

Universidade Federal de São João del-Rei

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SUPERFICIAL EM AÇO P25BM NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Ana Paula Magalhães Pinto

Ouro Branco – MG 2019

ANA PAULA MAGALHÃES PINTO

INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SUPERFICIAL EM AÇO P25BM NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de São João del - Rei como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Dalila Moreira da Silveira

Colaborador: Dr. Vicente Braz da Trindade Filho

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pinto, Ana Paula Magalhães. INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SUPERFICIAL EM AÇO P25EM NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO / Ana Paula Magalhães Pinto ; orientadora Dalila Moreira da Silveira. -- Ouro Branco, 2019. 62 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.
1. Corrosão. I. Moreira da Silveira, Dalila , orient. II. Título. MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANA PAULA MAGALHÃES PINTO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 10 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Dalila Moreira da Silveira

DEQUI/UFSJ

Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano

PPGEQ/UFSJ

pine

Profa. Dra. Dalila Chaves Sicupira DEQUI/UFOP

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos àquele que me ampara todos os dias: Deus! Sem sua majestosa companhia e sem as pessoas de bem que Ele colocou em meu caminho, nada disso seria possível.

À minha orientadora Doutora Dalila, pela dedicação, empenho e paciência com que sempre me orientou, além da confiança depositada em mim. Obrigada por me mostrar que eu posso ir além do que eu imaginava! Ao colaborador Doutor Vicente Braz, por ceder as amostras de trabalho e mostrar a necessidade de estudo do material cedido.

À minha mãe Vilma, pessoa em quem me inspiro cada vez que decido iniciar um novo projeto. Minha mãe me fortalece e nunca me ensinou a ser a melhor, mas fazer o melhor de mim! Sempre com ela e por ela! Ao meu pai, meus irmãos, sobrinhos e minha vovó! Família: minha essência!

Ao meu marido Guilherme, pessoa iluminada que está sempre ao meu lado, me fazendo acreditar que eu tudo posso. Devido ao seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão, alegria e amor, este trabalho pôde ser concretizado. Obrigada por ter feito do meu sonho o nosso sonho!

À minha amiga Jaqueline, que mesmo com a distância que nos separa fisicamente, se faz presente em cada etapa do meu processo de formação. Desde a graduação em engenharia, nós dividimos não só a sala de aula, mas também as nossas vidas. Obrigada por estar sempre ali, nas angústias e alegrias. Hoje nós vencemos juntas!

Um agradecimento mais que especial à aluna de iniciação científica, Karina Takai, pelo carinho, presteza e competência com que acompanhou muitos dos ensaios de laboratório.

À direção e à gerência administrativa da Faculdade Presidente Antônio Carlos de Conselheiro Lafaiete, pela autorização em utilizar o laboratório de mecânica da instituição e pelas inúmeras vezes que me ausentei do meu trabalho para me dedicar ao mestrado. Jamais me esquecerei dessa grande ajuda e pela confiança que depositaram em mim.

À minha amiga Joyce, que se desdobrou em duas para me auxiliar no trabalho durante minhas ausências. Ao técnico em mecânica Edgar e ao professor José Dimas, pela excelente orientação e acompanhamento nos meus ensaios mecânicos.

Ao professor Rhelman do Instituto Federal de Minas Gerais de Ouro Preto, pelo carinho, boa vontade, dedicação e paciência com que me auxiliou nos meus ensaios de microscopia.

Por fim, tenho a consciência de que NINGUÉM VENCE SOZINHO. Obrigada por tudo que fizeram por mim!

V

"Repito por pura alegria de viver: a salvação é pelo risco, sem o qual a vida não vale a pena!"

(Clarisse Lispector)

RESUMO

Os aços carbonos são materiais amplamente utilizados na indústria em vários segmentos de produção. Devido a sua resistência e variabilidade de composições, os aços carbonos fazem parte das indústrias mais exigentes do mercado, dentre elas indústrias petrolíferas. O acabamento superficial que o material recebe durante o processo de usinagem, pode alterar sua qualidade. É comum a utilização de recursos para reduzir ou anular a ação corrosiva, como por exemplo, a aplicação de inibidores de corrosão. Neste trabalho, foi estudado como o acabamento superficial pode interferir na resistência à corrosão de aços carbono P25BM, utilizados nas tubulações na extração de oleodutos do pré-sal. Quatro acabamentos superficiais foram estudados: usinado, usinado com proteção de fosfato de manganês, usinado com rosca e usinado com rosca e proteção de fosfato de manganês. Todos os ensaios foram realizados com solução de NaCl 3,5% m/v, como meio corrosivo, para simular as condições marinhas. Para os ensaios de polarização anódica, a amostra que apresentou o menor potencial de corrosão foi a amostra usinada simples com proteção da camada de fosfato de manganês. Quanto ao ensaio de dureza observou-se que, em ambas as condições, as amostras diminuíram o grau de dureza. O ensaio de MEV permitiu observar que todas as amostras apresentaram produtos de corrosão porém, nas amostras com a camada de proteção de fosfato de manganês, o produto era mais uniforme com algumas descamações pontuais. O ensaio de EDS com o ensaio de DRX permitiu confirmar a informação de que a camada de fosfato se desprendeu durante o processo corrosivo, mas que mesmo assim atua como uma proteção de sacrifício, visto que óxidos de ferro foram encontrados em proporções pequenas.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, potenciostato.

ABSTRACT

Carbon steels are materials widely used in industry in various production segments. Due to their strength and variability of compositions, carbon steels are part of the most demanding industries in the market, including petroleum industries. The surface finish that the material receives during the machining process may change its quality. It is common to use features to reduce or nullify the corrosive action, such as the application of corrosion inhibitors. In this work, we studied how surface finishing can interfere with corrosion resistance of P25BM carbon steels used in pipelines to extract pre-salt oil pipelines. Four surface finishes were studied: machined, machined with manganese phosphate protection, thread machined, and machined with manganese phosphate protection. All assays were performed with 3.5% w / v NaCl solution as corrosive medium to simulate marine conditions. For the anodic polarization assays, the sample with the lowest corrosion potential was the simple machined sample with manganese phosphate layer protection. Regarding the hardness test, it was observed that, under both conditions, the samples decreased the hardness degree. The SEM test showed that all samples presented corrosion products but, in the samples with the manganese phosphate protection layer, the product was more uniform with some occasional peeling. The EDS test with the XRD test confirmed the information that the phosphate layer was detached during the corrosive process but nonetheless acts as a sacrificial shield since iron oxides were found in small proportions.

Keywords: corrosion, carbon steel, potentiostat.

1	INTRODUÇÃO1
2	OBJETIVOS
	2.1 Objetivo geral
	2.2 Objetivos específicos
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
	3.1 Corrosão 4
	3.1.1 Mecanismo do processo corrosivo 5
	3.1.2 Meios corrosivos 6
	3.2 Pré-sal
	3.2.1 Construções petrolíferas 10
	3.3 Aço carbono
	3.3.1 Metalurgia: tratamento térmico 12
	3.3.2 Usinagem 13
	3.4 Caracterizações da superfície16
	3.4.1 Microscopia eletrônica
	3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura 16
	3.5 Técnicas Eletroquímicas de corrosão 19
	3.5.1 Potencial de corrosão
	3.5.2 Polarização anódica
4	MATERIAIS E MÉTODOS
	4.1 Materiais
	4.2 Métodos
	4.2.1 Preparo das amostras
	4.2.2 Ensaios eletroquímicos
	4.2.2.1 Ensaio de OCP – Potencial de circuito aberto
	4.2.2.2 Ensaio de polarização anódica

SUMÁRIO

	4.2.3 Ensaio de dureza	27	
	4.2.4 Ensaio de difratometria de Raios X	27	
	4.2.5 Ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectro	oscopia	de
	dispersão de energia (EDS)	27	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28	
	5.1 Polarização anódica	28	
	5.2 Ensaios de MEV e EDS	32	
	5.3 Composição Química	36	
	5.4 Ensaio de difratometria de Raios X da solução resultante	37	
6	CONCLUSÕES	40	
7	REFERÊNCIAS	41	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tubo em "T" de aço carbono com as superfícies internas de três extremidades
apresentando corrosão por pites
Figura 2: Representação da distribuição de cargas na interface metal/solução6
Figura 3: Corrosão (a) uniforme, (b) por pites, (c) intergranular, (d) sob tensão e (e) por
erosão8
Figura 4: Corte esquemático das camadas marinhas até o poço do pré-sal9
Figura 5: Tipos de sistemas de produção offshore10
Figura 6: Resumo dos tratamentos térmicos mais comuns
Figura 7: Micrografias mostrando a seção transversal dos aços após fosfatização de manganês
em potencial de circuito aberto em (a) 70 °C, (b) 80 °C e (c) 90 °C15
Figura 8: Microfotografia da superfície da amostra da tubulação estudada por Chesnokova e
colaboradores (2016) feita por MEV17
Figura 9: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de Raios X pela Lei de Bragg18
Figura 10: Geometria parafocal Bragg-Brentano
Figura 11: Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão, sendo ET o
eletrodo de trabalho e ER o eletrodo de referência
Figura 12: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, sendo ET o
eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra-eletrodo21
Figura 13: Polarização anódica
Figura 14: Curva esquemática de polarização para um metal que exibe uma transição ativa-
passiva23
Figura 15: Corpo de prova de aço P25BM cortado da tubulação24
Figura 16: Corpo de prova soldado com fio de cobre e embutido em resina acrílica25
Figura 17: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios, composta por (a) contra-eletrodo, (b)
eletrodo de trabalho e (c) eletrodo de referência
Figura 18: Curvas de polarização anódica para cada acabamento superficial do aço P25BM.28
Figura 19: Potenciais de corrosão (Ecorr) médios para os diferentes tipos de acabamento
superficiais para o ensaio de polarização
Figura 20: Ensaio de polarização em (a) amostra sem fosfatização e (b) amostra com
fosfatização
Figura 21: Imagem de MEV da superfície usinada simples (a) antes da corrosão e (b) após a
corrosão. Aumento de 1000x

