

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205 EM
MEIO CORROSIVO COM PRESSÃO PARCIAL DE CO₂**

Andressa Caroline Mauss

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre
2018

CIP - Catalogação na Publicação

Mauss, Andressa Caroline

Estudo eletroquímico do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 em meio corrosivo com pressão parcial de CO₂ / Andressa Caroline Mauss. -- 2018.

62 f.

Orientador: Luis Frederico Pinheiro Dick.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Corrosão. 2. eletroquímica. 3. pressão parcial de CO₂. 4. aço inoxidável Duplex. I. Dick, Luis Frederico Pinheiro, orient. II. Título.

Dedico este trabalho de diplomação à todas as pessoas que me apoiaram nesta conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, pela orientação, aconselhamento e conhecimento transmitido.

À empresa Sourtec-Engenharia de corrosão, pelo suporte para a realização deste trabalho e a todos os colegas e amigos, em especial ao MSc. Russel Lysyk, Gabriel Cardoso, Marco Antônio Sperling, Jaqueline Delazari, Leonardo Freitas Muffato e Eng. Eliakin Luz de Abreu pelo apoio, auxílio e aconselhamento

Ao Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr) pelo disponibilidade de equipamentos e pela realização de ensaios, e aos colegas e amigos, MSc.Thiago Vignoli Machado, Dr.Álvaro Pritzel dos Santos e Dr.Natália Feijó Lopes pelo auxílio, aconselhamento e apoio neste trabalho.

Aos meus amigos, em especial à minha amiga Dr. Sara Matte Manhabosco pela irmandade e apoio, e as minhas amigas do apartamento 21 pela amizade e força diária no meu último ano de graduação.

Ao João Brancher Bertoncello pelo tempo, ajuda e aconselhamento nas análises de MEV.

À minha família, em especial aos meus pais, pelo incentivo, amor, valores e educação que sempre me proporcionaram.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Corrosão por CO ₂	3
2.2 Aço Inoxidável Duplex.....	5
2.3 Corrosão por Pite.....	6
2.4 Técnicas Eletroquímicas.....	9
2.4.1 Potencial de Circuito Aberto.....	10
2.4.2 Voltametria Cíclica.....	11
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
3.1 Material Utilizado.....	12
3.2 Soluções Utilizadas.....	13
3.3 Corpos de Prova.....	13
3.4 Técnicas Eletroquímicas.....	15
3.4.1 Potencial de Circuito Aberto.....	16
3.4.2 Voltametria Cíclica.....	16
3.5 Caracterização pós teste.....	17
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 Análise Metalográfica.....	18
4.2 Microdureza.....	19
4.3 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X.....	20

4.4	Potencial de Circuito Aberto.....	21
4.4.1	Aço Inoxidável Duplex SAF 2205.....	21
4.4.2	Platina.....	24
4.5	Voltametria Cíclica.....	25
4.5.1	Aço Inoxidável Duplex SAF 2205.....	25
4.5.1.1	Influência da Pressão Parcial de CO ₂ em 3M NaCl.....	25
4.5.1.2	Influência da Pressão Parcial de CO ₂ em 0,3M NaCl.....	27
4.5.1.3	Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO ₂ de 50bar.....	30
4.5.1.4	Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO ₂ de 1bar.....	32
4.5.2	Platina.....	36
4.6	Caracterização Pós Teste.....	38
4.6.1	Microscopia Óptica.....	38
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
5.0	CONCLUSÕES.....	44
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	“Riser” flexível.....	5
Figura 2.2	Mecanismo de crescimento de pite.....	8
Figura 3.1	Fluxograma das etapas de corte.....	13
Figura 3.2	Fluxograma da preparação dos corpos de prova.....	14
Figura 3.3	Fluxograma das etapas de corte por disco abrasivo.....	14
Figura 3.4	Fluxograma das etapas de corte por eletroerosão.....	15
Figura 4.1	Vista ao MO da seção transversal do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 atacada com 20% NaOH.....	18
Figura 4.2	Vista ao MO da seção longitudinal do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 atacada com 20% NaOH.....	19
Figura 4.3	Microdureza nas fases do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 (a) medida na fase branca (b) medida na fase marrom.....	20
Figura 4.4	Microestrutura do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 por MEV com indicação dos pontos analisados por EDS.....	21
Figura 4.5	Potencial de circuito aberto do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.....	22
Figura 4.6	OCP do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 durante o aumento de pressão parcial de CO ₂	23
Figura 4.7	Potencial de Circuito aberto da Platina.....	24
Figura 4.8	VC Influência da Pressão Parcial de CO ₂ em 3M NaCl.....	25
Figura 4.9	VC Influência da Pressão Parcial de CO ₂ em 3M NaCl, curvas ampliadas.....	26
Figura 4.10	VC Influência da Pressão Parcial de CO ₂ em 0,3M NaCl.....	28
Figura 4.11	VC Influência da Pressão Parcial de CO ₂ em 0,3M NaCl, curvas ampliadas.....	29
Figura 4.12	VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO ₂ de 50bar.....	30
Figura 4.13	VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO ₂ de 50bar, curvas ampliadas.....	31
Figura 4.14	VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO ₂ de 1bar.....	33

Figura 4.15	VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO ₂ de 1bar, curvas ampliadas.....	34
Figura 4.16	Mecanismo proposto para inibição da repassivação do pite no α -Fe.....	36
Figura 4.17	Voltametria Cíclica da Platina, Pressão Parcial de CO ₂ de 50bar e solução de 3M de NaCl.....	37
Figura 4.18	Voltametria Cíclica da Platina, Pressão Parcial de CO ₂ de 50bar e solução de 3M NaCl, curvas ampliadas.....	38
Figura 4.19	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 50bar e 3M NaCl (Condição 1), (a)500x (b) 1000x.....	40
Figura 4.20	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 1bar e 3M NaCl (Condição 3), (a)500x (b)1000x.....	40
Figura 4.21	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 50bar e 0,3M NaCl (Condição 2), (a) (b) 1000x.....	40
Figura 4.22	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 1bar e 0,3M NaCl (Condição 4), (a)(b) 1000x.....	41
Figura 4.23	Mecanismo proposto para corrosão próxima ao pite.....	41
Figura 4.24	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 50bar e 3M NaCl (Condição 1).....	42
Figura 4.25	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 1bar e 3M NaCl (Condição 3).....	43
Figura 4.26	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 50bar e 0,3M NaCl (Condição 2).....	44
Figura 4.27	Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 50bar e 0,3M NaCl (Condição 2), (a)região exposta na análise (b) região protegida por resina na análise.....	44
Figura 4.28	Pite no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO ₂ de 1bar e 0,3M NaCl (Condição 4).....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Reações envolvidas na precipitação do carbonato de ferro.....	4
Tabela 3.1	Composição química (% em massa) fornecida pelo certificado de qualidade.....	12
Tabela 3.2	Condições estudadas com a técnica de Voltametria Cíclica.....	16
Tabela 4.1	Microdureza (HV) do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.....	20
Tabela 4.2	Valores obtidos em porcentagem atômica (%) dos pontos analisados por EDS.....	21
Tabela 4.3	Potenciais de pite e de Repassivação em 3M NaCl, 50bar e 1bar de Pressão Parcial de CO ₂	27
Tabela 4.4	Potenciais de pite e de Repassivação em 0,3M NaCl, 50bar e 1bar de Pressão Parcial de CO ₂	29
Tabela 4.5	Potenciais de pite e de Repassivação em 50bar de Pressão Parcial de CO ₂ , 3M e 0,3M de NaCl.....	32
Tabela 4.6	Potenciais de pite e de Repassivação em 50bar de Pressão Parcial de CO ₂ , 3M e 0,3M de NaCl.....	34
Tabela 4.7	Potenciais de Pite e de Repassivação em todas as condições.....	35
Tabela 4.8	Reações e seus Potenciais.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CE	Contra Eletrodo;
CO ₂	Dióxido de Carbono;
CP	Corpo de prova;
Cr	Cromo;
E _{corr}	Potencial de Corrosão;
E _{rp}	Potencial de Repassivação;
E _p	Potencial de Pite;
EDS	Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X.
FeCO ₃	Carbonato de Ferro, siderita;
H ₂ S	Gás Sulfídrico;
H ₂ CO ₃	Ácido Carbônico;
Mo	Molibdênio;
MO	Microscopia Óptica;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
Ni	Níquel;
N	Nitrogênio;
NaOH	Hidróxido de Sódio.
OCP	Potencial de Circuito Aberto;
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
Pt	Platina;
RE	Eletrodo de Referência;
SCC	<i>Stress Cracking Corrosion</i> , Resistência a cloretos;
VC	Voltametria Cíclica;
WE	Eletrodo de Trabalho;

RESUMO

O presente trabalho avaliou o comportamento eletroquímico do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 em duas diferentes pressões parciais de CO_2 (p_{CO_2}), 50bar e 1bar, e em duas diferentes soluções de cloreto, 3M e 0,3M NaCl, para identificar a corrosão por pites das fases ferrita e austenita. Para isso foram realizados ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP) na condição mais severa, p_{CO_2} de 50bar e 3M NaCl, e ensaios de Voltametria Cíclica (VC) com as quatro variáveis. Além disso, foram realizadas as duas técnicas (OCP e VC) na Platina na condição mais severa a fim de identificar as reações do eletrólito. Análises em Microscópio Óptico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas como forma de caracterizar a corrosão gerada nos ensaios de VC. Com isso, pôde-se concluir que a fase ferrita sofre preferencialmente corrosão localizada e uniforme em todas as condições estudadas se comparada a fase austenita, e que a nucleação do pite inicia nos contornos de grão e seu crescimento acontece para dentro da ferrita. Além disso, o efeito da p_{CO_2} é maior no potencial de pite e ainda maior no potencial de repassivação em menor concentração de cloreto, ou seja, o cloreto tem maior influência sobre a nucleação do pite e a p_{CO_2} sobre a repassivação.

