostram a superfície de um cupom que passou pelo ensaio de corrosão com adição de inibidor. A Figura 5.32a permite observar que a superfície originalmente jateada perdeu a maioria de suas microasperidades e microcavidades.

A Figura 5.32d permite observar a formação das camadas de inibidor de corrosão sobre a superfície. Não se observa a alta concentração de óxidos quando comparada com as imagens do cupom do ensaio 1 (Figura 5.31c), enfatizando a atuação do inibidor de corrosão.

A Figura 5.33 mostra as imagens obtidas por MEV da superfície de um cupom que passou pelo ensaio 3. Mais uma vez, a imagem “a” é aquela com menor ampliação, enquanto que a imagem “d” é aquela com maior ampliação.

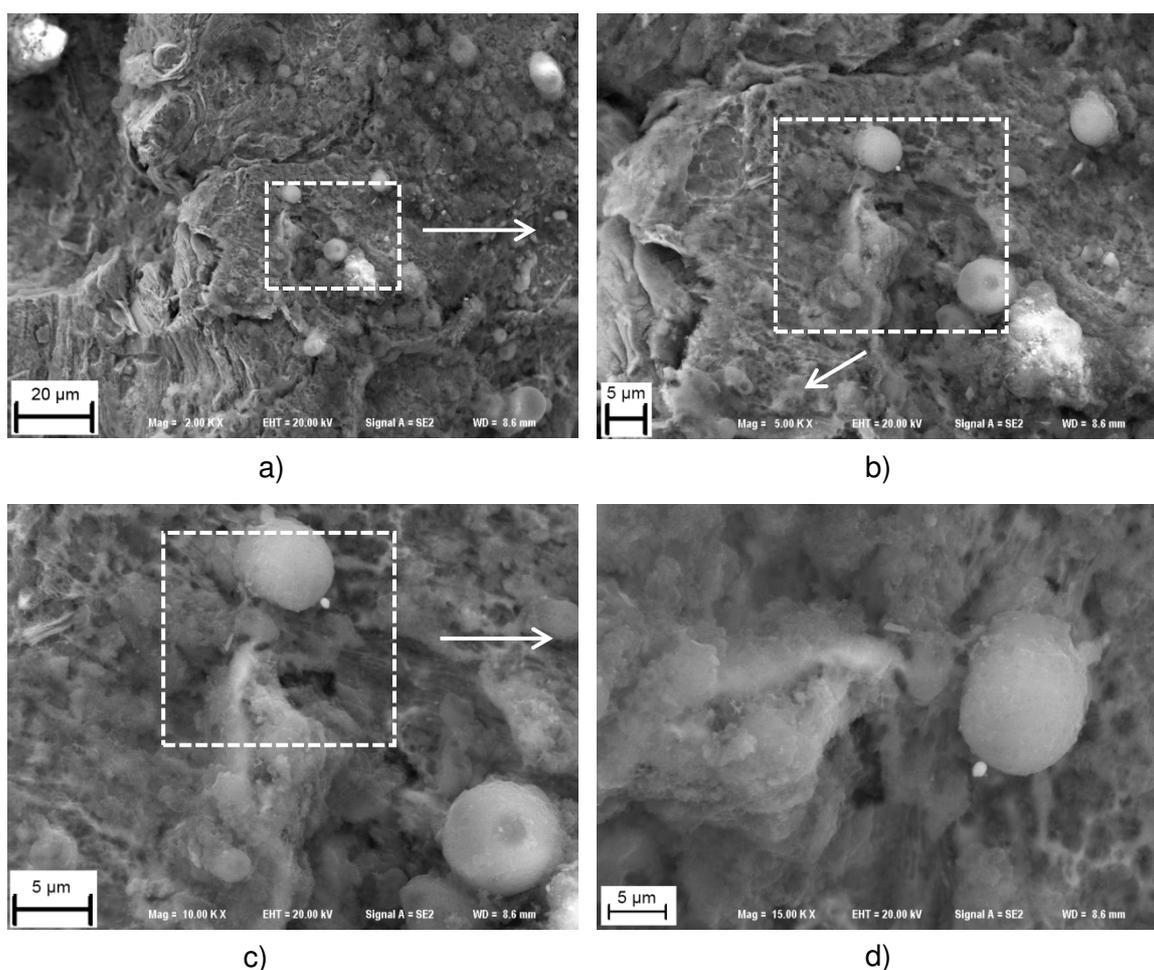


Figura 5.33 - Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 3 (erosão-corrosão com inibidor e areia)

As imagens da Figura 5.33 mostram a superfície de um cupom utilizado no ensaio 3 (adição de inibidor e areia). Mais uma vez, a quantidade de microasperidades e microcavidades foi minimizada e camadas de inibidor podem ser visualizadas na superfície.

A atuação direta do erosivo não pode ser observada nas amostras devido ao ângulo de impacto próximo de zero, que não permite microsulcamento ou outro mecanismo devido à ação da areia. Também não foi possível observar nenhuma diferença entre os cupons da parte superior e da parte inferior da tubulação, conforme mostrado na comparação entre a Figura 5.34e a Figura 5.35.

A Figura 5.34 mostra a imagem obtida por MEV para um cupom da parte inferior do ensaio 4 (erosão-corrosão com adição de areia e de inibidor).