Figura 22: Imagem de MEV da superfície usinada simples com proteção de fosfato de
manganês (a) antes da corrosão e aumento de 245x e (b) após a corrosão com aumento de
51x
Figura 23: Imagem de MEV da superfície usinada com rosca (a) antes da corrosão e aumento
de 250x e (b) após a corrosão com aumento de 248x
Figura 24: Imagem de MEV da superfície usinada com rosca com proteção de fosfato de
manganês (a) antes da corrosão e aumento de 245x e (b) após a corrosão com aumento de
59x
Figura 25: Ensaio de EDS para amostra (a) usinada simples e (b) usinada com rosca, ambas
com a camada de fosfato de manganês, após o processo de corrosão
Figura 26: Difratogramas de resíduos de amostra com acabamento superficial (a) usinado
simples, (b) usinado simples com fosfato de manganês, (c) usinado com rosca e (d) usinado
com rosca e fosfato de manganês
Figura 27: Picos referenciados no programa X'pertHighScore comparado com o pico da
amostra usinada simples

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Meios corrosivos mais comuns.	7
Tabela 2: Potenciais de corrosão médios para os diferentes tipos de acabamento su	perficiais
para o ensaio de polarização anódica	29
Tabela 3: Resultados dos ensaios de dureza Brinel1	31
Tabela 4: Composição química do aço P25BM obtida por espectrometria de emissã	ão óptica.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMCSD	American Mineralogist Crystal Structure Database Record
CE	Contra-eletrodo
DDP	Diferença de potencial
DRX	Difração de X
E _{corr}	Potencial de corrosão
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy
E _p	Potencial de pite
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
HB	Hardness Brinell
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Open Circuit Potential

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é caracterizada como todo fenômeno pelo qual um metal ou liga metálica tende a oxidar sob a influência do meio circundante. Esta é uma reação interfacial irreversível, que leva a uma degradação do metal e mudanças na composição química do meio (JAOUHARI *et al.*, 2017).

O impacto da corrosão e sua prevenção são sentidos economicamente e afetam a segurança e a conservação ambiental dos recursos. Economicamente implica em problemas de infraestrutura por meio da perda de materiais usados em tanques, equipamentos de processos industriais, tubulações, plataformas, pontes, dentre outros (SINGH, 2014).

Danos por corrosão podem causar acidentes graves. O termo acidente significa perda de vidas e lesões causadas por falhas. Para muitas indústrias, a contaminação do produto com a corrosão pode levar a problemas graves de qualidade e à perda de reputação comercial, e às vezes pode até resultar em sérias implicações para a vida e a saúde das pessoas (SINGH, 2014).

Muitos estudos a cerca da corrosão e de mecanismos para sua inibição são realizados. Isto porque a degradação causada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional representa alterações indesejáveis como desgaste, modificações estruturais, variações químicas, deixando a durabilidade e o desempenho dos materiais insuficientes para os fins a que se destinam além de provocar perdas econômicas diretas e indiretas (SILVEIRA, 2013).

Al-Sabagh e colaboradores (2018), por exemplo, estudaram a corrosão de tubulações que utilizam água do mar em processos de resfriamento da indústria de óleo e gás. Esse meio possui altos índices de concentração de íons cloreto e oxigênio dissolvido. Os depósitos de corrosão e depósitos minerais inorgânicos são considerados como a maior ocorrência de grandes problemas em campos da indústria de óleo e gás. Esses problemas têm um grande impacto econômico.

Outro estudo que ganhou foco nos últimos anos é o estudo da inibição da corrosão por agentes adicionais. Geralmente são compostos orgânicos com heteroátomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo, por exemplo, que são adsorvidos na superfície metálica formando uma ligação coordenada covalente com o metal, inibindo a corrosão (CUI *et al.*, 2018).

A corrosão de tubulações enterradas, empregadas para o transporte de óleo ou gás, por exemplo, pode resultar na sua ruptura, causando severos danos ambientais e perdas econômicas. A corrosão de estruturas enterradas é um sistema de difícil simulação, pois as propriedades químicas e físicas dos solos mudam constantemente com o tempo, a profundidade e a extensão (RODRIGUES, 2006).

A água do mar é um meio altamente complexo que contém quase todos os elementos da tabela periódica e uma infinidade de organismos vivos. Por isso, às vezes é descrito como um meio "vivo" e considerado o mais corrosivo dos ambientes naturais. Como em muitos outros ambientes, há uma infinidade de fatores que podem afetar a corrosão de materiais em presença de água do mar (PHULL, 2010).

Nos últimos anos, o Brasil tornou públicas várias descobertas de petróleo localizadas em águas profundas, abaixo da camada de sal. As descobertas estão aumentando constantemente as reservas nacionais e trouxeram o país para um novo papel no indústria petrolífera global (RODRIGUES; SAUER, 2015).

A corrosão é uma das principais causas de falhas em equipamentos e tubulações *offshore* na produção de petróleo. Devido ao fato de que a maioria dos equipamentos, tubulações e dutos das plataformas de produção são constituídos em aço (em geral aço carbono), a indústria de exploração de petróleo estará sempre convivendo com os processos corrosivos (TERZI, R.; MAINIER, 2008).

Portanto, um estudo com abordagem teórica e prática sobre a corrosão em tubulações produzidas em aço carbono, que são utilizadas na extração de petróleo do pré-sal, pode gerar contribuições significativas para a indústria siderúrgica.

Este trabalho aborda estudos sobre o comportamento cinético e eletroquímico da corrosão do aço carbono P25BM, em presença de solução salina como meio corrosivo. O objetivo é avaliar amostras de aço carbono P25BM, com diferentes acabamentos superficiais, frente ao comportamento corrosivo do meio líquido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento corrosivo do aço P25BM em presença de solução salina por técnicas eletroquímicas de corrosão em diferentes acabamentos superficiais: aço usinado simples, aço usinado com rosca e ambos com proteção de fosfato de manganês.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a corrosão através de ensaios eletroquímicos em presença de solução salina nas amostras de tubulações de aço P25BM.

Caracterizar a superfície do aço antes e depois do processo corrosivo, por técnicas de ensaios de dureza Brinell, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) além da avaliação da solução resultante por difração de Raios X (DRX).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é definida como o processo de degradação destrutiva de materiais geralmente metálicos. Esta degradação se dá por meio da interação do metal com o ambiente, podendo ocasionar a perda efetiva de material por dissolução (corrosão) ou pela simples formação de uma incrustação sobre a sua superfície (oxidação) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

GENTIL (2007) destaca que todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo se o meio for suficientemente agressivo. Este fenômeno pelo qual metais ou ligas metálicas tendem a se oxidar, acontece por uma reação interfacial irreversível, o que leva a uma degradação do substrato metálico e mudanças na composição química do meio.

Entre os muitos tipos de corrosão, a corrosão eletroquímica ocorre na maioria dos metais e particularmente no aço utilizado como material primordial em vários campos industriais (JAOUHARI *et al.*, 2017).

Sendo este um processo muitas vezes espontâneo, a corrosão transforma gradativamente um material, reduzindo sua durabilidade, o que pode ocasionar alterações indesejáveis, danos irreparáveis e até inviabilização do seu uso (GENTIL, 2007).

Indústrias de vários segmentos utilizam estruturas e tubulações metálicas em seus processos produtivos nas mais diversas aplicações. Estas estruturas estão diretamente em contato com agentes externos causadores de corrosão: água, vapores, gases, soluções de álcalis ou ácidas, solo ou ar (FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2017).

Tubulações de aço carbono, frequentemente enfrentam problemas com corrosão, como pode ser visto na Figura 1, onde uma tubulação em "*T*" sofreu danos corrosivos em pouco tempo de utilização como distribuidor de água de lavagem de um tanque de navio (YU; XU; YU, 2019).

A corrosão deve ser tratada com muita atenção, pois pode ser responsável por grandes perdas econômicas. Dentre elas destacam-se o custo com substituição de peças, custos com proteção, paralisação da planta de um processo produtivo, perda de eficiência e, consequentemente, aumento da demanda de combustível, interrupção de comunicações, além de colocar em risco a vida humana e o ambiente (GENTIL, 2007).



Figura 1: Tubo em "T" de aço carbono com as superfícies internas de três extremidades apresentando corrosão por pites.

Fonte: Adaptado de YU; XU; YU, 2019.

Outro setor que deve se preocupar com a corrosão e seus prejuízos, é o civil. Pontes, estruturas metálicas de alvenaria, arquitetura, encanamentos, dentre outros. Todos estão passivos de sofrerem degradação pontual ou dissolução pela ação do meio que o cercam (FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2017).

Segundo MCCAFFERTY (2010), o estudo da corrosão está baseado em três pilares: segurança, custos e conservação dos materiais. Sendo segurança tanto humana quanto de recursos naturais, os custos relacionados à materiais e processos de produção e a conservação de bens quanto aos bens materiais industriais.

3.1.1 Mecanismo do processo corrosivo

O processo de corrosão segue uma dinâmica eletroquímica, onde ocorre uma troca de elétrons na superfície entre as espécies materiais. Caracterizada como oxidação-redução, esta reação se resume na perda de elétrons de uma espécie e no ganho de elétrons por outra espécie (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Quando acontece, por exemplo, a imersão de um material metálico em uma solução eletrolítica, ocorre uma diferença de potencial (DDP) entre as duas fases, ou seja, uma corrente de elétrons se transferindo do metal para a solução ou vice-versa. Como a DDP nas adjacências do material possui natureza elétrica e química, é chamada de diferença de potencial eletroquímico, criado pela formação de uma dupla camada elétrica, como exemplificado na Figura 2. Este potencial pode ser medido com eletrodos de referência (GENTIL, 2007).



Figura 2: Representação da distribuição de cargas na interface metal/solução.

Fonte: PONTE, 2003.

O ataque aos metais envolve a oxidação de átomos neutros para formar íons carregados positivamente que entram em solução ou se tornam parte de uma camada de óxido. Este processo gera elétrons, que devem ser consumidos por outros átomos, reduzindo-os ou tornando-os mais carregados negativamente. A conservação de elétrons exige que a taxa de oxidação do metal (corrosão) seja igual à taxa de redução (SINGH, 2014).