Palavras-chave: corrosão por CO_2 , corrosão por pite, Aço Inoxidável Duplex.

ABSTRACT

This study evaluated the electrochemical behavior of Duplex Stainless Steel SAF 2205 in two different partial pressures of CO₂, 50bar and 1bar, and two different solutions of chloride, 3M and 0,3M NaCl, to identify the pitting corrosion in the ferrite and austenite phases. For this purpose, were made a Open Circuit Potential (OCP) at the most several conditional, 50bar of partial pressure of CO₂ and 3M NaCl, and a Cyclic Voltammetry (VC) with all variables. Besides that, were made the two techniques (OCP and VC) in Platinum, at 50bar of partial pressure of CO₂ and 3M NaCl, to identify the reactions of the electrolyte. Analyses in Optical Microscope (MO) and Scanning Electron Microscope (MEV) were made as a way of characterizing the corrosion generated by the VC's. It can be concluded that the ferrite phase undergoes localized and uniform corrosion in all the studied conditions when compared to the austenite phase, and the pit nucleation occur on the grain boundary and its growth occurs into the ferrite. In addition, the effect of p_{CO2} is higher on the pitting potential and even higher in the repassivation potential at lower chloride concentration, ie, the chloride has greater influence on pit nucleation and the p_{CO2} on repassivation.

Key-words: Sweet Corrosion, Pitting Corrosion, Duplex Stainless Steel.

1.0 INTRODUÇÃO

A descoberta de reservatórios gigantes de hidrocarbonetos em águas ultra profundas na Bacia de Santos no Brasil ocorreu em novembro de 2007. Estes reservatórios são denominados da área pré-sal pois estão localizados abaixo de 2 km de camada de sal, e acima desta camada, estão mais 3 km de reservatórios clásticos e 2km de coluna da água. Portanto estes reservatórios estão em profundidades de até 7 km

Com o grande número de barris de petróleo produzidos pelos reservatórios do pré-sal, há estimativas de que as emissões de CO₂ serão quadruplicadas, visto que os gases destes reservatórios tem 3 a 4 vezes mais CO₂ que os campos do pós-sal. Devido a este fato, injeta-se CO₂ nos reservatórios para diminuir a emissão de gás carbônico e também como fluido de injeção para recuperação adicional de óleo e gás (KETZER,*et al.*, 2014).

Muitos estudos abordam a relação do gás CO₂ com a corrosão. Estes estudos normalmente apontam para resultados relacionados aos mecanismos de formação do carbonato de ferro (FeCO₃) na superfície de aços ao carbono (GAO *et al.*, 2011; WEI *et al.*,2015) e à mecanismos e taxas de corrosão (ALMEIDA *et al.*,2017) em meios contendo alta pressão parcial de CO₂ e ambiente salino, característicos das explorações de óleo e gás. Entretanto, há pouquíssimos estudos relacionados à aços Inoxidáveis utilizados neste mesmo meio, como o aço Inoxidável Duplex SAF 2205 (ASM Metals Handbook, Vol 13C, 2006).

O aço Inoxidável Duplex é um dos aços mais resistentes à corrosão por pites utilizados na indústria “*offshore*”. É constituído de duas fases, a fase ferrita e a fase austenita, ambas em proporções semelhantes. Previsivelmente, estas fases contêm concentrações diferentes de elementos estabilizadores da ferrita, como o Cromo (Cr), Molibdênio (Mo) e Silício (Si) e de elementos estabilizadores da austenita, como o Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Nitrogênio (N), principalmente. Estes elementos têm grande influência na corrosão localizada, sendo assim, o comportamento destas fases frente a este tipo de corrosão será possivelmente diferente.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo eletroquímico através da polarização do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 sob alta pressão parcial de CO₂ e em meio de cloreto para identificar uma possível diferença no comportamento das fases ferrita e austenita frente a corrosão por pite.

Abaixo estão listados os objetivos específicos deste trabalho:

- Identificar o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.
- Identificar se há variação no potencial de corrosão do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 durante o aumento de pressão parcial de CO₂.
- Identificar as reações que acontecem no eletrólito através da técnica de Voltametria Cíclica na Platina.
- Identificar o Potencial de Pite (E_p) e de Repassivação (E_{rp}) do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 em diferentes pressões parciais de CO₂ com diferentes concentrações de cloreto.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria do petróleo e gás utilizava até os anos 1980 em suas operações apenas o aço carbono. Com aumento na profundidade das explorações e por consequência a exposição do aço a ambientes mais extremos, como a presença de gases H_2S e CO_2 , maiores temperaturas e pressões, fez com que iniciasse o desenvolvimento de ligas para estas aplicações, como ligas de Níquel, aços Inoxidáveis Ferríticos, Austeníticos e Duplex (HEIDERSBACH, Robert, 2011).

2.1 Corrosão por CO_2

Corrosão por CO_2 ou “*sweet corrosion*” como chamada em inglês, vem sendo um grande problema na exploração de óleo e gás, produção e transporte desde os anos 1940. Nos últimos anos devido à grande descoberta de reservatórios de petróleo no campo do pré-sal no Brasil, a preocupação com este tipo de corrosão vem aumentando, pois, estas reversas contêm grandes quantidades de CO_2 (ALMEIDA *et al.*, 2017). Além disso, o CO_2 é utilizado para recuperação avançada de petróleo, que consiste na sua injeção nos reservatórios através de oleodutos aumentando a vida útil dos mesmos. Este método também beneficia a redução das emissões de CO_2 para o meio ambiente (WEI *et al.*, 2015).

O CO_2 por si só não é corrosivo, porém, em contato com a água do mar contida nos reservatórios, gera ácido carbônico (H_2CO_3), que pode entrar em contato com o aço presente nos oleodutos através da degradação do cimento ou pela migração através de canais ou fratura, provocando um dos maiores desafios na integridade dos poços, a corrosão sob alta pressão parcial de CO_2 e ambiente salino.(HASSANI *et al.*, 2014). O H_2CO_3 é um ácido fraco, que sofre duas ionizações, produzindo os ânions bicarbonato, carbonato e íons hidrogênio, que atuam como oxidantes (ASM Metals Handbook, Vol 13C, 2006).

Em pH's baixos, a presença deste ácido carbônico irá reagir diretamente com o aço, causando perda de massa e corrosão por pite. Trincas de fadiga podem ser iniciadas nestes pites por serem concentradores de tensão no material (ASM Metals Handbook, Vol

13C, 2006). Além disso, na presença de oxigênio, e preferencialmente em altas temperaturas, produtos de corrosão como o carbonato de ferro (FeCO_3) ou carbonatos mistos e/ou óxido de ferro (Fe_3O_4) podem se formar devido as reações eletroquímicas de dissolução anódica do Ferro e de desprendimento catódico do Hidrogênio.

A formação de carbonato de ferro na superfície dos aços ocorre quando o limite de solubilidade dos íons Fe^{2+} e CO_3^{2-} excede, então há a combinação destes para a formação do filme de FeCO_3 (LOPES, 2017). As reações envolvidas na formação deste produto de corrosão podem ser visualizadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1- Reações envolvidas na precipitação do carbonato de ferro (REVIE,2011), (LOPES,2017).

Nome da reação	Reação
Hidratação do Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
Dissociação do Ácido Carbônico	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
Dissociação do ânion Bicarbonato	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
Dissolução anódica do Ferro	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
Precipitação do Carbonato de Ferro	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$

A tendência à formação destes filmes aumenta quanto maior a temperatura e o pH, porém a corrosão por CO_2 normalmente é observada em temperaturas baixas a intermediárias. Muitos poços de bombeamento estão nesta faixa de temperatura (abaixo de 100°C), favorecendo a corrosão por CO_2 e por pite.

Nessas temperaturas, o filme de carbonato de ferro possui descontinuidades e não possui boa aderência à superfície. Essas características tornam o filme instável, perdendo capacidade protetora pois através das descontinuidades ocorrem a formação de pites e perda de metal acelerada (ASM Metals Handbook, Vol 13C, 2006).

A corrosão por CO_2 é classificada como corrosão interna, pois o CO_2 presente nos fluidos entra em contato interno e direto com os “risers” durante a exportação de petróleo ou durante a sua injeção para recuperação avançada de petróleo (ILMAN, 2014). A corrosão interna inicia-se localmente, desenvolve-se lentamente e sua taxa aumenta de acordo com a concentração de CO_2 , temperatura e pressão (YANG *et al.*, 2017).

A parte mais interna de um oleoduto é a carcaça, conforme figura 2.1. O material selecionado para a carcaça precisa ter resistência suficiente a corrosão dos fluidos transportados, assim como a outros presentes por curtos períodos. Alternativamente, o

oleoduto pode precisar transportar água do mar contendo oxigênio, e se esse for o caso, a resistência à corrosão por cloretos também deve ser considerada (EEMUA, 1999). Além disso, a carcaça também entra em contato com CO₂ de injeção, como já citado anteriormente.



Figura 2.1- “Riser” flexível (PETROBRAS).

Um tipo de aço muito utilizado nas carcaças dos oleodutos para o transporte de óleo e gás é o aço Inoxidável Duplex. O aço Duplex do tipo S32205 ou S32750 são alguns dos tipos mais utilizados nas carcaças e nas válvulas das bombas (REVIE, 2011).

2.2 Aço Inoxidável Duplex

O aço Inoxidável Duplex pode ser descrito como um aço Cromo-Molibdênio ferrítico com quantidades suficientes de estabilizadores da austenita, produzindo por consequência um aço com quantidades semelhantes de ferrita e austenita na sua microestrutura. Este aço possui resistência à corrosão similar aos aços Inoxidáveis Austeníticos, porém sua resistência à SCC (*Stress Corrosion Cracking*) é muito superior (HEIDERSBACH, Robert, 2011).