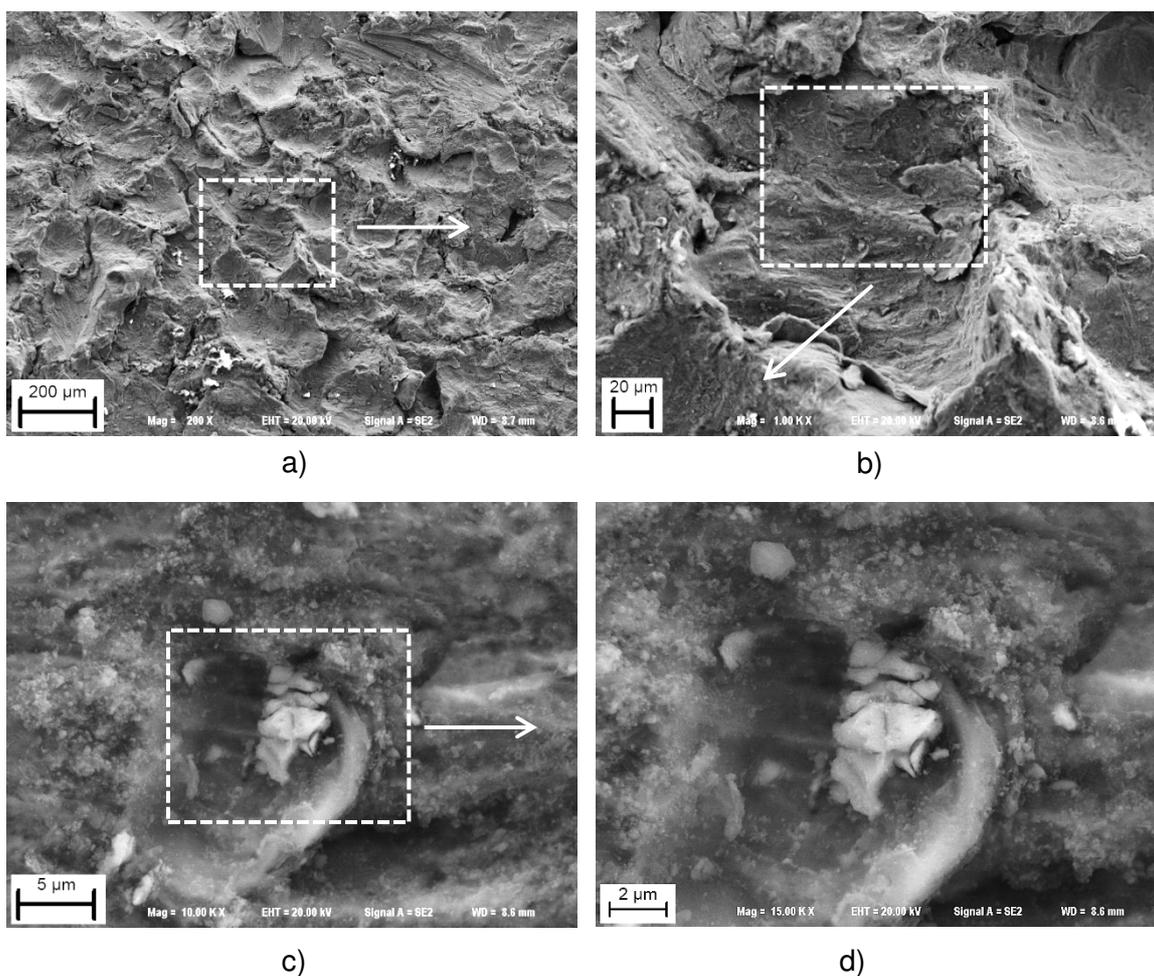


Figura 5.34 - Aspecto superficial de um cupom da parte inferior da tubulação utilizado no ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e areia)

A Figura 5.35 mostra a imagem obtida por MEV para um cupom da parte superior do ensaio 4 (erosão-corrosão com adição de areia e de inibidor).