Para a maioria dos materiais a corrosão é de natureza eletroquímica e ocorre em um ambiente aquoso. O ambiente aquoso é o eletrólito no processo de corrosão, através do qual o elétron é transferido do ânodo para o cátodo. O processo de corrosão envolve a remoção de elétrons (oxidação) de metais e o consumo desses elétrons é denominado reações de redução, muitas vezes indicado pela presença de oxigênio ou redução de água do ambiente aquoso ou eletrólito. As seguintes reações ilustram esses pontos (SINGH, 2014).

 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ (remoção de elétrons, processo de oxidação, reação anódica).

 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (presença de oxigênio, redução e evolução de íons de hidrogênio, reação catódica)

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (ambiente aquoso, redução e devolução dos íons de hidrogênio da água, reação catódica)

3.1.2 Meios corrosivos

Deve ser dada importância para o meio corrosivo que se encontra em imediata proximidade à superfície metálica, pois é ele quem participa da reação eletroquímica e influencia na cinética da reação. Existem muitos meios corrosivos e destacam-se, dentre eles, os listados na Tabela 1.

As variáveis dos meios corrosivos exercem papel importante nas propriedades da corrosão. A maioria das reações químicas tende a acelerar com o aumento da temperatura, afetando assim a velocidade da corrosão. O aumento da concentração da espécie corrosiva

 $(H^+$ dos fluidos ácidos) ou até mesmo o aumento da velocidade do fluido em tubulações, também propiciam ou aceleram a corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Tabela 1: Meios corrosivos mais comuns.				
Meio	Agravante			
Ar atmosférico	Umidade relativa do ar, substâncias poluentes dissolvidas, temperatura, clima, intensidade e direção dos ventos, radiação.			
Águas naturais	Íons dissolvidos como sais, gases, bactérias ou sólidos suspensos.			
Solo	Aeração, umidade, pH, acidez, resistividade elétrica.			
Produtos químicos	Equipamentos e tubulações se deterioram por ação dos compostos químicos, geralmente soluções fluidas.			
Solventes orgânicos	Capazes de carrear impurezas que facilitam o processo corrosivo.			

Fonte: Adaptado de GENTIL, 2007.

O meio marinho apresenta uma variedade de sais dissolvidos, além de compostos orgânicos. Em sua totalidade, as maiores concentrações são de sais de sódio e cloro. Conhecendo seu potencial corrosivo, vários autores utilizam soluções salinas como meio corrosivo em seus estudos.

Para avaliar a inibição da corrosão do aço carbono pelo composto orgânico de palha de arroz, Othman e colaboradores (2019), utilizaram solução salina 3,5% m/v (chamada de água do mar sintética) como meio corrosivo. Comparando o aço carbono com e sem a proteção, observaram que sem o inibidor a solução salina é suficientemente agressiva para o material estudado e que o composto orgânico pode reduzir em 92% o processo corrosivo.

Um desgaste em um tubo em "T" de um sistema de lavagem de tanques de navios de água do mar foi objeto de estudo realizado por Yu e colacobarores (2019). Foi observado através de ensaios eletroquímicos que, a corrosão por pites na parede interna da tubulação de aço carbono, sugeriu que o dano era devido à corrosão por pite sob influência da água do mar, que contém íons de cloreto em sua composição.

3.1.4 Tipos de corrosão

A forma como a corrosão se manifesta é o que define como ela é classificada. É importante entender como um metal está sendo consumido, pois este fator influencia em tomadas de decisão por necessidades imediatas ou soluções preventivas. Os tipos mais comuns são:

Corrosão uniforme: Ocorre ao longo de toda a superfície que está em contato com o meio corrosivo e deixa visível uma incrustação ou resíduo, como na Figura 3 (a) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MATTIOLI, 2016).

Corrosão por pites: É um tipo de corrosão que gera pequenos orifícios e apresenta uma perda de material muito pequena, podendo gerar grandes problemas ao longo do tempo, já que não é muito visível, como na Figura 3 (b) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MATTIOLI, 2016).

Corrosão intergranular: Ocorre ao longo do contorno dos grãos para algumas ligas e ambientes específicos, que degrada, principalmente, soldas de aço inoxidável, como na Figura 3 (c) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MATTIOLI, 2016).

Corrosão sob tensão: Resultante da ação de uma tensão de tração junto com um meio corrosivo, no qual pequenas trincas se formam e se propagam em direção perpendicular à tensão, como na Figura 3 (d) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MATTIOLI, 2016).

Corrosão por erosão: Consequencia da ação do movimento mecânico de um fluido junto com sua ação abrasiva. Encontrada geralmente em junções de tubulação, como curvas, joelhos, cotovelos, como na Figura 3 (e) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MATTIOLI, 2016).



Figura 3: Corrosão (a) uniforme, (b) por pites, (c) intergranular, (d) sob tensão e (e) por erosão.

Fonte: GENTIL, 2007.

3.2 Pré-sal

A indústria petroquímica brasileira se expandiu na segunda metade do século XX com

a produção incipiente de etanol e amônia na refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão estado de São Paulo (PERRONE, 2010).

As descobertas do pré-sal estão entre as mais importantes em todo o mundo na última década. Composta por grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial, o pré-sal coloca o Brasil em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial (PETROBRAS, 2018).

O pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares criadas pela separação do antigo Continente da Gondwana. Inicialmente, grandes depressões se formaram entre os dois continentes, originando grandes lagos que permitiram a deposição das rochas geradoras. A continuidade do processo levou à deposição das rochas reservatório e das espessas camadas de sal. A Figura 4 mostra como são as camadas do pré-sal até os poços de petróleo (ANP, 2017).



Figura 4: Corte esquemático das camadas marinhas até o poço do pré-sal.

Fonte: Comunicação Bacia de Santos, 2018.

À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos, então acumulados nesse novo espaço, foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico que se formava. Dava-se início à formação de uma camada de sal que atualmente chega a 2 mil metros de espessura. Essa camada de sal depositou-se sobre a matéria orgânica acumulada, retendo-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos transformassem a camada orgânica em hidrocarbonetos: petróleo e gás natural (PETROBRAS, 2018).

Com reservatórios de alta qualidade e grandes estruturas, os reservatórios do pré-sal estão entre as melhores oportunidades no mundo. O índice de sucesso geológico no pré-sal é

em torno de 46%. Atualmente, a produção do pré-sal corresponde a 47% da produção brasileira. Em abril de 2017, haviam 75 poços em produção. Na Bacia de Santos, por exemplo, os 10 poços tem produtividade média em torno de 30 mil barris por dia (ANP, 2017).

3.2.1 Construções petrolíferas

Os processos de extração de petróleo são classificados em onshore e offshore. As construções petrolíferas offshore são as estruturas localizadas em alto mar. Elas atuam para a extração de petróleo no oceano e são muito utilizadas em oceanos profundos, com reservas abundantes de petróleo.

As plataformas de petróleo são as construções para a extração de petróleo offshore. A construção das mesmas é feita no continente, sendo que elas são embarcadas, para posteriormente serem içadas ou ficarem flutuando sobre o campo de extração, dependendo do tipo e modelo da plataforma. Estão entre as maiores estruturas móveis do mundo e existem em diferentes tipos, como pode ser visto na Figura 5. O critério de escolha do modelo utilizado obedece algumas variáreis como profundidade de extração, vazão de produção, temperatura, clima e até densidade do hidrocarboneto (SPEIGHT, 2011).



Figura 5: Tipos de sistemas de produção offshore.

Os aços utilizados para a construção de plataformas e tubulações offshore para aplicações em mar profundo, ou em condições de baixa temperatura, precisam ter propriedades mecânicas que excedam as normalmente usadas na construção civil. É

Fonte: SPEIGHT, 2011.

necessário aumentar a resistência, tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão para o desenvolvimento desses aços (LEI; JUN; YU, 2013).

O ambiente marinho é o mais corrosivo de todos os meios naturais e compreende, desde a atmosfera contaminada com sal do mar, até regiões mais profundas do oceano e o lodo sobre o fundo do mar. A corrosão é uma das principais causas de deterioração nas estruturas marítimas e produção *offshore*. Afeta a vida útil dos equipamentos de processo e tubulações e pode resultar em falha estrutural, vazamento, perda de produto, poluição ambiental e perda de vida. A corrosão por pite é considerada uma das formas mais comuns de corrosão para estruturas marítimas e *offshore* (BHANDARI *et al.*, 2015).

A corrosão por pite é muito perigosa, difundida e difícil de ser detectada. Tem sido uma questão de grande preocupação para indústrias marinhas e *offshore* por vários anos. As dissoluções levam à formação de cavidades em metais ou ligas, que são expostos a soluções contendo ânions agressivos. A maioria das falhas de pites nos setores *offshore* são causadas por íons cloreto (BHANDARI *et al.*, 2015).

3.3 Aço carbono

Aço carbono são ligas metálicas compostas por ferro além de outros elementos residuais resultantes dos processos de fabricação. O aço normalmente é considerado como aço carbono, quando as proporções de outros elementos não excedam determinadas percentagens. Tanto os aços quanto os ferros fundidos são materiais essencialmente compostos por ligas de ferro-carbono e podem ser classificadas em aços ou ferros fundidos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Os aços carbono estão entre os materiais mais utilizados na indústria devido a combinação de características como força, ductilidade, soldabilidade e custo razoável em comparação com materiais estruturais alternativos. Por outro lado, apresentam baixa resistência à corrosão em condições de operação corrosivas e, nesses casos, precisam de proteção adicional (SABABI; TERRYN; MOL, 2017).

Na indústria de petróleo e gás, o aço carbono tem sido amplamente utilizado como material de tubulação devido a vários fatores, dentre eles está o seu baixo custo. Entretanto este material é suscetível à corrosão devido à presença de espécies corrosivas, como por exemplo CO_2 , H_2S , O_2 e Cl^- (SUN *et al.*, 2018).