A primeira geração de aços Inoxidáveis Duplex alcançava o balanço entre ferrita e austenita através da adição de níquel (Ni), produzindo aços de excelentes propriedades na forma recozida, porém com alta segregação de cromo (Cr) e molibdênio (Mo) entre as

duas fases, reduzindo significativamente sua propriedade de resistência à corrosão. A segunda geração, utilizava o nitrogênio (N), minimizando a segregação dos elementos Cr e Mo. Na terceira geração, uma nova classe de Duplex, como o 2205, alcançou além da alta resistência à corrosão, alta tenacidade, resistência à cloretos (SCC) e resistência à tração (ASM Metals Handbook, Vol. 13B, 2005).

A adição de maiores quantidades de cromo, molibdênio, tungstênio e nitrogênio a partir da terceira geração, fizeram com que houvesse um aumento na passividade do aço, aumentando a resistência à corrosão por pite (ASM Metals Handbook, Vol 13C, 2006).

A passividade dos aços Inoxidáveis Duplex, assim como os demais da classe de aços Inoxidáveis, fornece um mecanismo de proteção contra a corrosão que difere dos aços ao carbono. A diferença está na formação de uma camada de óxido que serve como uma barreira, separando o metal da atmosfera. O grau de proteção fornecido por essa camada de óxido para o aço é função da sua espessura, adesão e uniformidade. Em altas temperaturas esta camada de óxido é formada, porém em baixas temperaturas, o que se forma é um filme passivo, que deve ser contínuo, não poroso, insolúvel e se rompido, se regenerar na presença de oxigênio (ASM Metals Handbook, Vol. 13B, 2005).

A passividade apenas existe para condições e ambientes que sejam favoráveis, como a composição do aço e a presença de oxigênio, que é de suma importância. Se o filme passivo é rompido sob diferentes condições, que por consequência não permitam sua regeneração, a corrosão é iniciada. A corrosão iniciada neste tipo de aço devido à ausência de oxigênio ou à má escolha do tipo de aço Inoxidável para a aplicação pode gerar uma corrosão localizada, havendo perfuração, sendo este tipo de corrosão pior do que a corrosão uniforme apresentada por aços ao carbono (ASM Metals Handbook, Vol. 13B, 2005).

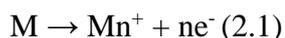
2.3 Corrosão por pite

A corrosão por pite é definida como a corrosão localizada da superfície de um metal, confinada a um ponto ou área pequena que toma a forma de cavidades (ABOOD, 2008). Normalmente a principal causa é a quebra localizada do filme passivo resultando na dissolução acelerada do metal. Diferentes parâmetros podem afetar este tipo de corrosão, como a composição do metal, temperatura, potencial de pite, condições do meio e da superfície (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003). A alta velocidade do fluxo de

fluido também pode influenciar a quebra deste filme passivo, além da presença de sólidos, como a areia (YANG *et al.*, 2017).

Uma das condições do meio muito importante é a presença de espécies aniônicas agressivas, como os íons cloreto, que é um íon agressivo devido ao seu ácido associado, o ácido clorídrico- HCl, o qual dissolve a maioria dos metais. Além disso, é um íon pequeno que possui alta difusividade, podendo modificar o filme passivo de maneira rápida (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003). A presença de O₂ e íons agressivos, gera uma pilha de corrosão, que se forma entre a superfície externa, passiva e catódica, e o interior da cavidade, ativa e anódica. Como a superfície do ânodo é muito menor que a do cátodo, a velocidade de corrosão pode se tornar elevada, aumentando a profundidade dessas cavidades (GEMELLI, 2001). O pite é considerado auto catalítico, pois uma vez que o pite começa a crescer, as condições locais são alteradas, promovendo o seu crescimento (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003).

O mecanismo responsável pela corrosão por pite pode ser explicado através de reações eletroquímicas anódicas e catódicas. Primeiramente, o ambiente dentro da cavidade se esgota de reagente catódico (O₂, por exemplo) deslocando as reações catódicas para a superfície, onde o reagente é mais abundante, tornando a cavidade rica em cátions metálicos resultantes da dissolução do metal. A reação 2.1 se refere a um cátion qualquer (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003).



Posteriormente, a concentração de uma espécie aniônica como o cloreto aumenta dentro da cavidade a fim de equilibrar a carga associada aos cátions e manter a neutralidade. Este enriquecimento de ânions ocorre por eletro migração em resposta ao gradiente de potencial desenvolvido entre o interior da cavidade e as regiões catódicas na superfície. Consequentemente, o pH dentro da cavidade diminui devido a hidrólise de cátions (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003).

A acidez desenvolvida dentro da cavidade através da liberação de íons hidrogênio não é neutralizada, deixando a cavidade enriquecida com cátions metálicos e ânions cloreto. Este ambiente ácido desenvolvido é agressivo para a maioria dos metais e tende a impedir a repassivação, promovendo o crescimento do pite (ASM Metals Handbook,

Vol. 13A, 2003). Através da figura 2.2 pode-se observar o mecanismo de crescimento de pite.

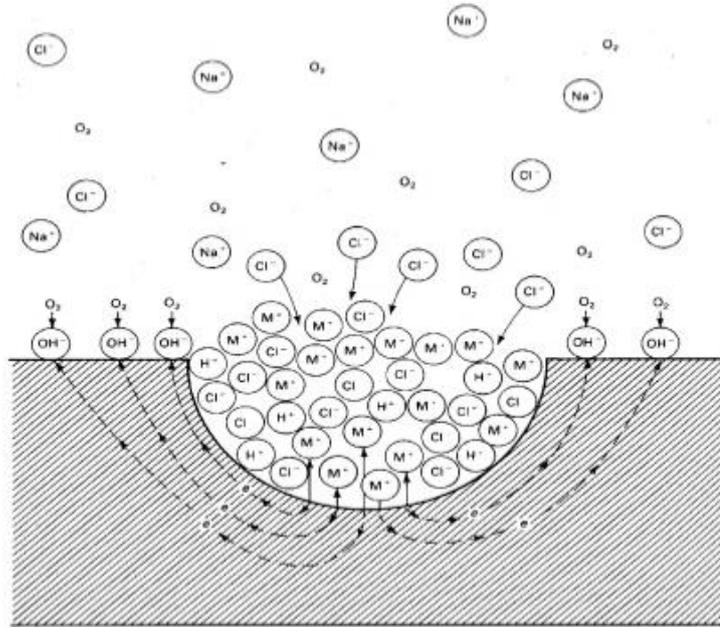


Figura 2.2- Mecanismo de crescimento de pite (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003).

Se o suprimento de oxigênio para a cavidade do pite não for suficiente, poderá haver a formação de um novo óxido, curando os danos ao filme passivo. Além do ambiente químico, a composição do aço também determina se um pite irá ou não ser repassivado (BHANDARI *et al.*, 2015).

A composição do metal e sua microestrutura têm grande importância sobre a corrosão por pite do aço. O cromo é um elemento essencial pois é ele que confere a passividade dos aços inoxidáveis. O potencial de pite cresce consideravelmente a medida que a quantidade de cromo aumenta a partir de 13%, que é conhecido como o valor crítico para ser considerado um aço inoxidável. Porém, é mais eficiente aumentar a resistência à corrosão adicionando outros elementos de liga, como o níquel, molibdênio e nitrogênio.

O níquel é um elemento estabilizador da austenita, aumenta razoavelmente a resistência à corrosão por pite. O molibdênio adicionado em pequenas quantidades pode melhorar a estabilidade do filme passivo, porém apenas na presença do cromo. O nitrogênio na classe de aços Duplex é essencial para aumentar o teor de austenita, diminuir a segregação de Cromo e Molibdênio e aumentar a resistência à corrosão da fase autênica (ASM Metals Handbook, Vol. 13B, 2005)

Levando em consideração a importante variável que é a composição química dos aços Inoxidáveis para a resistência à corrosão, desenvolveu-se um fator chamado PREN- *Pitting Resistance Equivalent Number*, como demonstrado na equação 2.2 (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003):

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} \quad (2.2)$$

Para aços Inoxidáveis Austeníticos e Duplex, onde o teor de nitrogênio também confere resistência à corrosão localizada, o PREN com a adição do fator de nitrogênio é mais recomendado, como segue na equação 2.3.

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} + 16\text{N} \quad (2.3)$$

Estudos eletroquímicos apresentam que há variações nos potenciais de pite de acordo com o material estudado. Normalmente curvas de polarização são utilizadas para entender o comportamento do pite, pois observa-se além do potencial de pite (E_p), também o potencial de repassivação (E_{rp}). Outra técnica utilizada é o potencial de circuito aberto- OCP, onde identifica-se o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga no meio estudado. Há ligas que já desenvolvem o potencial de pite nesta técnica (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003).

Geralmente, se a igualdade $E_{corr} \leq E_{rp} \leq E_p$ é satisfeita, a liga pode ser definida como resistente a corrosão por pite no meio estudado. Já se $E_{rp} \leq E_{corr} \leq E_p$, a liga não é resistente à corrosão por pite (YEVTUSHENKO *et al.*, 2014).

2.4 Técnicas Eletroquímicas

A corrosão é um processo eletroquímico composto de duas reações eletroquímicas, oxidação e redução, que acontecem na interface entre o metal e o eletrólito, e é por isso que técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para estudar os processos da corrosão (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003).

Os elementos básicos para um teste eletroquímico são:

- Eletrodo de Trabalho (WE);
- Um ou mais Contra Eletrodos (CE);

- Eletrodo de Referência (RE);
- Célula de teste com eletrólito;
- Potenciostato;
- Voltímetros para monitorar a corrente e o potencial(opcional);
- Dispositivos para a gravação dos dados obtidos;
- Computador com “*software*” e programa para plotar os gráficos(opcional);
- Gás Nitrogênio, Argônio ou outro para desaeração da solução(opcional);
- Termostato para controle da temperatura de teste(opcional).