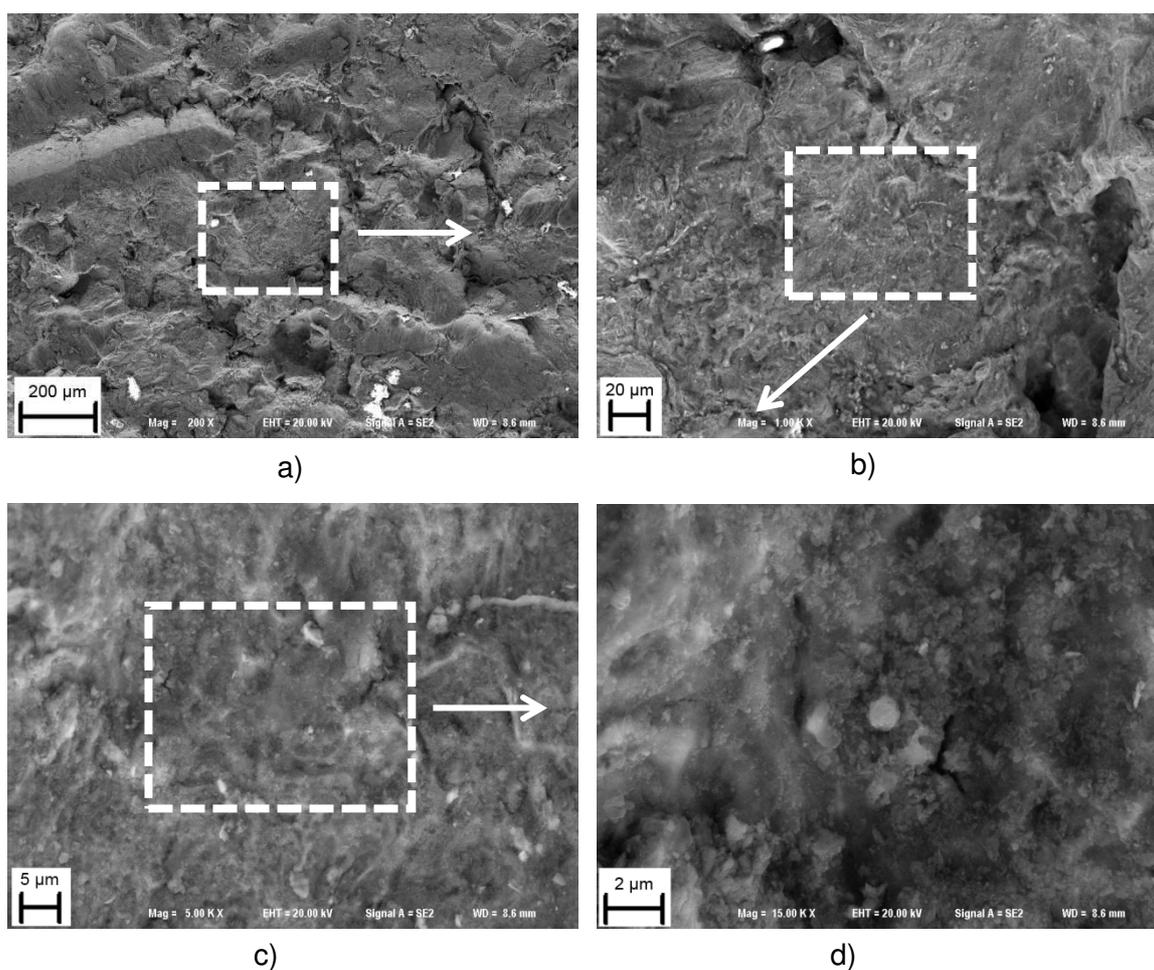


Figura 5.35 - Aspecto superficial de um cupom da parte superior da tubulação utilizado no ensaio 4 (erosão-corrosão com inibidor e areia)

As imagens da Figura 5.34 e da Figura 5.35 mostram a superfície de um cupom que passou pelo ensaio de corrosão com adição de inibidor e presença de erosivo (ensaio 4) na parte inferior e na parte superior, respectivamente. Não é possível observar nenhuma diferença significativa entre as duas superfícies. Uma vez que o ângulo de incidência do agente erosivo é baixo (próximo de  $0^\circ$  no trecho reto), a areia não deixa marcas na superfície (sulcos ou crateras), como é característico de ângulos próximos de  $90^\circ$ .

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a erosão-corrosão de um aço com baixo teor de carbono em um *flowloop* contendo água deionizada com 3,5 % de NaCl, areia como agente erosivo e inibidor de corrosão na concentração de 100 ppm. Os ensaios foram conduzidos em tubulação de quatro polegadas (101,6 mm) de diâmetro interno, a 45 °C e com teores reduzidos de Oxigênio dissolvido (cerca de 0,5 ppm). Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- a) A técnica de medição da taxa de corrosão denominada Cupons de Perda de Massa (CPM) aplicada no LOOP1 apresentou resultados compatíveis com os observados na técnica de medição por ultrassom, garantindo, dessa forma a validade dos métodos utilizados neste trabalho;
- b) As modificações realizadas no circuito de testes LOOP1 contribuíram significativamente para otimizar os ensaios de erosão-corrosão. A instalação do sistema de isolamento térmico da tubulação resultou na diminuição do regime transiente da temperatura, enquanto que a implementação de *by-pass* permitiu que as amostras começassem a desgastar apenas quando todas as condições experimentais fossem alcançadas, diminuindo, assim, o tempo de ensaio;
- c) Corpos de prova com o acabamento superficial jateado resultaram num melhor desempenho em testes estáticos de corrosão. Nesse caso, foi observado um regime transiente da taxa de desgaste mais curto, quando comparada com os observados nos corpos de prova com acabamento lixado. Amostras do aço VMEC 134AP com acabamento jateado atingiram o regime permanente após 100 horas de

ensaio, enquanto que amostras do mesmo aço com acabamento lixado levaram mais de 200 horas.

- d) A taxa de desgaste em longo prazo não foi influenciada pelo tipo de topografia das amostras, estabilizando em torno de  $0,5 \text{ mm ano}^{-1}$ ;
- e) O acabamento superficial tem, porém, influência sobre parâmetros eletroquímicos importantes para o estudo da tribocorrosão utilizando as técnicas de Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Este trabalho mostrou que o tipo de topografia (lixada ou jateada) e a presença de inibidor de corrosão no fluido modificam o OCP, o potencial e a corrente de corrosão, as inclinações da Curva de Tafel e, conseqüentemente, o coeficiente de Stern-Geary (B) utilizado no cálculo da taxa de desgaste via técnicas eletroquímicas.
- f) Para uma amostra de aço-carbono com acabamento lixado sem a presença de inibidor, o valor de B mais adequado é  $19,9 \text{ mV dec}^{-1}$  e para uma amostra jateada sem a presença de inibidor, o valor de B deve ser  $17,4 \text{ mV dec}^{-1}$ .
- g) Na presença de inibidor de corrosão, entretanto, estes valores se alteram para  $9,8 \text{ mV dec}^{-1}$  e  $11,0 \text{ mV dec}^{-1}$ , respectivamente;
- h) A presença de areia no escoamento aumentou a taxa de desgaste do tribossistema para os cupons da parte inferior da tubulação, evidenciando o efeito sinérgico entre corrosão e erosão no circuito de testes. Ensaios de erosão-corrosão com inibidor de corrosão e sem erosivo apresentaram a uma taxa de desgaste de  $0,42 \text{ mm ano}^{-1}$  para os cupons inferiores e superiores, enquanto que, em ensaios com a adição de areia, a taxa de desgaste dos cupons da parte inferior subiu para  $0,94 \text{ mm ano}^{-1}$ . A taxa de desgaste dos cupons da parte superior na condição com erosivo não foi modificada;
- i) Não foram encontradas evidências de que o inibidor de corrosão interaja diretamente com a areia. A oferta de inibidor de corrosão, medida por meio da concentração da substância no fluido, se manteve constante ao longo dos ensaios de erosão-corrosão.
- j) A eficiência do inibidor de corrosão para os cupons da parte superior da tubulação não foi alterada. A eficiência do inibidor para os cupons da parte inferior, nos