Os aços são ligas ferro-carbono, nos quais o teor de carbono pode variar de 0,008% p/p a 2,06% p/p e com elementos residuais decorrentes do processo de fabricação: manganês,

silício, fósforo e enxofre além de outros componentes em teores muito menores (CHIQUITO, 2013).

Dentro do grupo dos aços há uma classificação quanto ao teor de carbono que possuem. Os aços de baixo carbono, que possuem um máximo de 0,3% deste elemento e apresentam grande ductilidade. Os aços de médio carbono, que possuem de 0,3% p/p a 0,6% p/p de carbono. E os aços de alto carbono, que possuem mais do que 0,6% p/p de carbono e apresentam elevada dureza e resistência mecânica após têmpera (CHIQUITO, 2013).

Existem inúmeras composições para os aços carbono, como por exemplo, o utilizado por BELGHIT *et al.*, 2017, para estudar a inibição da corrosão pelo ácido clorídrico por composto orgânico com uma composição química de 0,370% C, 0,230% Si, 0,680% Mn, 0,016% S, 0,077% Cr, 0,011% Ti, 0,059% Ni, 0,009% Co, 0,160% Cu e o ferro (Fe) com alta predominância.

3.3.1 Metalurgia: tratamento térmico

Tratamento térmico é o processo de aquecimento e resfriamento em condições controladas de ligas metálicas, ferrosas e não ferrosas, que tem por objetivo modificar as suas propriedades mecânicas e elétricas. Dessa forma obtém-se uma variedade de propriedades que permitem que as ligas sejam adequadas a diversas aplicações, conseguindo-se tais efeitos com reduzidos gastos financeiros (VALE, 2011).

O tratamento térmico imprime as seguintes características aos materiais que passam por esse tipo de processo: Remoção de tensões internas, aumento ou diminuição da dureza, aumento da resistência mecânica, melhoria da ductilidade, melhoria da usinabilidade, melhoria da resistência ao desgaste, melhoria da resistência à corrosão, melhoria da resistência ao calor, melhoria das propriedades elétricas e magnéticas (VALE, 2011).

Os tratamentos térmicos mais comuns dos aços são: recozimento, normalização, têmpera e revenimento. A Figura 6 mostra um resumo dos principais tratamentos térmicos existentes na atualidade. A modificação de determinadas propriedades pela aplicação de tratamentos térmicos é devida às modificações estruturais que se produzem nos aços (CHIAVERINI, 2004).

Os tratamentos térmicos de recozimento são divididos em alívio de tensões, recozimento para recristalização, recozimento para homogeneização, recozimento pleno, recozimento isotérmico, dentre outros. O que diferencia cada um desses tratamentos térmicos de recozimento são os produtos formados e a aplicação prática do material tratado. Com isso,

definem-se temperaturas de aquecimento, formas de aquecimento, meios e tipos de resfriamento diferentes, adequados a cada tipo de resultado esperado (VALE, 2011).



Figura 6: Resumo dos tratamentos térmicos mais comuns.

Fonte: Adaptado de COSTA, 2003.

Qualquer processo de recozimento consiste em três estágios: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) retenção ou "imersão" a essa temperatura e (3) resfriamento, geralmente à temperatura ambiente. O tempo de resfriamento é um parâmetro importante nesses procedimentos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A normalização consiste no aquecimento acima da zona crítica seguida de um resfriamento ao ar, que visa refinar o aço fundido para uma composição mais homogênea, portanto, esta técnica é utilizada em materiais que já foram laminados ou forjados (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

3.3.2 Usinagem

A usinagem é um dos processos de fabricação de determinado material metálico. Os processos de usinagem consistem em alterar as dimensões de uma peça metálica, com equipamentos exclusivos como, por exemplo, o torno mecânico. As superfícies dos componentes metálicos devem ser adequadas ao tipo de função que estão sendo produzidas para exercer. Assim, a necessidade do estudo do acabamento superficial aumenta à medida que crescem as exigências do projeto (DOTTO *et al.*, 2014).

A depender do método empregado na usinagem de um material metálico para obtenção de sua superfície, pode ocorrer a formação um conjunto de irregularidades, com espaçamento regular ou irregular, que tendem a formar um padrão ou textura característicos em uma superfície. A estas irregularidades, que estão presentes em todas as superfícies, por mais perfeitas que estas sejam, dá-se o nome de acabamento superficial (SOUZA, 2016).

A importância do acabamento superficial justifica-se pela sua relação com fatores como resistência à corrosão. Superfícies com acabamentos superficiais mais pobres, com rugosidade elevada, tendem a reter maior quantidade de líquidos, vapores e sais do que superfícies melhor acabadas. Desse modo, tornam-se mais vulneráveis à corrosão (SOUZA, 2016).

Liu e colaboradores (2017), investigaram o comportamento corrosivo de ligas de alumínio usinadas por lixa de 1 mm de profundidade. Foi concluído que a usinagem originou uma deformação na superfície metálica, propiciando uma camada eletroquímica mais ativa, portanto, mais susceptível à corrosão quando exposta a solução salina acidificada.

Com relação ao acabamento por polimento, Yue, Yu e Man (2002), verificaram que uma superfície metálica de alumínio respondeu à corrosão por pite em solução salina, de maneira diferente, de acordo com os três materiais utilizados para polir o corpo de prova: usinagem de descarga elétrica por fio, torneamento de metal duro e diamante de ponto único.

Existem também estudos de usinagem de tecnologias mais modernas, como a realizada por laser, que reduz significativamente a suscetibilidade à corrosão sob tensão de materiais metálicos, como estudados por Sundar e colaboradores (2016). A técnica de choque a laser possui limitações de comprimento da região trabalhada, mas apresenta um ótimo resultado quando se trata da superfície interna de tubulações com diâmetros reduzidos.

3.3.3 Acabamento superficial: Fosfatização

A técnica de revestimento com fosfato é um processo que adere uma concentração de certas espécies iônicas em uma superfície, favorecendo a precipitação do composto de fosfato metálico. Para prevenção de corrosão e resistência ao desgaste, a camada de fosfato deve ser densa, finamente estruturada e firmemente ligada ao material. Existem vários tipos de revestimentos de fosfato, mas os três revestimentos mais comuns utilizados na indústria para a prevenção da corrosão são fosfato de ferro, fosfato de zinco e fosfato de manganês (WANG; LIAU; TSAI, 2006).

Dentre os três fosfatos mais usados, o fosfato de manganês apresenta maior dureza e superior resistência à corrosão e ao desgaste, em vários estudos, para uma grande porcentagem de componentes de aço e ferro, que precisam de excelente resistência à corrosão. (FANG *et al.*, 2011).

Com o estudo da técnica de fosfatização detectou-se substâncias que deslocam o equilíbrio químico no sentido favorável. Essas substâncias são denominadas agentes

aceleradores, podendo ser oxidantes ou redutores. No caso do fosfato de manganês, é utilizado o acelerador oxidante constituído de ácido nítrico (HNO₃), que atua sobre o hidrogênio formado na superfície metálica, impedindo que o hidrogênio forme uma película gasosa isolante, transformando-o em água (REIS, 2014).

A fosfatização de manganês propicia aumento da resistência mecânica das propriedades de retenção de lubrificantes. O alto peso do revestimento e a distribuição uniforme do tamanho do cristal também fazem com que haja aumento da resistência à corrosão. Esta técnica pode ser empregada em aços de alta resistência utilizados em tubulações da indústria de extração de gás e óleo (REYES; RODRÍGUEZ; ACEITUNO, 2015).

Também utilizada na indústria automobilística, a técnica de fosfatização melhora as propriedades de resistência à corrosão, capacidade de pintura e lubrificação do material utilizado na produção de carros (FOULADI; AMADEH; 2013).

Algumas variáveis são de relevante importância na aplicação de revestimentos por fosfatização, como a temperatura da solução e o potencial aplicado na formação de fosfato de manganês na superfície do aço que se deseja proteger. Resultados experimentais mostraram que o filme de fosfato de manganês pode ser formado com uma espessura ideal a 90 °C, como pode ser visto na Figura 7 (WANG; LIAU; TSAI, 2006).

Quanto aos testes de resistência à corrosão, medições por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em uma solução de NaCl a 3,5% m/v, indicaram que o revestimento de fosfato formado sob condições de polarização catódica exibiu uma resistência superior à polarização em condições de potencial anódico. A formação de uma camada densa de fosfato resultante da recristalização sob condições catódicas foi responsável pela maior resistência à polarização (WANG; LIAU; TSAI, 2006).

Figura 7: Micrografias mostrando a seção transversal dos aços após fosfatização de manganês em potencial de circuito aberto em (a) 70 °C, (b) 80 °C e (c) 90 °C.



Fonte: Adaptado de WANG; LIAU; TSAI, 2006.

3.4 Caracterizações da superfície

A depender dos testes que determinado material ou sistema é submetido, a caracterização poderá abranger a avaliação de propriedades mecânicas, elétricas, bioatividade, imunogenicidade, eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas e até mesmos a combinação de duas ou mais destas propriedades (MANSUR, 2012).

No procedimento de caracterização de materiais, podem-se definir os seguintes aspectos importantes a serem avaliados: Composição química: tamanho, forma e distribuição; fases e estruturas; microestrutura; superfícies, interfaces e recobrimentos (MANSUR, 2012).

3.4.1 Microscopia eletrônica

Uma das diferenças entre a microscopia eletrônica e a microscopia óptica seria a ampliação da imagem. O microscópio eletrônico consegue atingir visualizações de ordem superior a 2000x, o que abrange a observação de elementos estruturais muito finos ou pequenos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; MANSUR, 2012).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retro espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Esta técnica é um dos métodos de microscopia mais precisos disponíveis. Ela oferece uma alta resolução espacial (por exemplo, em comparação com microscopia óptica) e relativa facilidade de uso. Além de estudos qualitativos baseados em imagens MEV de diferentes materiais, informações quantitativas também podem ser extraídas deles, como por exemplo medidas quantitativas de propriedades geométricas no plano podem ser encontrados em diferentes campos (MARAGHECHI, 2018).