Eletrodo de Trabalho: Pode ter a forma de cilindro ou de uma chapa. Normalmente a área utilizada é de 1cm^2 , porém áreas maiores são utilizadas quando pequenas correntes devem ser medidas e áreas menores quando grandes correntes são impressas.

Eletrodo de Referência: É o eletrodo que possui reações de potencial fixo e conhecido. O RE mais utilizado é o Eletrodo Saturado de Calomelano (SCE) devido a sua estabilidade e fácil acesso comercial. Outros eletrodos como Hg/HgSO_4 , Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 são também utilizados. A escolha do eletrodo depende do tipo de eletrólito do teste, como a presença de cloretos por exemplo, onde o mais indicado é o Ag/AgCl .

Contra Eletrodo: Um bom CE deve possuir boa condutividade elétrica e não deve oxidar com a passagem de corrente elétrica. Possui a função de fechar o circuito elétrico e é onde acontece a reação contrária ao Eletrodo de Trabalho. A platina é o material normalmente utilizado para este fim, assim como outros mais baratos como a grafita, aços inoxidáveis ou ligas de titânio.

Eletrólito: meio aquoso onde ocorrem as reações eletroquímicas e a passagem de corrente elétrica.

2.4.1 Potencial de Circuito Aberto- OCP

É o teste eletroquímico mais simples de se realizar. O teste consiste do uso de apenas dois eletrodos, o Eletrodo de Trabalho e o Eletrodo de Referência. O Contra Eletrodo não é utilizado durante o OCP pois nesta técnica, nenhuma corrente é imposta, ou seja, não há necessidade de ter um eletrodo para fechar o circuito elétrico. A técnica é

simplesmente a medida de potencial durante um período pré-determinado, onde irá se descobrir o potencial de corrosão do material em análise (WE) no eletrólito utilizado (ASM Metals Handbook, Vol. 13A, 2003). O potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial característico assumido por um metal numa solução de baixa resistividade elétrica (WOLYNEC, 2013). É uma medida do comportamento “natural” do sistema estudado na ausência de indução de corrosão.

2.4.2 Voltametria Cíclica

Na técnica de Voltametria Cíclica ou Potenciodinâmica Cíclica, realiza-se o levantamento de uma curva de polarização de um metal em uma solução de ensaio na direção anódica, a partir de um certo potencial e com uma velocidade de varredura padronizada. Geralmente a densidade de corrente é inicialmente pequena (10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e varia muito pouco com o aumento do potencial aplicado. Quando o potencial de pite é atingido ocorre um aumento brusco no valor da densidade de corrente.

Além do potencial de pite (E_p), mede-se através desta técnica o potencial de repassivação (E_{rp}). Quando o potencial de pite é atingido e há o aumento brusco da densidade de corrente, acontece a reversão da direção de varredura do potencial após a densidade de corrente atingir um valor previamente definido. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e a varredura assume o sentido catódico (WOLYNEC, 2013)

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material Utilizado

O material utilizado neste trabalho foi o aço Inoxidável Duplex que segue a classificação SAF 2205, e sua composição química foi fornecida pelo fabricante conforme tabela 3.1. Todos os ensaios deste trabalho foram realizados com o aço na forma como recebido, ou seja, nenhum tratamento térmico foi aplicado antes das análises.

Tabela 3.1 - Composição química (% em massa) fornecida pelo certificado de qualidade (CAMACAN).

Aço Duplex SAF 2205								
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S
0,0160	0,4370	1,5510	22,6100	5,5090	2,7300	0,1530	0,0259	0,0007

Este aço é composto por austenita e ferrita em proporções semelhantes. Com o objetivo de retirar da barra amostras que tivessem a maior área de exposição possível das fases para as análises eletroquímicas. Optou-se por fazer uma análise metalográfica para definir se o corte para retirada dos corpos de prova seria na seção transversal ou longitudinal do tarugo. A figura 3.1 ilustra os cortes realizados. As faces pretas são as faces onde foram feitas as metalografias.

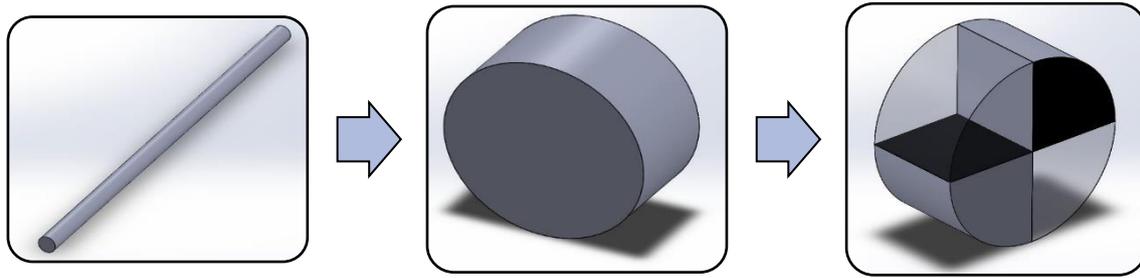


Figura 3.1- Fluxograma das etapas de corte

Além disso, após a análise metalográfica, se realizou uma análise de microdureza e de EDS (Microanálise por Energia dispersiva de Raios-X) no corte de interesse a fim de caracterizar as duas fases presentes no aço estudado

3.2 Soluções Utilizadas

A água do mar contém 3,5% de cloreto de sódio, ou seja, 0,6M (ROBERGE, 2012). A primeira solução utilizada nos ensaios possui concentração de cloreto cinco vezes maior do que a água do mar, ou seja, 3M NaCl. A segunda solução utilizada foi de 0,3M NaCl, ou seja, dez vezes mais diluída que a primeira.

3.3 Corpos de Prova

Para as análises eletroquímicas, todos os corpos de prova (CP's) seguiram o mesmo processo de preparação, como no fluxograma da figura 3.2.

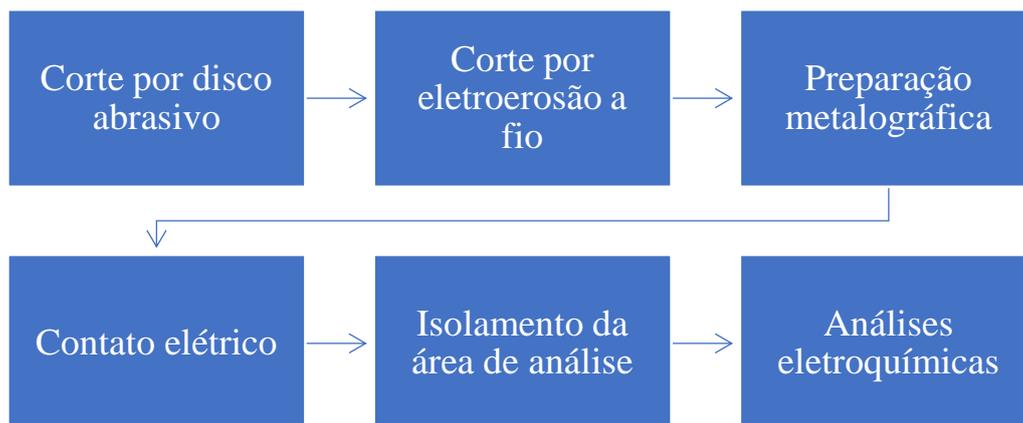


Figura 3.2 – Fluxograma da preparação dos corpos de prova.

Primeiramente, a barra foi cortada em seções transversais de 20mm de espessura e suas laterais arredondadas também foram cortadas, conforme figura 3.3.

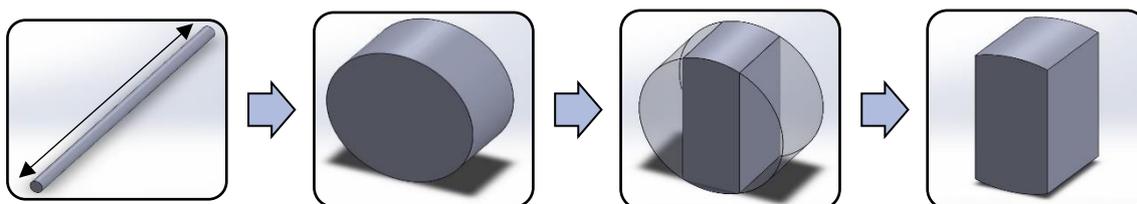


Figura 3.3- Fluxograma das etapas de corte por disco abrasivo.

Após as etapas realizadas por disco abrasivo indicadas na figura 3.3, os corpos de prova foram finalizados através de corte por eletroerosão, resultando em diversos corpos de prova de 3mm de espessura e área superficial de $20 \times 15 \text{mm}^2$. O processo de corte pode ser visualizado na figura 3.4, na qual a face de interesse está ilustrada em preto. Em todos os corpos de prova foi confeccionado um furo no canto superior esquerdo, com diâmetro de 4mm para posterior contato elétrico.

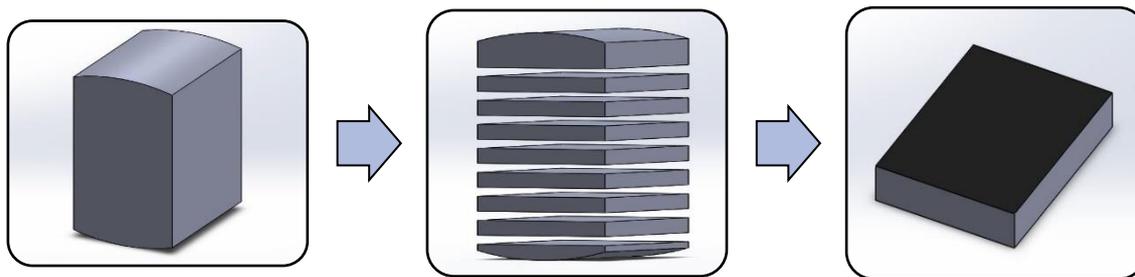


Figura 3.4- Fluxograma das etapas de corte por eletroerosão.