ensaios com adição de areia, foi menor do que o esperado devido à ação do erosivo, que aumentou a taxa de desgaste (efeito sinérgico) por remover a camada de óxido e o inibidor aderidos à superfície;

- k) A nova célula eletroquímica para sistemas dinâmicos desenvolvida neste trabalho apresentou desempenho satisfatório com a aplicação das técnicas RPL e EIE, apresentando resultados semelhantes àqueles obtidos pela técnica CPM. Quando instalada na parte inferior da tubulação, a taxa de desgaste foi de  $0,81 \text{ mm ano}^{-1}$ , enquanto que, instalada na parte superior, a taxa de desgaste medida foi de  $0,61 \text{ mm ano}^{-1}$ .
- l) As imagens por microscopia eletrônica de varredura permitiram observar que a corrosão experimentada pelas amostras foi uniforme por toda a superfície, condição básica para utilização tanto das técnicas CPM, RPL e EIE. As imagens permitiram observar também a fixação do inibidor na superfície das amostras.

# CAPÍTULO 7

## TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- Realizar ensaios de corrosão de longa duração com inibidor de corrosão para investigar possíveis diferenças entre os acabamentos lixado e jateado para os cupons de perda de massa e para os eletrodos de trabalho;
- Realizar Polarizações Potenciodinâmicas em ensaios de longa duração para investigar possíveis alterações no coeficiente de Stern-Geary (B), utilizado para calcular a taxa de corrosão por meio da técnica RPL.
- Realizar ensaios hidrodinâmicos de erosão-corrosão no *flowloop* em diferentes condições de inclinação da tubulação e de velocidade do fluido.
- Realizar ensaio hidrodinâmico de erosão no *flowloop* utilizando água (sem NaCl), areia e inibidor de corrosão para estimar a taxa de erosão pura a fim de calcular os coeficientes de sinergia;
- Atualizar o sistema supervisor em LABVIEW® do *flowloop* para permitir melhor controle dos parâmetros de teste durante os ensaios de erosão-corrosão. Atualizar também o *hardware*, incluindo o projeto de uma estação de controle específica para o LOOP1.
- Construir uma segunda célula eletroquímica para sistemas dinâmicos para realizar medições em duas ou mais posições da tubulação simultaneamente.

## REFERÊNCIAS

ADAMOWSKI, J.C., BUIOCHI, F., TSUZUKI, M., PEREZ, N. CAMERINI, C.S., PATUSCO, C. Ultrasonic measurement of micrometric wall-thickness loss due to corrosion inside pipes. **IEEE Ultrasonic Symposium**. 2013.

ALBERTI, E.L. **Desenvolvimento de Técnicas de Diagnóstico da Corrosão em pés de torres de linhas de Transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2004. 95f.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. A53-12 - Standard Specification for Pipe, Steel, Black and Hot-Dipped, Zinc-Coated, Welded and Seamless. 2012. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. E92 - 17 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. 2017. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G102-89 - Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. 2015. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G1-17 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 2003. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G119-09 - Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. 2016. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G15-08 – Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. 2008. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G31-72 - Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. 2004. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G3-98 – Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 2004. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G40-15 - Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. 2015. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G5-94 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurement. 2004. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G59-97 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. 2009. West Conshohocken, PA.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. G61-86 - Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. 2014. West Conshohocken, PA.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM-ISO 3310: Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico. Rio de Janeiro, 2010.

BAI, P.; ZHENG, S.; ZHAO, H.; DING, Y.; WU, J.; CHEN, C. Investigations Of The Diverse Corrosion Products On Steel In A Hydrogen Sulfide Environment. **Corrosion Science** **87** (2014), p. 397–406. 2014.

BAKER, O., Simultaneous Flow of Oil and Gas, **Oil and Gas Journal** **53**, pp. 185–195, 1954.

BARBOSA, M.P.F. Particle Size and Gravity Effects in the Sand Distribution - Project Report. University of Tulsa. 2013.

BARKER, R.; HU, X.; NEVILE, A.; GNANAVELU, A. Case study on erosion–corrosion degradation of pipework located on an offshore oil and gas facility. **Wear** **271** (2010), p. 1295– 1301. 2010.

BARNARTT, S. Electrochemical Nature of Corrosion, Electrochemical Techniques for Corrosion, Baboian, R., Ed., **National Association of Corrosion Engineers**, Houston, TX, pp. 1–10, 1977.

BATCHELOR, A. W. e STACHOWIAK, G. W. Predicting synergism between corrosion and abrasive wear, **Wear**, vol. 123, pp. 281-291. 1988. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(88\)90144-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(88)90144-5)

BENTISS F., LEBRINI M., LAGRENÉE M., TRASNEL M., ELFAROUK A., VEZIN H., The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach, **Electrochimica Acta**, 52, p. 6865-6872, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.111>

BHUSHAN, B. **Introduction to tribology**, ed Wiley-Interscience, ISBN 0-471-59407-5, pp. 1020. 2002.