A superfície do material a ser observado é digitalizada com um feixe de elétrons e este feixe é coletado e exibido na mesma taxa de varredura de um tubo de raio catódico. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não ser polida e passada por ataque químico, mas deve ser eletricamente condutora. Aumentos de 10 a mais de 50.000 vezes são possíveis, assim como também grandes profundidades de campo. Acessórios para este tipo de microscópio permitem uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição elementar de áreas localizadas da superfície (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

O ensaio de MEV é uma técnica muito utilizada por pesquisadores, devida a sua eficiência em monitorar aspectos físicos bem refinados, como o estudo realizado por Chesnokova e colaboradores (2016), no qual foram observadas as superfícies de oleodutos através da MEV. A Figura 8 mostra os defeitos corrosivos formados em uma superfície de amostras de tubulação com um microscópio eletrônico de varredura.

Uma técnica associada à microscopia eletrônica de varredura é a espectroscopia de dispersão de energia, do inglês *Energy Dispersion Spectroscopy* (EDS), que compreende uma microanálise quantitativa ou qualitativa para fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. É uma das técnicas mais usadas para representação de composição elementar de superfície em microescala, com limite de detecção de aproximadamente 0,1% (VILLELA *et al.*, 2018).





Fonte: CHESNOKOVA et al., 2016.

3.4.2 Difração de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de Raios X (DRX) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios X (ALBERS et al., 2002).

A difração de Raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de Raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material no qua os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de Raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, dada pela Equação 1.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$
 Equação (1)

sendo θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, $\lambda \notin o$ comprimento de onda, "d" é a distância entre os planos de átomos e "n" a ordem de difração, como representado na Figura 9 (GOBBO, 2009).



Com relação às vantagens da técnica de difração de Raios X para a caracterização de fases, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS et al., 2002).

O instrumento tradicional de medida é o difratômetro com análises pelo método do pó. Neste equipamento a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico com a fonte de Raios X e a amostra, conhecido como a geometria parafocal Bragg-Brentano, esquematizada na Figura 10, que habilita a obtenção do ângulo 20 (JENKINS, 1989).



Fonte: Adaptado de JENKINS, 1989.

As intensidades obtidas em ângulos 2 θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal. As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2 θ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (JENKINS, 1989).

Pela sua facilidade e pelos inúmeros softwares disponíveis no mercado que auxiliam a interpretação gráfica dos resultados obtidos pelo método, vários autores citam a técnica com frequência. Awadh e Yaseen (2019), por exemplo, utilizaram a técnica de DRX para identificar estruturas polimorfas de sílica em matéria silicosa. A análise pelo DRX permitiu a distinção entre formas cristalinas e não cristalinas de sílica.

No ramo da medicina, Aguiar e colaboradores (2018) utilizaram a técnica de DRX para caracterização de materiais biocerâmicos. Os gráficos obtidos pela técnica foram eficientes na avaliação estrutural completa de biocerâmicas a base de cálcio, pertinentes para a criação de estruturas ósseas sintéticas.

3.5 Técnicas Eletroquímicas de corrosão

Segundo Gentil (2007) a corrosão eletroquímica pode ocorrer sempre que existir uma

DDP no sistema material metálico e o meio corrosivo, pois essa DDP propicia a formação de regiões anódicas e catódicas.

Existem diferentes técnicas eletroquímicas que podem ser usadas para identificar o comportamento corrosivo: potencial de circuito aberto e polarização linear são duas delas.

3.5.1 Potencial de corrosão

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Este potencial é dado pela interseção da curva de polarização potenciodinâmica anódica com a de polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas soma (WOLYNEC, 2003).

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, conforme esquematizado na Figura 11. Essa medida é também definida como medida de potencial em circuito aberto (WOLYNEC, 2003).

Figura 11: Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão, sendo ET o eletrodo de trabalho e ER o eletrodo de referência.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

3.5.2 Polarização anódica

A polarização anódica é uma técnica para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução) ou em potenciais nos quais predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante (WOLYNEC, 2003).

Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato,

através do qual é possível medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial por meio de um registrador.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Estes instrumentos altamente sensíveis permitem estudar as propriedades eletroquímicas de um determinado analito em solução (KELLNER *et al.*, 2015).

As curvas de polarização experimentais representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 12 apresenta esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

Figura 12: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização, sendo ET o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra-eletrodo.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Através da técnica de polarização, informações sobre a taxa de corrosão, susceptibilidade, passividade, bem como o comportamento catódico de um sistema eletroquímico podem ser obtidos. Numerosas variáveis podem influenciar a taxa de uma determinada reação eletroquímica, incluindo a temperatura, a condição superficial do material em estudo, bem como o ambiente químico em que o experimento é realizado (ENOS, 1997).

Uma curva de polarização anódica teórica é ilustrada na Figura 13. A varredura começa a partir do ponto 1 e progride na direção positiva até o ponto 2. Existem uma série de características notáveis na curva.

Figura 13: Polarização anódica.



Fonte: Adaptado de ENOS, 1997.

O circuito aberto ou o potencial de restrição está localizado no ponto A. Neste ponto potencial, a soma das taxas de reação anódica e catódica na superfície do eletrodo é zero. Como resultado, a corrente medida será próxima de zero. À medida que o potencial aumenta, chega-se à região B, que é a região ativa. Nesta região, a oxidação do metal é a reação dominante. O ponto C é conhecido como o potencial de passivação e à medida que o potencial aplicado aumenta acima desse valor, a densidade da corrente diminui com o potencial crescente (região D) até a baixa densidade de corrente passiva, região E (ENOS, 1997).

No ponto F conclui-se que o potencial atingiu um valor suficientemente positivo. Este ponto pode ser chamado de ponto de separação potencial. A corrente aplicada aumenta rapidamente (região G). Este aumento pode ser devido a uma série de fenômenos, dependendo da combinação liga/ambiente (ENOS, 1997).

Para alguns sistemas (por exemplo, ligas de alumínio em água salgada), esse aumento repentino da corrente pode indicar a quebra localizada da passividade, enquanto que outros podem ser dissolução transpassiva. Para algumas ligas como o cobalto, por exemplo, o aumento repentino da corrente deve-se à presença do oxigênio. Deve salientar-se que este é um diagrama esquemático que ilustra algumas das possíveis regiões presente em uma varredura de polarização potenciodinâmica anódica. Dependendo da natureza de um sistema particular, algumas ou todas essas características podem estar presentes (ENOS, 1997).

Alguns metais e ligas normalmente ativos, em condições ambientais particulares, perdem sua reatividade química e tornam-se extremamente inertes. Esse fenômeno, denominado passividade, é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas.

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em uma ampla variedade de atmosferas como resultado da passivação. Eles contêm pelo menos 11% cromo que, como um elemento de liga de solução sólida em ferro, minimiza a formação de ferrugem (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A passivação pode ser explicada em termos de potencial de polarização. A curva de polarização para um metal que sofre passivação terá a forma geral, mostrada na Figura 14. Em valores de potencial relativamente baixos, dentro da região "ativa" o comportamento é linear como é para metais normais. Com potencial crescente, a densidade atual de repente diminui para um valor muito baixo que permanece independente do potencial; isso é denominado "região passiva". Finalmente, em valores de potencial ainda maiores, a densidade da corrente aumenta novamente com o potencial, na região "transpassiva" (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Figura 14: Curva esquemática de polarização para um metal que exibe uma transição ativa-passiva.



Fonte: Adaptado de ENOS, 1997.

As causas do fenômeno da polarização podem ser as mais diversas. Além de contatos galvânicos, na prática, a polarização pode ocorrer: pela presença de meio oxidante, pela diferença de concentração iônica, pela diferença de temperatura, pela diferença de aeração ou por uma fonte externa (GENTIL, 2007).

A polarização pode ser definida em três tipos: polarização por concentração, causada pela variação de concentração que ocorre entre a área do eletrólito que está em contato com a superfície do metal; polarização por ativação, decorrente de uma barreira energética à transferência eletrônica; e a polarização Ôhmica, resultante da queda da densidade de corrente que circula uma célula eletroquímica (GENTIL, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais estudados neste trabalho foram amostras de aço P25BM, com teor de carbono entre 0,25 a 0,30%, com quatro tipos diferentes de acabamento superficial, sendo: usinado simples, usinado simples com fosfato de manganês, usinado com rosca e usinado com rosca e fosfato de manganês.

Como solução eletrolítica foi utilizada solução salina 3,5% m/v, para simular as condições marinhas.

4.2 Métodos

O procedimento experimental foi dividido em três etapas distintas:

- 1. Preparo das amostras;
- 2. Ensaios eletroquímicos de corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v;
- Caracterização das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos.
 A seguir serão apresentadas as metodologias detalhadas para cada uma dessas etapas.

4.2.1 Preparo das amostras

As amostras de tubulação foram cortadas transversalmente com lâmina de serra, em tamanhos padronizados, sendo as amostras usinadas com rosca 3,0 x 2,0 x 1,0 cm e as usinadas simples, $3,0 \times 2,0 \times 2,0 \times 2,0$ cm, conforme observado na Figura 15.



Figura 15: Corpo de prova de aço P25BM cortado da tubulação.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos os corpos de provas foram soldados com fio de cobre, utilizando solda de eletrodo revestido tipo E 6013 de 2,5 mm, da marca Balmer e, posteriormente, embutidos a frio em resina acrílica da marca Metalotest, conforme Figura 16.



Figura 16: Corpo de prova soldado com fio de cobre e embutido em resina acrílica.

Os corpos de prova não foram lixados para não haver alteração no acabamento superficial dos mesmos, já que o tipo do acabamento é objeto de interesse desse estudo. Os procedimentos de preparo das amostras foram realizados nos laboratórios de soldagem e metalografia da Faculdade Presidente Antônio Carlos de Conselheiro Lafaiete (UNIPAC – Lafaiete).

4.2.2 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados em triplicata, no Laboratório de Engenharia Química IV do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, campus Alto Paraopeba. Após o preparo das amostras as mesmas foram submetidas aos ensaios de potencial de circuito aberto (do inglês *Open Potential Circuit* - OCP) e polarização anódica.