Posteriormente, todos os CP's foram lixados com lixas d'água de granulometria 80 a 1200 a fim homogeneizar a superfície e retirar qualquer resquício de cobre deixado pelo corte por eletroerosão a fio. Por fim, os CP's foram polidos com pasta de diamante de 1 μ m.

A fim de produzir eletrodos de trabalho, os CP's foram presos através do furo com um fio de Cobre para gerarem contato elétrico durante a análise eletroquímica e por fim, uma área aproximada de 100mm² ficou exposta para a análise e o restante foi isolado com resina epóxi.

3.4 Técnicas Eletroquímicas

Primeiramente, antes de cada ensaio, a solução de 20 litros utilizada durante cada análise (3 ou 0,3M NaCl) foi desaerada e saturada simultaneamente com CO₂ durante 20 horas. Após iniciava-se a montagem dos eletrodos necessários para cada análise na célula, garantindo que todos estavam isolados e com bom contato elétrico para posterior conexão com o potenciostato. Fechava-se a célula e então iniciava-se a transferência da solução. Terminada a transferência, iniciava-se a passagem de gás CO₂ na célula até atingir-se a pressão desejada e posteriormente o ensaio poderia ser iniciado.

Para obter informações acerca da corrosão por pite do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 e das reações do eletrólito na platina, foram feitos ensaios eletroquímicos com dois métodos, o ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e o ensaio de Voltametria Cíclica (VC). Em ambos os ensaios se utilizaram um potenciostato e o software NOVA 1.10 para obtenção dos dados. Em todas as análises eletroquímicas, a célula eletroquímica utilizada foi uma cuba de aço com interior teflonado e com capacidade de 20 litros.

3.4.1 Potencial de Circuito Aberto

Através da técnica de Potencial de Circuito Aberto determinou-se o potencial de corrosão do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 no meio mais agressivo, solução de 3M NaCl e pressão parcial de CO₂ de 50bar. Para isso utilizou-se um corpo de prova deste material como eletrodo de trabalho e um eletrodo de Referência de Ag/AgCl para aquisição do potencial durante 12 horas de ensaio. Simultaneamente, verificou-se a influência do aumento da pressão parcial de CO₂ no potencial de corrosão do aço estudado, monitorando-se o potencial durante o acréscimo de 5bar de pressão a cada 5 minutos até atingir-se a pressão parcial de CO₂ de 50bar.

A platina também foi utilizada nesta técnica com as mesmas condições aplicadas ao aço Inoxidável Duplex SAF 2205.

3.4.2 Voltametria Cíclica

Através da técnica de Voltametria Cíclica determinaram-se os potenciais de pite e potenciais de repassivação do aço Inoxidável Duplex SAF2205 em diferentes meios, como citados na tabela 3.2.

Tabela 3.2- Condições estudadas com a técnica de Voltametria Cíclica.

Condição	Pressão Parcial de CO₂ (bar)	Eletrólito-NaCl (M)
1	50	3
2	50	0,3
3	1	3
4	1	0,3

Para estas quatro diferentes condições foram feitas duplicatas. Utilizou-se o aço Inoxidável Duplex SAF 2205 como eletrodo de Trabalho, um eletrodo de Referência de Ag/AgCl e um Contra Eletrodo de Platina. Antes de cada análise, o aço permaneceu no eletrólito durante 30 minutos. Utilizou-se densidade de corrente de 10 mA/ cm² e velocidade de varredura de 1mV/s.

Através desta técnica também se estudou as reações do eletrólito no meio mais agressivo, citada na tabela 3.2 como condição 1, através do uso da platina como eletrodo

de Trabalho. Foram realizadas duas medidas, uma com velocidade de varredura de 10mV/s e outra com velocidade de 1mV/s, ambas com densidade de corrente de 10mA/cm².

3.5 Caracterização pós teste

A fim de identificar uma possível diferença na corrosão localizada entre as fases austenita e ferrita do aço Inoxidável Duplex SAF 2205, caracterizou-se as amostras das quatro condições citadas na tabela 3.2 ensaiadas por Voltametria Cíclica. Para caracterização das amostras utilizou-se o Microscópio Óptico e Microscópio Eletrônico de Varredura.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Metalográfica

Por meio de análise metalográfica das seções transversal (figura 4.1) e longitudinal (figura 4.2) do tarugo, observam-se as microestruturas de ferrita e austenita de acordo com cada corte realizado. Para revelar a microestrutura foi realizado um ataque eletrolítico com solução de 20% NaOH.

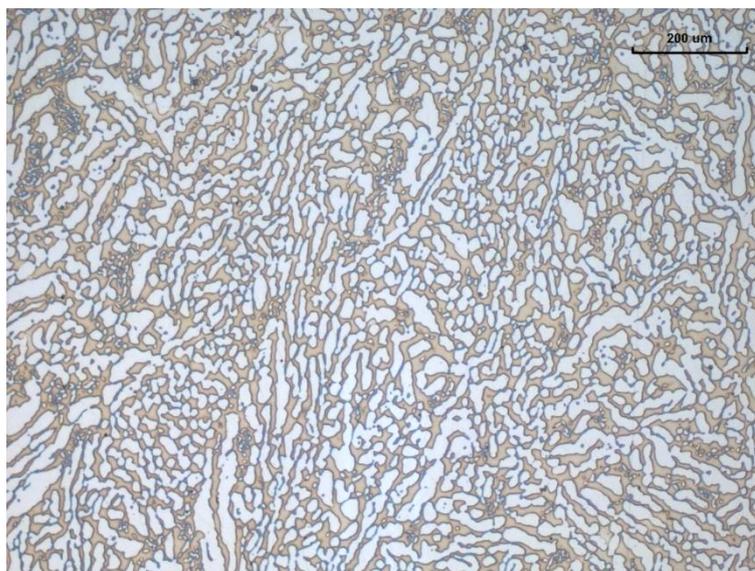


Figura 4.1- Vista ao MO da seção transversal do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 atacada com 20% NaOH.

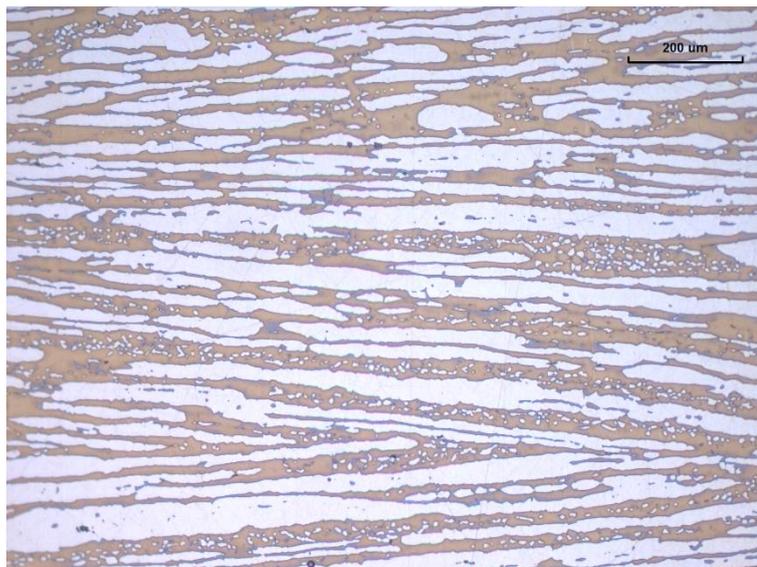


Figura 4.2- Vista ao MO da seção longitudinal do tarugo de aço Inoxidável Duplex SAF 2205 atacada com 20% NaOH.

A partir desta análise, definiu-se que os corpos de prova seriam retirados da seção longitudinal do tarugo, para que a superfície disponível para as análises eletroquímicas tivesse a máxima área exposta possível, como indicado na figura 4.2.

4.2 Microdureza

A partir do corte longitudinal da barra, realizaram-se medidas de microdureza com carga de 0,05 quilogramas para identificar as fases ferrita e austenita, como segue na figura 4.3 e na tabela 4.1.

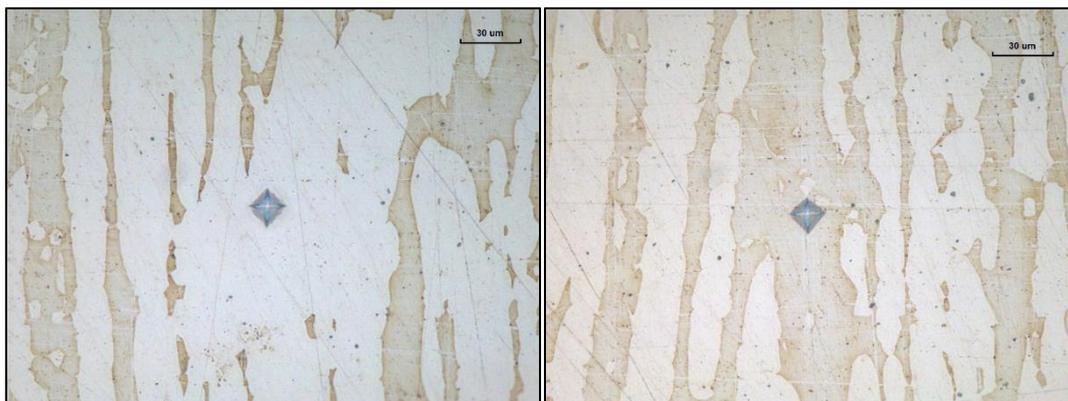


Figura 4.3- Microdureza nas fases do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 (a) medida na fase branca (b) medida na fase marrom.

Tabela 4.1-Microdureza (HV) do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.

Microdureza (HV)	Fase Marrom (Ferrita)	Fase Branca (Austenita)
1	268	223
2	246	218
3	258	220
Média	257 ±10	220±3

A partir destas medidas pode-se concluir que a fase marrom (fase atacada) possui maior dureza, 257 HV e a fase branca (fase não atacada) possui menor dureza, 220 HV. A ferrita possui dureza maior em 34% do que a austenita medida por nanoindentação (ALMOTASEN *et al.*,2018). Consequentemente, se pode identificar a fase marrom como ferrita e a fase branca como austenita.