BHUSHAN, B. **Principles and applications of tribology**, ed John Wiley Profession, ISBN 0-471-15893-3, pp. 752. 1999.

BRAUNER, N. The Prediction of Dispersed Flows Boundaries in Liquid-Liquid and Gas-Liquid Systems, **International Journal Multiphase Flow** 27, pp. 911-928, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0301-9322\(00\)00056-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9322(00)00056-2)

BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A., **Eletroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações**, Ed. Almadina, Coimbra, 1996. 471p.

CANO, H.; NEFF, D.; MORCILLO, M.; DILLMANN, P.; DIAZ, I.; FUENTE, D. Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4 wt%–Cu 0.5 wt%–Cr 0.5 wt% weathering steel exposed in marine atmospheres. **Corrosion Science** 87 (2014), p. 438-451, 2014.

CHEN, W., LUO, H.Q., LI, N.B. Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, **Corrosion Science** 53, Issue 10 (2011), p. 3356-3365. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.013>

CLARK, H. M. A comparison of the erosion rate of casing steels by sand-oil suspensions, **Wear**, vol. 151, pp. 217-230. 1991. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90318-O](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90318-O)

CLARK, H. M. e HARTWICH, R. B., A re-examination of the particle size effect in slurry erosion, **Wear**, vol. 248, pp. 147-161. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00556-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00556-1)

CUSTÓDIO, J. V., **Estudos das Interfases Eletroquímicas Envolvendo Aço-Carbono, Aço Galvanizado e Zinco em Meios Eletrolíticos, na Ausência e Presença de Benzotriazol**. 2010. 198f. Tese (Doutorado em Ciências, área Fisico-Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DARIVA, C.G. e GALIO, A.F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, **Developments in Corrosion Protection**. InTech. 2014.

DEAN, S.W. Corrosion Monitoring for Industrial Processes. In: Cramer Ds and Covino B.S. eds. Volus 13A: **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**. Metals Park, OH: ASM international, 2003.

DIVAKAR, M., AGARWAL, V. K. e SINGH, S. N. Effect of the material surface hardness on the erosion of AISI 316, **Wear**, vol. 259, pp. 110-117. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.004>

DOMINGUES, H.C.N. e PONTE, H. A. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Aço Carbono, em meio de Bicarbonato de Sódio e gás carbônico, em sistema controlado por fluxo. **Vi Congresso Nacional De Engenharia Mecânica**. Campina Grande – PB. 2010.

DUKLER, A.E. and HUBBARD M.G., A model for gas–liquid slug flow in horizontal and near horizontal tubes, **Ind. Eng. Chem. Fundam.** **14**, pp. 337–347, 1975. <https://doi.org/10.1021/i160056a011>

ELSNER, C.I., CAVALCANTI, E., FERRAZ, O., DI SARLI, A.R. Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel. **Progress in Organic Coating** **48 (2003)**, p 50-62. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00112-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00112-7)

FINNIE, I. Erosion of surface by solid particles, **Wear**, vol. 3, pp 87-103. 1960. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(60\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90055-7)

FINNIE, I. Some reflections on the past and future of erosion, **Wear**, vol. 186-187, pp. 1-10. 1995. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)07188-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)07188-1)

FRANCO, S.D. Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão em Meio Contendo Água do Mar e Areia. **Relatório Interno LTAD**. 2012. 39f.

FRANCO, S.D. Corrosão/Erosão em Componentes da Indústria do Petróleo. **Relatório Interno LTAD**. 82f. 2008.

FRANCO, S.D. Ensaio de Monitoração da corrosão por Cupons de Perda de Massa e Sensor Ultrassônico. **Relatório Interno LTAD**. 2014.

FREEMAN, R.A. e SILVERMAN, D.C. Error Propagation in Coupon Immersion Testes. **Corrosion** **48**. 1992.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**, International Edition, Mc Graw-Hill Book Co, 1986.

GAO, K.; YU, F.; PANG, X.; ZHANG, G.; QIAO, L.; CHU, W.; LU, M. Mechanical properties of CO<sub>2</sub> corrosion product scales and their relationship to corrosion rates. **Corrosion Science** **50 (2008)**, p. 2796–2803, 2008.

GARVERICK, L. **Corrosion in the Petrochemical Industry**. ASM International. 1994.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. LTC. 6ed. 2011.

GOMES, A. C. T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 137f.

GRAUER, R.; MORELAND, P.J.; PINI, G. **A literature review of polarization resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate**. National Assn of Corrosion. 1982.

HOAR, T.P. On the Relation Between Corrosion Rate and Polarization Resistance. **Corrosion Science** **7 (1967)**. pp. 455 to 458.

HU, X.; NEVILLE, A. CO<sub>2</sub> Erosion-Corrosion of Pipeline Steel in Oil and Gas Conditions. **Wear** **267 (2008)**, p. 2027–2032. 2008.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology – Friction and wear of engineering materials**, London, British Library, ISBN 0340 56184X. 1992.

INMETRO. Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012. 141p

ISLAM, Md. A.; FARHAT, Z.; AHMED, E.; M., ALFANTAZI, A.M. Erosion enhanced corrosion and corrosion enhanced erosion of APIX-70 pipeline steel. **Wear** **302 (2012)**, p. 1592–1601, 2012.