A solução usada nos ensaios foi o cloreto de sódio 3,5% m/v, concentração salina que simula as condições marinhas, preparada com água destilada e reagente de grau analítico

(SILVEIRA, 2013). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e com aeração natural. Para análise do comportamento eletroquímico foi utilizado um potenciostato da *OMNIMETA INSTRUMENTOS* PG-3906.

Compondo a célula eletroquímica, foram utilizados o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como referência, o eletrodo de platina como contra-eletrodo e a amostra de aço carbono P25BM soldado com fio de cobre e embutido em resina acrílica como eletrodo de trabalho, conforme observado na Figura 17 (KARTSONAKIS *et al.*, 2016).

Figura 17: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios, composta por (a) contra-eletrodo, (b) eletrodo de trabalho e (c) eletrodo de referência.



4.2.2.1 Ensaio de OCP – Potencial de circuito aberto

Foram feitas medidas do potencial de circuito aberto em solução 3,5 % m/v de NaCl para simular as condições marinhas, temperatura ambiente, em meio naturalmente aerado, com os eletrodos de trabalho estacionários, durante 1h de imersão (BENTISS *et al.*, 2001; BOUAZAMA *et al.*, 2017; HARUNAA *et al.*, 2018). O potencial de corrosão de cada amostra foi determinado pelos dados adquiridos pelo potenciostato e registrados pelo computador, ao final deste ensaio. Os testes de medida de potencial de circuito aberto foram feitos em triplicata.

4.2.2.2 Ensaio de polarização anódica

Os ensaios foram realizados utilizando uma velocidade de varredura de 0,2 mV/s (HARUNAA *et al.*, 2017) e a faixa de potencial foi entre -500 mV a 1,6 V, em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), determinado a partir do potencial de circuito aberto medido após

1 hora de imersão da amostra no eletrólito (ASTM G5, 1999). Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente e naturalmente aerada.

4.2.3 Ensaio de dureza

Foram realizados ensaios de dureza Brinell (do inglês *Hardness Brinell* - HB) no durômetro da marca *MITUTOYO* nas amostras nos laboratórios de mecânica e metalografia da Faculdade Presidente Antônio Carlos de Conselheiro Lafaiete (UNIPAC – Lafaiete).

4.2.4 Ensaio de difratometria de Raios X

As soluções residuais de cada amostra foram filtradas a vácuo, secas em estufa de secagem por oito horas em temperatura média de 100 °C e maceradas em cadinho de cerâmica com pistilo até obtenção de um pó fino e homogêneo. O pó obtido foi analisado no difratômetro de Raios X, utilizando varredura de 5° a 90° com uma tensão de 40 kV e 15 mA (AWADH; YASEEN, 2019).

4.2.5 Ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

Os ensaios de MEV e EDS foram realizados no laboratório de microscopia do Instituto Federal de Minas Gerais, campus Ouro Preto, com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEJA 3. Nenhuma das amostras passou por ataques químicos para evidenciar os contornos de grãos, a fim de preservar a estrutura da superfície, visto que o acabamento superficial é o objeto de interesse neste estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Polarização potenciodinâmica anódica

Antes do ensaio de polarização, foi realizado um ensaio de OCP por 1 (uma) hora para que o sistema metal solução atingisse o equilíbrio entre a solução eletrolítica e o eletrodo de trabalho. Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto. Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo (BENTISS *et al.*, 2001; BOUAZAMA *et al.*, 2017; HARUNAA *et al.*, 2018).

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica são apresentados abaixo. Na Figura 18 são apresentadas as curvas de polarização de um ensaio em triplicata das amostras do aço P25BM nos acabamentos superficiais estudados.



Figura 18: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para cada acabamento superficial do aço P25BM.

A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente (WOLYNEC, 2003).

Pela análise gráfica da Figura 18, a presença dos disparos das densidades de correntes pode indicar a presença de corrosão localizada, o que ocorre nas amostras com acabamento de fosfato de manganês. Uma observação que se faz após os ensaios eletroquímicos de corrosão é que as amostras usinado simples e usinado com rosca não apresentaram valores muito diferentes de potencial de corrosão, indicando que esse tipo de acabamento superficial não influenciou no processo corrosivo.

Os valores médios do potencial de corrosão referente às triplicatas de cada ensaio de polarização potenciodinâmica anódica estão apresentados na Tabela 2 e na Figura 19. Dados os desvios padrões amostrais pequenos, é possível afirmar que todas as amostras apresentam uma confiabilidade estatística alta, visto que o desvio padrão baixo indica se os valores dos conjuntos amostrais estão próximos à média (TRIOLA, 2005).

polarização anódica.						
Acabamento superficial	E _{corr} (V) médios Ag/AgCl	Desvio padrão (o)				
Usinado simples	-0,829	0,0143				
Usinado simples + fosfatização	-0,916	0,0368				
Usinado com rosca	-0,824	0,0270				

-0,852

0,0091

Usinado com rosca + fosfatização

 Tabela 2: Potenciais de corrosão médios para os diferentes tipos de acabamento superficiais para o ensaio de polarização anódica.

Para as amostras com usinagem simples e usinagem com rosca, o potencial de corrosão foi menor para o acabamento que recebeu a camada de fosfato. Observou-se que a aplicação da camada protetora de fosfato de manganês é eficiente na promoção da redução do potencial corrosivo do material, sendo menos resistente à corrosão na solução de NaCl 3,5% m/v. Isso porque o potencial de oxidação do Mg^{+2} é maior que o do Fe⁺² (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; GENTIL, 2007).



Figura 19: Potenciais de corrosão (E_{corr}) médios para os diferentes tipos de acabamento superficiais para o ensaio de polarização.

Como o ensaio de polarização é um ensaio destrutivo, durante a realização do mesmo foi possível observar que as amostras com a presença da camada de fosfato apresentavam um maior acúmulo de produto de corrosão com relação às que não apresentavam esta camada protetora. Neste caso, a camada de fosfato de manganês é destruída progressivamente, confirmando mais uma vez que tal revestimento é menos resistente à corrosão na solução de NaCl 3,5% m/v. Na Figura 20 está demonstrada a diferença das soluções nos ensaios de polarização para amostras sem e com a presença da camada de fosfato de manganês.

Figura 20: Ensaio de polarização em (a) amostra sem fosfatização e (b) amostra com fosfatização.



Vale ressaltar também que as amostras com revestimento de fosfato de manganês apresentaram-se menos resistentes à corrosão no meio eletrolítico estudado, além de apresentar corrosão localizada, uma corrosão severa que pode gerar perfurações e possíveis falhas ao equipamento de aço P25BM.

5.3 Ensaio de dureza

Nos ensaios de dureza Brinell (do inglês *hardness Brinell* - HB), realizados no durômetro MITUTOYO, foram utilizadas esferas de aço carbono, conforme orientação da ASTM E10 (2015), que dita que análises realizadas em aço carbono devem utilizar tais esferas com diâmetro de 2,5 mm. A força aplicada, também determinada pela ASTM E10 (2015), foi de 187,5 KN.

Devido ao valor pequeno da deformação formada na superfície para a medição da dureza Brinel, utiliza-se uma relação matemática entre a profundidade (p) e o diâmetro da deformação para chegar à fórmula matemática que permite o cálculo da dureza, HB, representada a seguir, pela Equação 2.

$$HB = \frac{2.P}{\pi . D . [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$$
Equação (2)

Sendo D o diâmetro da esfera de aço carbono, d o diâmetro da impressão ocasionada na amostra de aço P25BM e P a força aplicada. Os resultados do ensaio de dureza para as amostras antes e depois do ensaio de corrosão estão listados na Tabela 3.

Acabamento superficial	HB antes	HB depois	% de diminuição	
Usinado simples	254,6	206,6	18,9	
Usinado simples + fosfatização	211,4	187,2	11,4	
Usinado com rosca	254,6	206,5	18,9	
Usinado com rosca + fosfatização	211,4	187,2	11,4	

Tabela 3: Resultados dos ensaios de dureza Brinell

Com base nos resultados encontrados para a dureza do material, o aço estudado se enquadra em uma classificação denominada como aço facilmente usinável (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A dureza de um aço é ditada pelo tratamento térmico que o material recebe em seu processo de fabricação. O tratamento térmico de recozimento diminui a sua dureza, mas confere um aumento na usinabilidade do material (CHIAVERINI, 2004). Como o aço estudado passa por processos de usinagem (usinagem simples ou rosca), é necessário que ele seja um material resistente, porém com uma escala de dureza que permita este acabamento superficial. Após o ensaio de corrosão, a dureza do material diminuiu em proporções pequenas, mas consideráveis. Foi observado que o percentual de redução da dureza nas amostras com camada de fosfato ocorreu em proporções menores. Isso pode ser justificado pela rede cristalina do fosfato de manganês, onde os grãos podem variar de 3 a 50µm, tendo a forma de plaquetas de face hexagonal, com orientação em diversos ângulos. O crescimento dos cristais ocorre tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal, o que confere certa porosidade ao material como observado por Reis (2014).

Estima-se que íons de cloro e sódio podem preencher os espaços vazios ou interstícios entre os átomos hospedeiros de fósforo e manganês da camada protetora, conferindo uma maior dureza ao material (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Reis (2014) também observou que na análise de formação da camada fosfatizada, foram identificadas heterogeneidades nos cristais. Essas irregularidades fazem com que os cristais formados tenham crescimento diferenciado com regiões de alta energia, justificando, também, a dificuldade na redução da dureza do material.

5.2 Ensaios de MEV e EDS

Foram avaliadas as superfícies de cada amostra antes e após o processo corrosivo com diferentes aumentos, para evidenciar a presença de corrosão localizada. Os resultados estão apresentados nas figuras seguintes.

Para avaliar quais amostras mais resistiram à corrosão ao final do ensaio corrosivo, imagens de MEV das superfícies foram obtidas. A Figura 21 mostra a imagem da superfície da amostra usinada simples antes e depois da corrosão. É possível observar que a superfície se tornou bastante irregular e disforme devido a formação dos produtos de corrosão.



Figura 21: Imagem de MEV da superfície usinada simples (a) antes da corrosão e (b) após a corrosão. Aumento de 1000x.