4.3 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X

A figura 4.4 apresenta os pontos analisados por EDS em cada uma das fases do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 enquanto que a tabela 4.2 apresenta os teores obtidos dos elementos Cr, Ni e Mo nestes pontos.

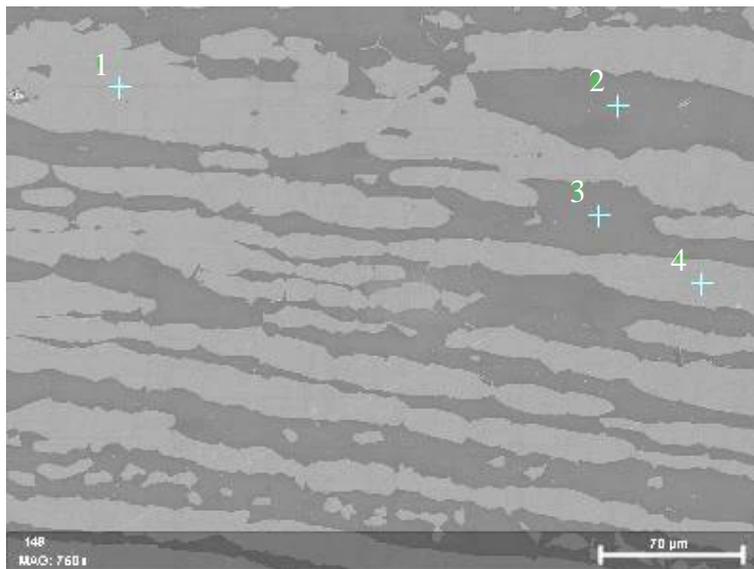


Figura 4.4- Microestrutura do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 por MEV com indicação dos pontos analisados por EDS.

Tabela 4.2- Valores obtidos em porcentagem atômica (%) dos pontos analisados por EDS.

		Cr	Mo	Ni
Fase clara	Ponto 1	12,5	6,1	15,1
	Ponto 4	12,7	6,7	15,4
	Média	12,6	6,4	15,3
Fase escura	Ponto 2	14,4	9,7	13,0
	Ponto 3	14,1	10,1	12,8
	Média	14,3	9,9	12,9

Os resultados da tabela 4.2, mostram que a fase clara possui maior teor de níquel do que a fase escura. Enquanto que a fase escura possui maiores teores de cromo e molibdênio.

O cromo e molibdênio são mais solúveis na fase ferrita, enquanto que o níquel é mais solúvel na fase austenita (SEDRIKS,1996). Isto confirma que a fase clara da figura 4.4 é a fase austenita e que a fase escura é a fase ferrita do aço

4.4 Potencial de Circuito Aberto- OCP

4.4.1 Aço Inoxidável Duplex SAF2205

A figura 4.5 apresenta a curva de OCP do aço estudado em meio 3M NaCl e pressão parcial de CO₂ de 50bar.

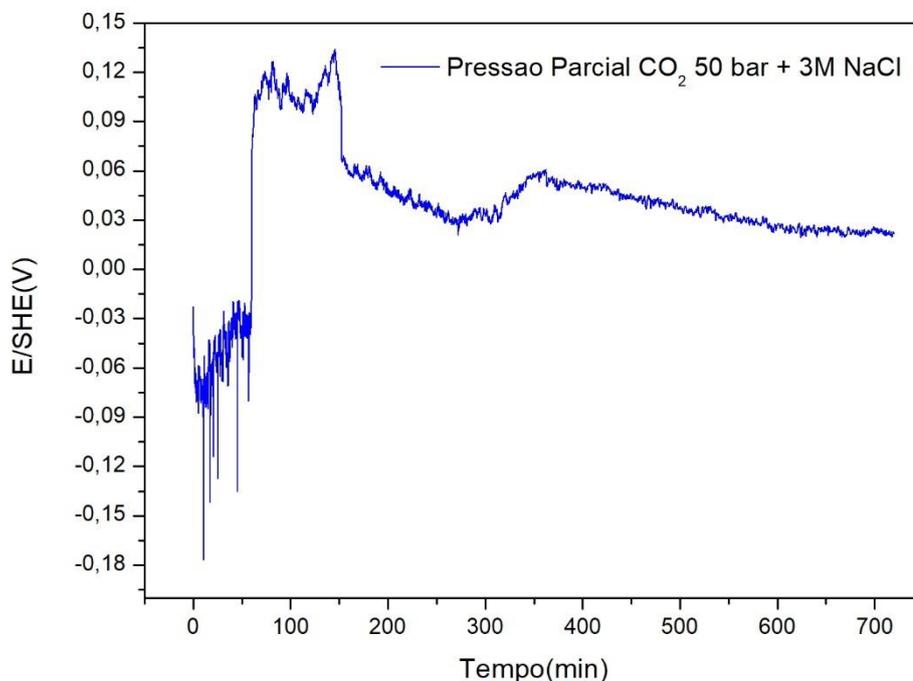


Figura 4.5- Potencial de Circuito Aberto do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.

Observa-se no transiente de OCP (V) versus Tempo (min) que o potencial de corrosão adquire comportamento estável após 150 min de exposição, com valor de aproximadamente 45mV (SHE). Valores mais positivos de potencial significam uma maior resistência à corrosão do metal quando em processo de corrosão uniforme, se confirmados por outras técnicas.

A figura 4.6 apresenta a variação inicial do OCP da figura 4.5, porém com menor intervalo de tempo e nos primeiros minutos de análise.

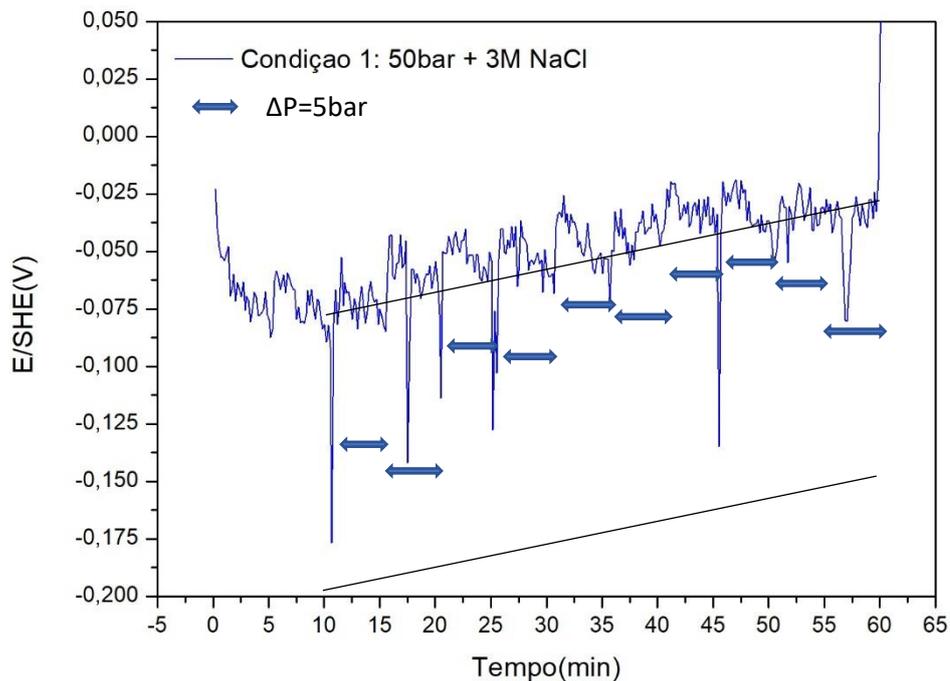


Figura 4.6- OCP do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.durante o aumento da pressão parcial de CO_2 .

Observa-se que com o aumento gradativo da pressão parcial de CO_2 , 5bar a cada 5 min, há um aumento drástico do potencial durante as aplicações de ΔP e um comportamento aproximadamente linear no valor de potencial, indicado pelas retas pretas. Conforme as linhas pretas desenhadas na figura 4.6, calcula-se este acréscimo expresso por:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 0,05\text{V}/50\text{bar} = 0,001\text{V}/\text{bar} = 1\text{mV}/\text{bar}$$

Durante o período de aumento da pressão parcial de CO_2 , o $\frac{\partial E}{\partial P}$ é de 1mV/bar. Como várias grandezas interagem na determinação do OCP, não é possível concluir a causa exata do incremento.

4.4.2 Platina

A figura 4.7 apresenta a curva de OCP da platina em meio 3M NaCl e pressão parcial de CO₂ de 50bar.

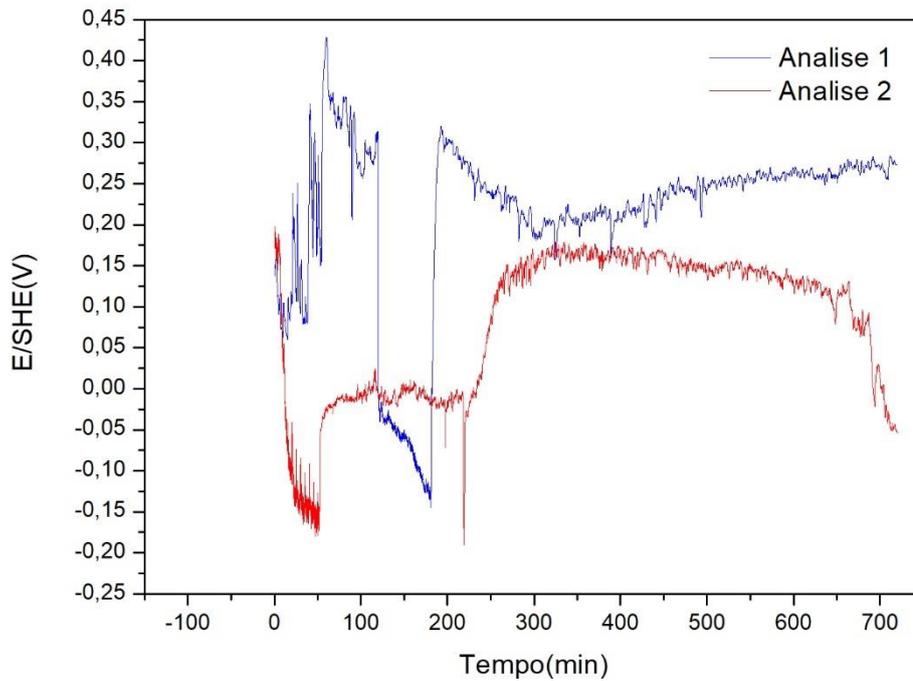


Figura 4.7- Potencial de Circuito Aberto da Platina.