JCGM. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1). 2008

JEPSON, W.P.; FAN, Z.; HANRATTY, T.J. A Model for Stationary Slugs. **International Journal of Multiphase Flow**. v. 18, n. 4, p. 477-494, 1991.

JONNES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**, ed Prentice Hall, New Jersey, segunda edição, 572 pp. 1996.

JORNAL OFICIAL DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. Directiva 1999/45/Ce Do Parlamento Europeu E Do Conselho. 1999.

JOST, H.P., **Lubrication (tribology) education and research**. Department of Education and Science, HMSO, London, 1966, p.4. 1960.

KAYSER, D.L. **Análise Dinâmica de Linhas Flexíveis com Elemento de Pórtico não Linear Geométrico Híbrido**. 275f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2003.

KOCH, G.H.; BRONGERS, M.P.H.; THOMPSON, N.G.; VIRMANI, Y.P.; PRAYER, J.H. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. FHWA-RD-01-0156. Springfield, VA, National Technical Information Service. 2001.

LEIDHEISER JR, H., MUSIC, S., MCINTYRE, J.F. The improved corrosion resistance of steel in water after abrasive blasting with alumina. **Corrosion Science** **24 (1984)**, no. 3.p 197-208.

LI, Y., CHENG, Y.F. Effect of surface finishing on early-stage corrosion of a carbon steel studied by electrochemical and atomic force microscope characterization. **Applied Surface Science** **366 (2016)**, p. 95-103. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.081>

LIMA, G.V. **Desenvolvimento De Um Sistema De Monitoramento Remoto E Otimizações Na Plataforma De Controle De Um Flow Loop Para Ensaios De Corrosão E Erosão**. 82f. Monografia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. 2013.

LUI, A. W. e HOEY, G. R., 1973, "Corrosive and erosive wear of metals in minerals slurries", Can.Metall. Q., vol. 12 (2), pp. 185-190. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1973.12.2.185>

MALKA, R.; NEŠIĆ, S.; GULINO, D.A. Erosion Corrosion and Synergistic Effects in Disturbed Liquid-Particle Flow. **Corrosion NACExpo - 61st Annual Conference & Exposition**. 2006.

MANSFELD, F. Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, **Corrosion**, Vol 29, 1972, p. 10.

MANSFELD, F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. **Corrosion Science**, Vol 47, 2005 p. 3178–3186.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, **Corrosion Science**, vol. 47, pp. 3202–3215. 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

NEVILLE, A., HODGKIESS, T. e DALLAS, J. T., 1995, “A study of the erosion-corrosion behavior of engineering steels for marine pumping applications”, *Wear*, vol. 186-187, pp.

497- 507. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)07145-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)07145-8)

NEVILLE, A., WANG, C. Study of the Effect of Inhibitor on Erosion-Corrosion in CO<sub>2</sub>-Saturated Condition with Sand. **SPE Projects, Facilities & Construction**. Aberdeen. USA. 2008

NEVILLE, A.; WANG, C. Erosion-Corrosion of Engineering Steels - Can it be managed by use of chemicals. **Wear** **267** (2009), p. 2018–2026. 2009.

NICOLOSI, E. R. **Avaliação de Métodos Analíticos para Determinação de Propriedades Mecânicas de Aços Via Ensaio de Macroindentação Instrumentada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2015. 308 p.

OLDHAM, K. B. e MANSFELD, F. Corrosion Rates from Polarization Curves-A New Method, **Corrosion Science**, Vol 13, No. 70, 1973, p. 813. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(73\)80021-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(73)80021-6)

PAPAVINASAM, S., REVIE, R. W., ATTARD, M., DEMOZ, A., MICHAELIAN, K., DONINI, J. C., & SUN, H. Inhibitor Selection for Internal Corrosion Control of Pipelines: Comparison of Rates of General Corrosion and Pitting Corrosion Under Gassy-Oil Pipeline Conditions in the Laboratory and in the Field. **NACE International**. 2001.

POURBAIX, M. e VANDERVELDEN, F. Intensiostatic and Potenciostatic Methods - Their Use to Predetermine the Circumstances for Corrosion or Noncorrosion of Metals and Alloys. **Corrosion Science** **5** (1965), p 81. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(65\)90464-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(65)90464-6)

ROBERGE, P.R. *Corrosion Engineering - Principles and Practice*. Ed. McGraw-Hill Professional Publishing. 754p. 2008.

RODRIGUES, R. M. **Pesquisa Acadêmica: Como Facilitar o Processo de Preparação e suas Etapas**. São Paulo: Atlas S.A., 2007. 177 p.

RUDAWSKA, A., DANCZAK, I., MULLER, M., VALASEK, P. The effect of sandblasting on surface properties for adhesion. **International Journal of Adhesion & Adhesives** **70** (2016), p 176-190. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.06.010>

SÁBIA, M. G. **Efeito da Granulometria do Abrasivo no Desgaste de Bombas Centrífugas Submersíveis**. 2015. 146 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

SALAMA, M.M.; BROWN, B.N. A Study of Factors Affecting CO<sub>2</sub> Corrosion and Inhibitor Effectiveness Using a Multi-Phase Flowloop. **Corrosion NACEExpo - 64st Annual Conference**. 2009.

SILVA, F.J. **Erosão, Corrosão, Erosão-Corrosão e Cavitação do Aço ABNT 8550 Nitretado a Plasma**. 300f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2007.

SILVA, R. P. **Avaliação do Desgaste Erosivo Água-areia e Água-ar-areia em Tubulações de 4" Através de Técnicas de CFD e de Experimentos Laboratoriais**. 95 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. 2011.