Após o processo corrosivo, a superfície da amostra usinada simples apresentou muitas irregularidades e alguns pontos de acúmulo de produto de corrosão, porém, percorrendo toda a superfície examinada, não houve nenhuma identificação de formação de pites.

A Figura 22 mostra a imagem da superfície da amostra usinada simples com a camada de proteção de fosfato de manganês antes e depois da corrosão.



Figura 22: Imagem de MEV da superfície usinada simples com proteção de fosfato de manganês (a) antes da corrosão e aumento de 245x e (b) após a corrosão com aumento de 51x.

Para esta configuração da superfície, a camada de fosfato de manganês sofreu considerável mudança aliada à nítida descamação.

A Figura 23 mostra a imagem da superfície da amostra usinada com rosca antes e

depois da corrosão. É possível observar o depósito de produtos de corrosão, porém percorrendo toda a superfície da amostra, não houve a formação de pites. O processo de produção do rosqueamento faz com que o material se torne mais propício à corrosão devido à agressão mecânica sofrida pela superfície, observação feita após as análises de MEV, pois pelos ensaios eletroquímicos não houve variação significativa dos resultados para as amostras usinadas simples e com rosca, quando não apresentavam a camada de fosfato.

Figura 23: Imagem de MEV da superfície usinada com rosca (a) antes da corrosão e aumento de 250x e (b) após a corrosão com aumento de 248x.



A Figura 24 mostra a imagem da superfície da amostra usinada com rosca com a camada de proteção de fosfato de manganês antes e depois da corrosão.

Assim como ocorrido na superfície de usinagem simples, a camada de fosfato de manganês apresentou fragilidade e descamação, ocasionando uma superfície com descamação significativa.

Essa nítida descamação confirma o fato de que a camada de fosfato de manganês adicionada ao metal reduz sua resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v, atuando a camada de fosfato como uma proteção anódica para prolongar a vida útil do material.

 SEM HY: 20.0 kV
 W0: 23.43 mm Det: SE
 200 µm
 VEGA3 TESCAN IFMG - Ouro Preto

Figura 24: Imagem de MEV da superfície usinada com rosca com proteção de fosfato de manganês (a) antes da corrosão e aumento de 245x e (b) após a corrosão com aumento de 59x.

As Figuras 25 (a) e (b) mostram o resultado do ensaio de EDS para as amostras usinadas simples e com rosca com o acabamento superficial de fosfato de manganês após o processo corrosivo. Em ambas as condições, foram identificados a presença de ferro e oxigênio, sugerindo a formação de óxidos de ferro, comuns de serem encontrados em materiais metálicos que sofreram oxidação por corrosão (GAO *et al.*, 2018). A identificação de ferro e cromo nas análises de EDS pode significar a destruição da camada de fosfato de manganês pela descamação e o início da corrosão do aço.

(b)

(a)

Também foram identificados compostos de manganês e fósforo como esperado, já que a composição da solução de fosfato utilizada para ser aderida ao material para proteção é de fórmula química $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2.4H_2O$, o fosfato de manganês tetra hidratado (Reis, 2014).

Figura 25: Ensaio de EDS para amostra (a) usinada simples e (b) usinada com rosca, ambas com a camada de fosfato de manganês, após o processo de corrosão.



5.3 Composição Química

Para identificar a composição química do material, foi realizada uma análise de espectrometria de emissão óptica. Os resultados estão listados na Tabela 4.

Componente	С	Ca	Со	Cr	Cu	Mn	Мо	N2
% mássica	0,242	0,002	0,003	0,933	0,035	0,491	0,252	0,004
Componente	Nb	Ni	Р	S	Si	Ti	V	W
% mássica	0,018	0,033	0,010	0,003	0,186	0,016	0,005	0,004

Tabela 4: Composição química do aço P25BM obtida por espectrometria de emissão óptica.

Foi possível identificar que o aço P25BM é um aço de baixo carbono, classificado como aço baixa liga de alta resistência, ou seja, aço com teor de carbono inferior a 0,25%, com teor total de elementos de liga inferior a 2,0%. Os elementos de liga mais usuais em aços

dessa classificação são: níquel, manganês, cromo, molibdênio, vanádio, tungstênio, cobalto, silício e cobre (CHIAVERINI, 2004).

5.4 Ensaio de difratometria de Raios X da solução resultante

Foram observadas significativas quantidades de depósitos nas soluções residuais após os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, como pode ser visto na Figura 18. Este material sólido foi analisado por DRX. As Figuras 26 (a), (b), (c) e (d) apresentam os difratogramas obtidos com o auxílio do *software Origin Pro*.

Figura 26: Difratogramas de resíduos de amostra com acabamento superficial (a) usinado simples, (b) usinado simples com fosfato de manganês, (c) usinado com rosca e (d) usinado com rosca e fosfato de manganês.



(b)

Usinada Simples



O ensaio de DRX fornece dados valiosos sobre a composição que se desprendeu do material após o processo corrosivo. Portanto, através do ensaio de EDS, foi possível identificar alguns dos compostos presentes no material.

Com as informações dos elementos encontrados na superfície do material, obtidas pelo ensaio de EDS, obteve-se os possíveis produtos de corrosão, através dos picos dos difratogramas com o auxílio da base de dados do *American Mineralogist Crystal Structure Database Record* (AMCSD).

Os picos que se aproximaram do produto de corrosão desenvolvido na solução foram das seguintes substâncias compostas: Mn₃Cr₃O₄, ZnFe₂O₄ e ZnFeCrO₄. A Figura 27 apresenta os picos das substâncias acima citadas comparando com os picos da amostra usinada simples. Como os produtos das 4 amostras apresentaram picos bem próximos e como os óxidos identificados no *software* apresentam picos em fases similares, pôde-se estimar a composição dos produtos de corrosão. As análises dos produtos de corrosão depositados conseguem

indicar como a proteção externa se deu, já que os produtos formados retardam a redução do oxigênio nas amostras.



Figura 27: Picos referenciados no programa *X'pertHighScore* comparado com o pico da amostra usinada simples.

Associando o resultado de EDS com o DRX, identificaram-se pela a presença de ferro, fosfato, oxigênio e manganês na superfície do metal, propondo-se que, de acordo com os compostos analisados, o produto decantado é o óxido de cromo-manganês (Mn₃Cr₃O₄) para as amostras com rosca com proteção de fosfato de manganês.

Percebe-se, então, que a camada de fosfato de manganês forneceu uma proteção ao metal analisado. Já para a amostra usinada simples com proteção, percebeu-se a presença de ferro, oxigênio e cromo na superfície, indicando que o produto de corrosão foi o cromato de ferro e zinco (ZnFeCrO₄), mostrando que o ferro da amostra foi atingido e precipitado pela ligação com os outros íons da liga, somado a não permanência nem do fosfato nem do manganês na superfície como agentes protetores.

6 CONCLUSÕES

Foi avaliado o comportamento corrosivo do aço P25MB, com diferentes acabamentos superficiais, em presença de solução salina 3,5% m/v, através de técnicas eletroquímicas. Estas técnicas se mostraram eficientes na identificação dos resultados.

Com o ensaio de OCP, todas as amostras atingiram a estabilidade entre a solução de NaCl 3,5% m/v e a superfície metálica do eletrodo de trabalho, comprovando que o tempo experimental utilizado, de acordo com a literatura, foi suficiente.

Com o ensaio de polarização anódica, foi possível observar que o potencial de corrosão diminuiu para as amostras que possuíam a camada de fosfato de manganês, condição que indica que as amostras foram menos resistentes à corrosão. Fato que pode ser explicado pela dissolução da camada de fosfato de manganês, que gerou um maior acúmulo de produto de corrosão na solução final.

Para o ensaio mecânico de dureza Brinell, foi possível concluir que a dureza do material diminui após o processo corrosivo, mas que a camada de fosfato contribui para que a redução da dureza ocorra em proporções menores, visto que a estrutura cristalina do fósforo e do manganês contribui para a aderência de cristais de sódio e cloro nos interstícios da superfície fosfatada.

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura permitiu confirmar os resultados encontrados no ensaio de polarização anódica: todas as amostras apresentaram acúmulo de produto de corrosão, mas as amostras com a camada de proteção de fosfato de manganês apresentaram acúmulos mais uniformes e descamações pontuais ao processo corrosivo.

O ensaio de espectroscopia por energia dispersiva, EDS, aliado ao ensaio de difratometria de Raios X, indicaram a presença de cromo, ferro, fosfato, oxigênio e manganês, demonstrando que a camada de fosfato danificada pela corrosão localizada permitiu o meio salino atingir o aço e desta forma a corrosão do metal aconteceu.

Com o auxílio do *software X'pertHighScore*, estimou-se que os picos encontrados no ensaio de DRX, aproximam-se das substâncias compostas Mn₃Cr₃O₄, ZnFe₂O₄ e ZnFeCrO₄. O produto decantado para as amostras com rosca com proteção de fosfato de manganês é o óxido de cromo-manganês (Mn₃Cr₃O₄) e para as amostras usinadas simples com proteção de fosfato de manganês foi o cromato de ferro e zinco (ZnFeCrO₄), sugerindo que o aço P25BM sofreu corrosão.

- AGUIAR, H.; CHIUSSI, S.; ÁLVAREZ, M. L; GONZÁLEZ, P.; SERRA, J. Structural characterization of bioceramics and mineralized tissues based on Raman and XRD techniques. Ceramics International. v. 44, p. 495-504, 2018.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de X. Cerâmica. v. 48, p. 34-37, 2002.
- AL-SABAGH, A. M.; MIGAHED, M. A.; SADEEK, S. A.; EL BASIONY, N. M. Inhibition of mild steel corrosion and calcium sulfate formation in highly saline synthetic water by a newly synthesized anionic carboxylated surfactant. Egyptian Journal of Petroleum. In press, 2018.
- AGÊNCIA ANP NACIONAL DO PETRÓLEO. GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás Natural no Brasil: Rodadas de Licitações 2017-2019. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/Oportunidades-no-Setor-de-Petroleo-e-Gas-Natural-no-Brasil_v3.pdf. Acesso em 03 de outubro de 2018.
- ASTM. Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials. Designation: E 10 15. 2015.
- ASTM. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Designation: G 5 94. 1999.
- AWADH, S. M.; YASEEN, Z. M. Investigation of silica polymorphs stratified in siliceous geode using FTIR and XRD methods. Materials Chemistry and Physics. v. 228, p. 45-50, 2019.
- BENTISS, F.; LAGRENÉE, M.; ELMEHDI, B.; MERNARI, B.; TRAISNEL, M; VEZIN, H. Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 3,5-Di(n-Tolyl)-4-Amino-1,2,4-Triazole Adsorptionon Mild Steel in Acidic Media. Corrosion Science Section. v. 58, p. 399-407, 2001.