Na figura 4.7, observa-se o OCP (V) versus o tempo (min) de duas amostras idênticas (duplicata) da platina nas condições estudadas. O OCP é de aproximadamente 200mV (SHE), portanto bem mais positivo do que o OCP do aço Duplex.

Como a Platina é um metal inerte, o OCP indica o potencial redox da solução, que pode ser determinado pela redução da H₂O/H₂(~ -413 mV), do O₂/OH⁻(~ +810 mV) e do CO₂/CO(~ -520 mV). Com isso conclui-se que o potencial redox do meio, sendo maior do que do de redução da água de do CO₂, está sendo determinado pela presença de restos de oxigênio na solução mesmo após a desaeração, visto que o oxigênio é o oxidante com valor possível de explicar o potencial de corrosão de aproximadamente 200mV da Pt.

4.5 Voltametria Cíclica

4.5.1 Aço Inoxidável Duplex SAF2205

A partir das quatro condições apresentadas na tabela 3.2, diversas curvas foram plotadas comparando-se as diferentes condições analisadas.

4.5.1.1 Influência da Pressão Parcial de CO₂ em 3M NaCl

A figura 4.8 corresponde às curvas de voltametria cíclica em duplicata em meio 3M NaCl com pressão parcial de CO₂ de 50bar (condição 1) comparada à pressão parcial de CO₂ de 1bar (condição 3).

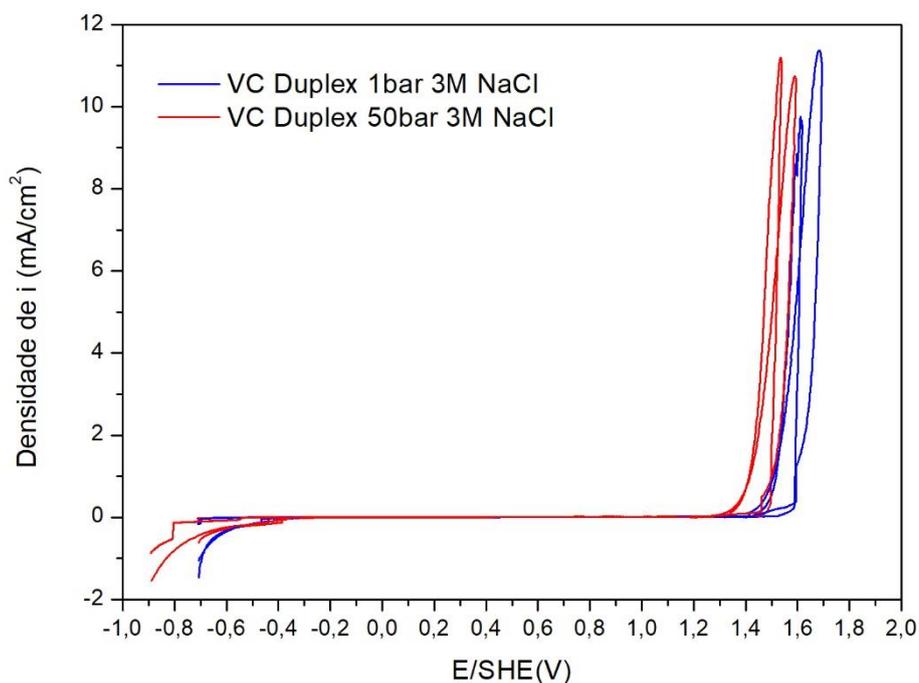


Figura 4.8- VC Influência da Pressão Parcial de CO₂ em 3M NaCl.

Observa-se que na maior pressão parcial de CO₂, 50bar, o Potencial de Pite (E_p) e o de Repassivação (E_{rp}) são menores do que em 1 bar.

A figura 4.9 apresenta as mesmas curvas da figura 4.8, porém ampliadas na região dos Potenciais de Pite e de Repassivação.

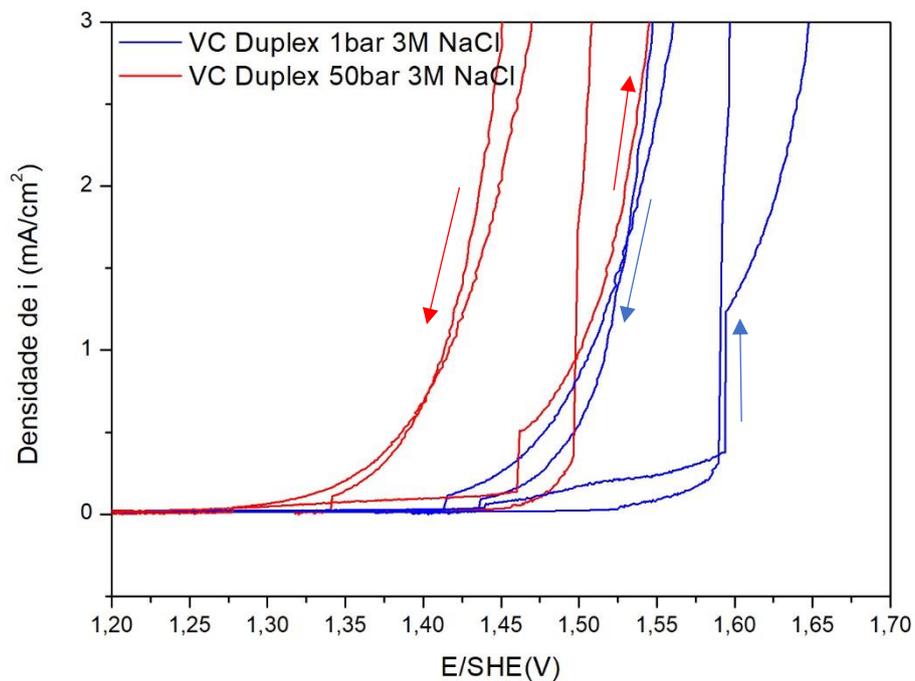


Figura 4.9- Influência da Pressão Parcial de CO₂ em 3M NaCl, curvas ampliadas.

A partir das curvas apresentadas na figura 4.9, pode-se determinar os valores de E_p e E_{rp} . Estes valores estão apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3-Potenciais de Pite e de Repassivação em 3M NaCl, 50bar e 1bar de pressão parcial de CO₂.

	P_{CO2}= 50bar	P_{CO2}= 1bar
E_p 1 (mV)	1470	1530
E_p 2 (mV)	1430	1450
Média E_p (mV)	1450	1490
E_{rp} 1 (mV)	1270	1440
E_{rp} 2 (mV)	1270	1420
Média E_{rp} (mV)	1270	1430

O potencial de pite a P_{CO2}= 50bar (condição 1) foi de 1450 mV (SHE) e a p_{CO2}= 1bar (condição 3) foi de 1490 mV (SHE), diferença de 40mV (SHE). O Potencial de Repassivação da P_{CO2}= 50bar (condição 1) foi de 1270 mV (SHE) e em P_{CO2}= 1bar (condição 3) foi de 1430 mV (SHE), diferença de 160mV (SHE).

4.5.1.2 Influência da Pressão Parcial de CO₂ em 0,3M NaCl

A figura 4.10 corresponde às curvas de voltametria cíclica em duplicata em meio 0,3M NaCl com pressão parcial de CO₂ de 50bar (condição 2) comparada à pressão parcial de CO₂ de 1bar (condição 4).

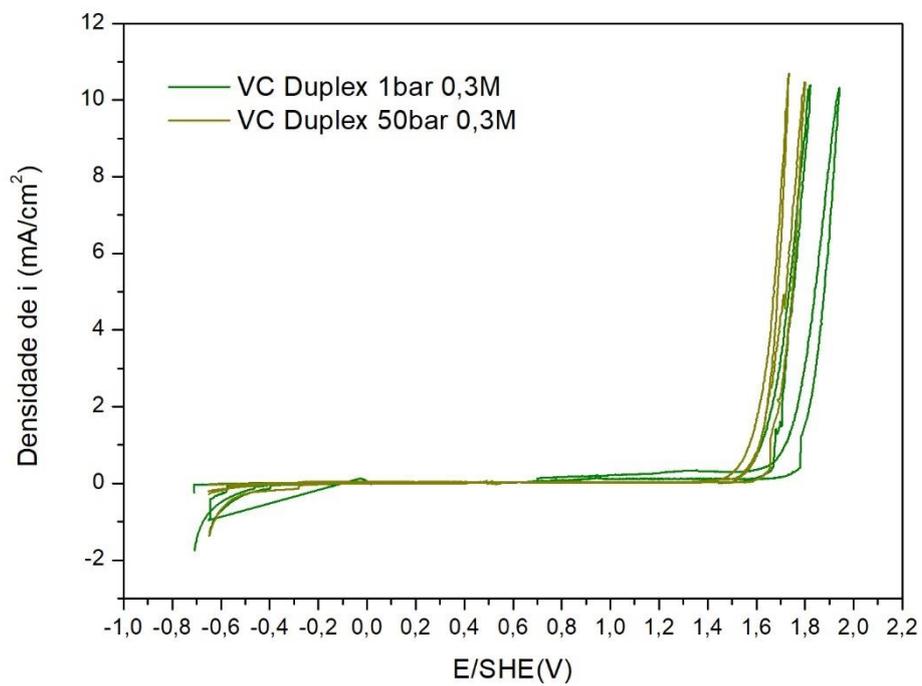


Figura 4.10- VC Influência da Pressão Parcial de CO₂ em 0,3M NaCl.