SOO, S. L. **Multiphase Fluid Dynamics**, Science Press, Beijing, 1995.

SOUZA, D.H. **Avaliação em Comparação da Eficiência dos Inibidores (comercial e DMcT) para Aço Carbono 1007 em meio de Água do Mar Sintética**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2013.

SOUZA, J.H.G. **Avaliação da incerteza de medição via GUM**. 2016. 65f. Monografia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG

STACHOWIAK, G. W. e BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. Ed. Butterworth-Heinemann, 2ed., 744 p. 2001.

STACK, M. M. e BADIA, T. M. A. E. On the construction of erosion–corrosion maps for WC/Co–Cr based coatings in aqueous conditions. **Wear**, vol. 261, pp. 1181–1190. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.038>

STACK, M. M. e JANA, B. D. Modelling particulate erosion-corrosion in aqueous slurries: some views on the construction of erosion-corrosion maps for a range of pure metals, **Wear**, vol. 256, pp. 986-1004. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.09.004>

STACK, M. M. e PUNGWIWAT, N. Erosion-corrosion mapping of Fe in aqueous slurries: some views on a new rationale for defining the erosion-corrosion interaction, **Wear**, vol. 256, pp. 567-576. 2004. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00566-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00566-0)

STACK, M. M., CORLETT N. e TURGOOSE, S. Some recent advances in the development of theoretical approaches for the construction of erosion-corrosion maps in aqueous conditions”, **Wear**, vol. 233-235, pp. 535-541.1999.

STERN, M. e GEARY, A.L. Electrochemical Polarization - A Theoretical Analysis of Shape of Polarization Curves. **J. Electrochem. Soc.** **104 (1957)**, No. 1. 1957. p 56-63.

STACK, M. M. e BADIA, T. M. A. E. On the construction of erosion–corrosion maps fo.r WC/Co–Cr based coatings in aqueous conditions, **Wear**, vol. 261, 2006. pp. 1181–1190.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.038>

TAITEL, Y., DUKLER, A. E., A Model for predicting Flow Regime transitions in Horizontal and near horizontal Gas-Liquid flow, **AIChE Journal** **22**, pp. 47-55, 1976.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690220105>

TAN, K.S., WHARTON, J.A e WOOD, R.J.K. Solid particle erosion-corrosion behavior of a novel HVOF nickel aluminium bronze coating for marine applications – correlation between mass loss and electrochemical measurements, **Wear**, vol. 258, pp. 629-640. 2005.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.019>

TANDON, S.; GAO, M.; MCNEALY, R. Erosion-Corrosion Failure of a Carbon Steel Pipe Elbow – A Case Study. **Corrosion NACEExpo - 64st Annual Conference & Exposition**. 2009.

TANG Y., YANG X., YANG W., CHEN Y., WAN R., Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, **Corrosion Science**, 52, p. 242-249, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.010>

VEDAPURI, D. KANG, C. DHANABALAN, D., GOPAL, M. Inhibition of Multiphase Wet Gas Corrosion. **NACE Corrosion 2000**. 2000.

VIETH, P.H. Comprehensive, long-term integrity management programs are being developed and implemented to reduce the likelihood of pipeline failures. **Materials Performance** **2002**; 41: 16–22.

WATSON, S. W., FRIEDERSDORF, f. J., MADSEN, B. W., e CRAMER, S. D., 1995, “Methods of measuring wear-corrosion synergism”, **Wear**, vol. 181-183, 476-484.

WENSINK, H. e ELWENSPOEK, M. C. A closer look at the ductile-brittle transition in solid particle erosion, **Wear**, vol. 253, pp. 1035-1043. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00223-5)

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, Ed. EdUSP, 2003. 176p

WU, S.L., CUI, Z.D., ZHAO, G.X., YAN, M.L., ZHU, S.L., YANG, X.J., EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion, **Applied Surface Science**, 228, p 17–25, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.025>

ZHANG G., CHEN C., LUB M., CHAI C., WU Y., Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO<sub>2</sub>-containing aqueous solution, **Materials Chemistry and Physics** **105**, p.331–340, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.076>

ZHAO, G.; LU, X.; XIANG, J.; HAN, Y. Formation Characteristic of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Layer of P110 Steel Investigated by SEM and Electrochemical Techniques. **International Journal of Iron and Steel Research (2009)**, p. 89-94. 2009.

ZUM-GAHR, K-H. **Microstructure and Wear of Materials**, Tribology Series, 10, Elsevier. 1987.

## **Anexos**

Anexo 1: Certificado de calibração da balança utilizada na medição da massa dos cupons



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA EM ATRITO E DESGASTE  
Avenida João Naves de Ávila, 2121, bloco 5F, Santa Mônica  
38.400-902 – Uberlândia/MG



## CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

Doc Nº.: 0001-2010

### Dados do Cliente

Cliente: Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste  
Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica, Bloco 5F  
CEP 38408-123 – Uberlândia – MG

### Dados do Objeto da Calibração

Objeto = Balança	Fabricante:	SHIMADZU	Modelo:	AW220 W/ AC CE
	Nº de série	D451700119	Nº de controle:	321-6365-81
	Valor de uma divisão:	0,1 MG	Capac. Máxima:	220 G
	Nº. INMETRO	5.618.648-8	Verificação inic.	3.226.424-0

### Procedimento de Calibração

A calibração por comparação direta foi realizada de acordo com procedimento interno e normas apropriadas. O resultado é uma média de cinco leituras sequenciais. A partir da média dos resultados foram calculados os desvios e a incerteza de medição, declarados neste Certificado de Calibração.