BHANDARI, J.; KHAN, F.; ABBASSI, R.; GARANIYA, V.; OJEDA, R. Modelling of

Pitting Corrosion in Marine and Offshore Steel Structures - A Technical Review. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. v. 37, p. 39-62, 2015.

- BOUAZAMA, S.; COSTA, J.; DESJOBERE, J. M.; BENALI, A.; GUENBOUR, A. Use of Lavandula Pedunculata Essential Oil as a Green Corrosion. Journal of Materials and Environmental Sciences. v. 8, p. 2946-2955, 2017.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARDOSO, C. *Revestimentos de níquel químico para proteção contra corrosão*. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- CHESNOKOVA, M. G.; SHALAJ, V. V.; KRAUS, Y. A.; CHERKASHINA, N. V.; MIRONOV, A. Y. Analysis of corrosion defects on oil pipeline surface using scanning electron microscopy and soil thionic and sulfate-reducing bacteria quantification. Procedia Engineering, v. 152, p. 247-250, 2016.
- CHIAVERINI, A. Aços e ferros fundidos. 4. ed. São Paulo: Editora ABM, 2004.
- CHIQUITO, M. A. Comparação de desempenho de aços de baixa liga frente à corrosão atmosférica e corrosão eletroquímica. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.
- COMUNICAÇÃO BACIA DE SANTOS. *Pré-sal.* Disponível em https://www.comunicabaciadesantos.com.br/conteudo/pr%C3%A9-sal-bacia-de-santos.html. Acesso em: 03 de out de 2018.
- COSTA, E. M. *Aços*. PUC RS, 2003. Disponível em: www.em.pucrs.br/~eleani/Protegidos/ classificacaoacos.ppt3. Acesso em: 12 mai. 2018.
- CUI, M.; REN, S.; ZHAO, H.; WANG, L.; XUE, Q. Novel nitrogen doped carbon dots for corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl solution. Applied Surface Science. v. 443, p. 145-156, 2018.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras.* 1ed. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

- DOTTO, A. R.; SEIMETZ, A. C.; CARLIN, A. C.; FÜHR, H. K.; GELATTI, M. R.; ALVES,
 V. J. Influência das condições de usinagem por torneamento na rugosidade da peça.
 FAHOR, RS, 2014. Disponível em: http://www.fahor.com.br/publicacoes/TFC/EngMec/2014/index.html. Acesso em: 25 jun 2018.
- ENOS, D. G. The Potentiodynamic Polarization Scan. Technical Report, 1997.
- FANG, L.; XIE, L; HU, J.; LI, W.; ZHANG, W. T. Study on the growth and corrosion resistance of manganese phosphate coatings on 30CrMnMoTi alloy steel. Physics Procedia. v. 18, p. 227-233, 2011.
- FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. Arabian Journal of Chemistry. Science Direct. v. 10, 2017.
- FOULADI, M.; AMADEH, A. Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating. Electrochimica Acta. v.106, p.1-12, 2013.
- GAO, S.; BROWN, B.; YOUNG, D.; SINGER, M. Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion. Corrosion Science. v. 135, p. 167-176, 2018.
- GENTIL, V. Corrosão. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- GOBBO, L. A. Aplicação da difração de -x e método de rietveld no estudo de cimento Portland. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- HARUNAA, K.; OBOTB, I. B.; ANKAHC, N. K.; SOROURB, A. A.; SALEHA, T. A. Gelatin: A Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Oil Well Acidizing Environment. Journal of Molecular Liquids. v. 264, p. 515-525, 2018.
- JAOUHARI, A. E.; KAYA, S.; JADI, S. B.; AOUZAL, Z.; BOUABDELLAOUI, M.; BAZZAOUI, E. A.; ERDOAN, S.; BAZZAOUI, M. Experimental and MDS studies of corrosion inhibition of carbon steel by saccharinate sodium. Surfaces and interfaces. v. 10, p. 11-18, 2017.

- JENKINS, R. Instrumentation. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., v. 20, 1989.
- KARTSONAKIS, I. A.; STANCIU, S. G.; MATEI, A. A.; HRISTU, R.; KARANTONIS, A.; CHARITIDIS, C. A. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. Corrosion Science. v. 112, p. 289-307, 2016.
- KELLNER, K.; POSNICEK, T.; ETTENAUER, J.; ZUSER, K.; BRANDL, M. A new, lowcost potentiostat for environmental measurements with an easy-to-use PC interface. Procedia Engineering. v. 120, p.956-960, 2015.
- LEI, Z. Y.; JUN, C.; YU, L. *Corrosion behavior of rusted 550 MPa grade offshore platform steel.* Journal of iron and steel research. v. 20, p. 66-73, 2013.
- LIU, B.; ZHANG, X.; ZHOU, X.; HASHIMOTO, T.; WANG, J. *The corrosion behaviour of machined AA7150-T651 aluminium alloy.* Corrosion Science. v. 126, p. 265-271, 2017.
- MANSUR, S. M. *Técnicas de caracterização de Materiais*. Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. 1ª ed. Guanabara Koogan, 2012.
- MATTIOLI, G. G. Avaliação da corrosão interna em minerodutos brasileiros para transporte de minério de ferro. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2016.
- MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science. New York: Springer, 2010.
- MARAGHECHI, S.; HOEFNAGELS, J. P. M.; PEERLINGS, R. H. J.; GEERS, M. G. D. Correction of scan line shift artifacts in scanning electron microscopy: An extended digital image correlation framework. Ultramicroscopy. v. 187, p. 144-163, 2018.
- OTHMAN, N. K.; YAHYA, S.; ISMAIL, M. C. Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. v. 70, p. 299-310, 2019.
- PERRONE, O. V. A indústria Petroquímica no Brasil. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- PETROBRAS PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. Pré-sal. Disponível em

http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/. Acesso em 03 de outubro de 2018.

- PHULL, W. B. Marine Corrosion. Shreir's Corrosion. v.2, p. 1107-1148, 2010.
- PONTE, H. A. *Fundamento da corrosão*. Apostila. Disciplina: Eletroquímica aplicada e Corrosão. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. 18p. 2003.
- REIS, R. C. Estudo da cinética de formação da camada de fosfato de Mn em superfície de aço baixo carbono. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2014.
- REYES, C. G.; RODRÍGUEZ, A. S.; ACEITUNO, J. C. F. Degradation and crystalline reorganization of hureaulite crystals during the manganese phosphating of a high strength steel. Surface & Coatings Technology. v. 275, p.10–20, 2015.
- RODRIGUES, L. A.; SAUER, I. L. *Exploratory assessment of the economic gains of a presalt oil field in Brazil.* Energy Policy. v.87, p. 486-495, 2015.
- RODRIGUES, L. M. Estudo da corrosão do aço para dutos API 5L X56 em solos do RS. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2006.
- SABABI, M; TERRYN, H.; MOL, J.M.C. The influence of a Zr-based conversion treatment on interfacial bonding strength and stability of epoxy coated carbon steel. Progress in Organic Coatings. v. 105, p. 29-36, 2017.
- SINGH, R. Corrosion Control for Offshore Structures. 1ed. Oxford, 2014.
- SILVEIRA, D. M. Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável lean duplex UNS S32304 usando a espectroscopia de impedância eletroquímica. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.
- SOUZA, A. J. Processos de fabricação por usinagem. UFRS, RS, 2016. Disponível em: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ajsouza/processos_usinagem.htm. Acesso em 25 de Junho de 2018.

- SPEIGHT, J. G. Handbook of Offshore Oil and Gas Operations. ISBN, Gulf Professional Publishing, 444p., 2011.
- SUN, C.; LI, J.; SHUANG, S.; ZENG, H.; LUO, J. Effect of defect on corrosion behavior of electroless Ni-P coating in CO saturated NaCl solution. Corrosion Science. v. 134, p. 23-37, 2018.
- SUNDAR, R.; GANESH, P.; KUMAR, B. S.; GUPTA, R. K.; NAGPURE, D. C.; KAUL, R.; RANGANATHAN, K.; BINDRA, K. S.; KAIN, V.; OAK, S. M.; SINGH, B. *Mitigation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Machined 304L Stainless Steel Through Laser Peening*. Journal of Materials Engineering and Performance. v. 25, p. 3710-3724, 2016.
- TERZI, R.; MAINIER, F. B. Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore. Tecno-lógica. v. 12, p. 14-21, 2008.
- TRIOLA, M. F. Introdução à estatística. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 696 p.
- VALE, A. R. M. Tratamento térmico. Belém: IFPA; Santa Maria: UFSM, 2011.
- VILLELA, R. A.; ADLER, C.; CARABALLO, I.; KUENTZ, M. Electron microscopy/energy dispersive x-ray spectroscopy of drug distribution in solid dispersions and interpretation by multifractal geometry. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. v. 150, p. 241-247, 2018.
- WANG, C. M.; LIAU, H. C.; TSAI, W. T. Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. Surface & Coatings Technology. v. 201, p. 2994-3001, 2006.
- WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2003.
- YUE, T. M.; YU, J. K.; MAN, H. C. Corrosion behavior of aluminum 2009/SiC composite machined to different conditions. Journal of Materials Science Letters. v. 21, p. 1069-1072, 2002.

YU, H.; XU, X.; YU, Z. Pitting-corrosion on internal wall of tee-pipe joined with main-pipe for seawater tank-washing system of a tanker. Engineering Failure Analysis. v. 104, p. 439-447, 2019.