### Condições Ambientais

Temperatura: 20°C	(X) - Estável	( ) - Instável	(X) - Climatizada	( ) - Mesa Pesagem
	Umidade Relativa: 50%		Pressão Atm.: 1016.9 hPa	

### Resultados da Calibração

Padrão utilizado P-200, Nº de série 109422, Port. INMETRO/DIMEL nº 186/02  
Rastreabilidade: Nº certificado – MA074-03-08

### Teste de Linearidade

Valor Médio das Leituras (g) (média de 5 medições)	Valor Verdadeiro Convencional (g)	Erro (g) (VML-VVC)	Incerteza da Calibração (g)	Fator de Abrangência K
199,9999	200,00038	0,00048	0,00060	2,0

### Teste de Excentricidade

3   4 — 1/6 — 2   5	PESO PADRÃO	Posição					
		1	2	3	4	5	6
	200,00038	199,9996	200,0004	200,0005	199,9990	199,9990	199,9995

Uberlândia, 04 de março de 2010,

Prof. Dr.-Ing. Sinésio D. Franco, CREA/MG 44619-1



Laboratório de Tecnologia  
em Atrito e Desgaste

## Apêndices

Apêndice 1: tabelas de incerteza de medição da massa dos cupons de perda de massa

Tabela A.1 - Tabela de componentes da Incerteza para a medição da massa inicial do cupom 1 do ensaio 1

Grandeza	Estimativa (g)	TA <sup>1</sup>	DP <sup>2</sup>	GL <sup>3</sup>	CS <sup>4</sup>	IP (g)	Contribuição
M <sub>B</sub>	0,001012	A	T-Student	2	1	0,000584	35,51%
ΔR <sub>B</sub>	0,0001	B	Retangular	∞	1	0,000029	0,09%
ΔZ <sub>B</sub>	0,00048	B	Triangular	∞	1	0,000196	4,00%
ΔE <sub>B</sub>	0,000656	B	Retangular	∞	1	0,000379	14,93%
ΔL <sub>B</sub>	0,00048	B	Retangular	∞	1	0,000277	8,00%
ΔI <sub>B</sub>	0,0006	B	Normal	4	1	0,000600	37,48%
Incerteza padrão combinada (u <sub>c</sub> ) em g						0,000980	
Grau de liberdade efetivo (v <sub>eff</sub> )						10,1871	
Fator de abrangência (k)						2,228	
Incerteza expandida (U) em g						0,002184	

<sup>1</sup> Tipo de Avaliação <sup>2</sup> Distribuição de Probabilidade <sup>3</sup> Graus de Liberdade

<sup>4</sup> Coeficiente de Sensibilidade <sup>5</sup> Incerteza padrão

Tabela A.2 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa inicial dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 1

Parâmetro	C1	C2	C3	C4
(u <sub>c</sub> ) em g	0,000980	0,000866	0,000821	0,001099
v <sub>eff</sub>	10,1871	13,7508	13,4045	7,1047
k	2,228	2,160	2,160	2,365
(U) em g	0,002184	0,001870	0,001774	0,002598

Tabela A.3 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa final dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 1

Parâmetro	C1	C2	C3	C4
(u <sub>c</sub> ) em g	0,001046	0,001071	0,001182	0,001329
v <sub>eff</sub>	8,2558	7,6668	5,8301	4,5192
k	2,306	2,365	2,571	2,776
(U) em g	0,002412	0,002533	0,003039	0,003691

Tabela A.4 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa inicial dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 2

<b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
(u <sub>c</sub> ) em g	0,001136	0,000853	0,001017	0,000985
V <sub>eff</sub>	6,4736	13,8427	9,0377	10,0175
k	2,447	2,160	2,262	2,228
(U) em g	0,002779	0,001842	0,002300	0,002195

Tabela A.5 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa final dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 2

<b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
(u <sub>c</sub> ) em g	0,001350	0,000795	0,000802	0,000809
V <sub>eff</sub>	4,3927	12,3258	12,6471	12,9607
k	2,776	2,179	2,179	2,179
(U) em g	0,003749	0,001733	0,001747	0,001762

Tabela A.6 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa inicial dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 3

<b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
(u <sub>c</sub> ) em g	0,001062	0,000971	0,001017	0,001474
V <sub>eff</sub>	7,8770	10,4981	9,0377	3,8096
k	2,365	2,228	2,262	3,182
(U) em g	0,002511	0,002163	0,002300	0,004692

Tabela A.7 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa final dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 3

<b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
(u <sub>c</sub> ) em g	0,001744	0,002135	0,001030	0,002170
V <sub>eff</sub>	3,1188	2,6672	8,6734	2,6419
k	3,182	4,303	2,306	4,303
(U) em g	0,005551	0,009188	0,002375	0,009335

Tabela A.8 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa inicial dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 4

<b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
(u <sub>c</sub> ) em g	0,001544	0,001020	0,000792	0,001082
V <sub>eff</sub>	3,5764	8,9440	12,1322	7,4366
k	3,182	2,306	2,179	2,365
(U) em g	0,004914	0,002352	0,001726	0,002558

Tabela A.9 - Incerteza expandida (95 %) da medição da massa final dos cupons 1, 2, 3 e 4 do ensaio 4

<b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
(u <sub>c</sub> ) em g	0,000795	0,000813	0,000796	0,000820
V <sub>eff</sub>	12,3258	13,1261	12,3632	13,3840
k	2,179	2,160	2,179	2,160
(U) em g	0,001733	0,001756	0,001735	0,001772