A figura 4.11 apresenta as mesmas curvas da figura 4.10, porém ampliadas na região dos Potenciais de Pite e Repassivação.

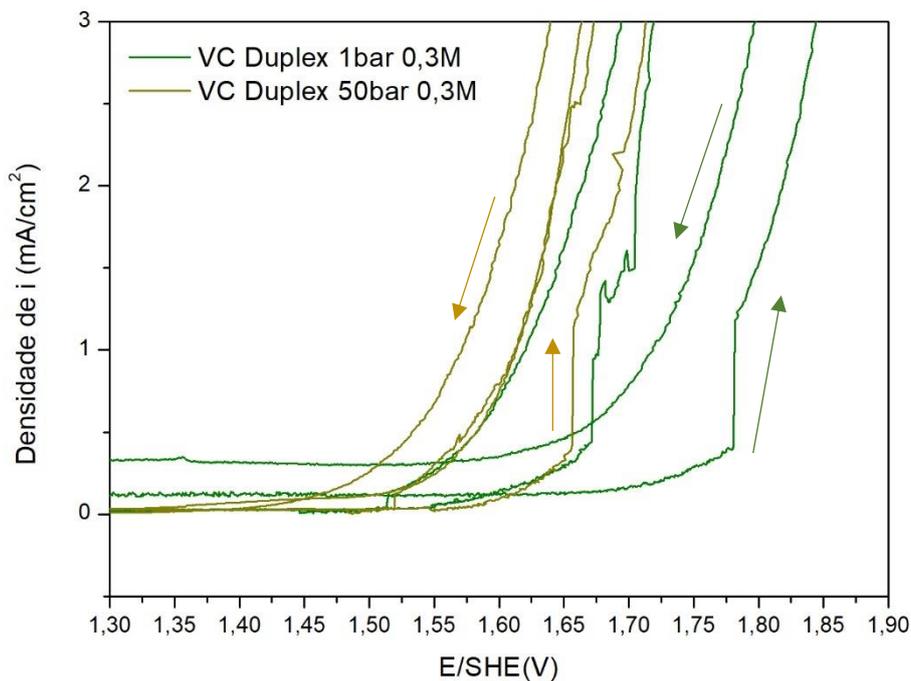


Figura 4.11- VC Influência da Pressão Parcial de CO₂ em 0,3M NaCl, curvas ampliadas.

A partir das curvas apresentadas na figura 4.11, pode-se determinar os valores de E_p e E_{rp} . Estes valores estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4- Potenciais de Pite e de Repassivação em 0,3M NaCl, 50bar e 1bar de pressão parcial de CO₂.

	P_{CO2}= 50bar	P_{CO2}= 1bar
E_p 1 (mV)	1520	1550
E_p 2 (mV)	1570	1670
Média E_p (mV)	1550	1610
E_{rp} 1 (mV)	1430	1450
E_{rp} 2 (mV)	1430	700
Média E_{rp} (mV)	1430	1080

O potencial de pite em $P_{CO_2}= 50\text{bar}$ (condição 2) foi de 1550 mV e em $P_{CO_2}= 1\text{bar}$ (condição 4) foi de 1610 mV(SHE), diferença de 60mV(SHE). O Potencial de Repassivação em $P_{CO_2}= 50\text{bar}$ (condição 2) foi de 1430 mV(SHE) e em $P_{CO_2}= 1\text{bar}$ (condição 4) foi de 1080 mV(SHE), diferença de 350mV(SHE).

4.5.1.3 Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO_2 de 50bar

A figura 4.12 corresponde às curvas de voltametria cíclica em duplicata da pressão parcial de CO_2 de 50bar em meio 3M NaCl (condição 1) comparada à 0,3M NaCl (condição 2).

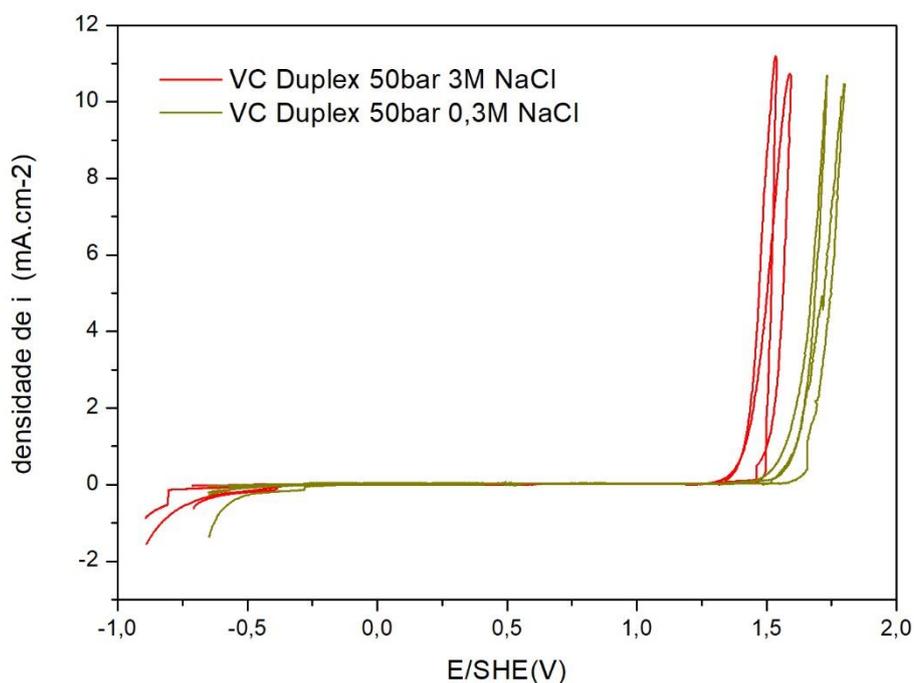


Figura 4.12- VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO_2 de 50bar.

Observa-se que na maior concentração de cloreto, 3M NaCl, o Potencial de Pite (E_p) e o de Repassivação (E_{rp}) são menores do que em 0,3M NaCl.

A figura 4.13 apresenta as mesmas curvas da figura 4.12, porém ampliadas na região dos Potenciais de Pite e de Repassivação.

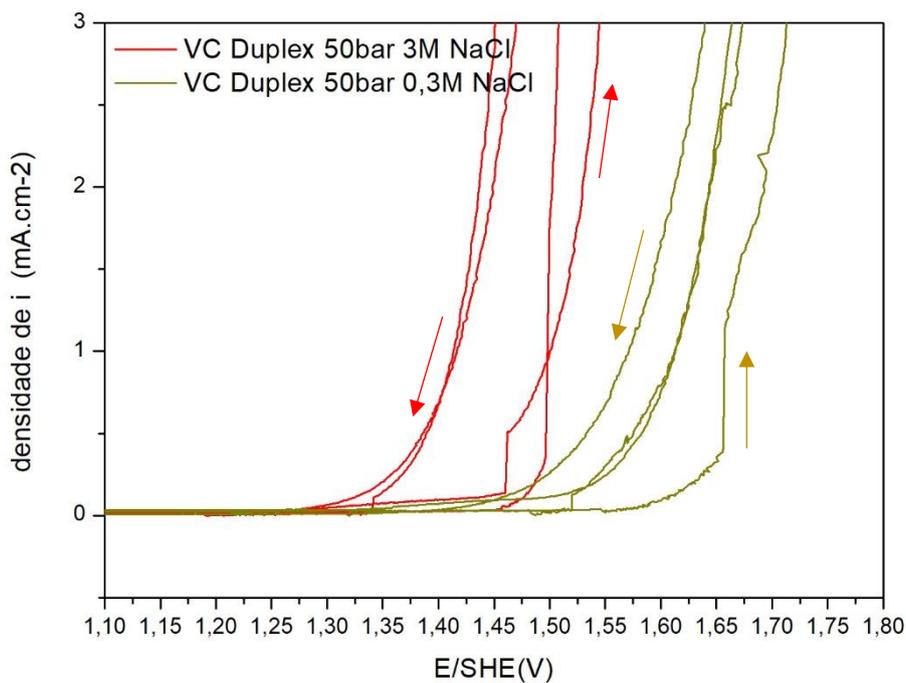


Figura 4.13- VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO₂ de 50bar, curvas ampliadas.

A partir das curvas apresentadas na figura 4.13, pode-se determinar os valores de E_p e E_{rp} . Estes valores estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Potenciais de Pite e de Repassivação em 50bar de pressão parcial de CO₂, 3M e 0,3M de NaCl.

	[Cl ⁻]=3M	[Cl ⁻]=0,3M
E_p 1 (mV)	1470	1520
E_p 2 (mV)	1430	1570
Média E_p (mV)	1450	1550
E_{rp} 1 (mV)	1270	1430
E_{rp} 2 (mV)	1270	1430
Média E_{rp} (mV)	1270	1430

O Potencial de Pite em [Cl⁻]=3M (condição 1) foi de 1450 mV e em [Cl⁻]=0,3M (condição 2) foi de 1550 mV (SHE), diferença de 100mV (SHE). O Potencial de Repassivação em [Cl⁻]=3M (condição 1) foi de 1270 mV (SHE) e em [Cl⁻]=0,3M (condição 2) foi de 1430 mV (SHE), diferença de 160mV (SHE).

4.5.1.4 Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO₂ de 1bar

A figura 4.14 corresponde às curvas de voltametria cíclica em duplicata da pressão parcial de CO₂ de 1bar em meio 3M NaCl (condição 3) comparada à 0,3M NaCl (condição 4).

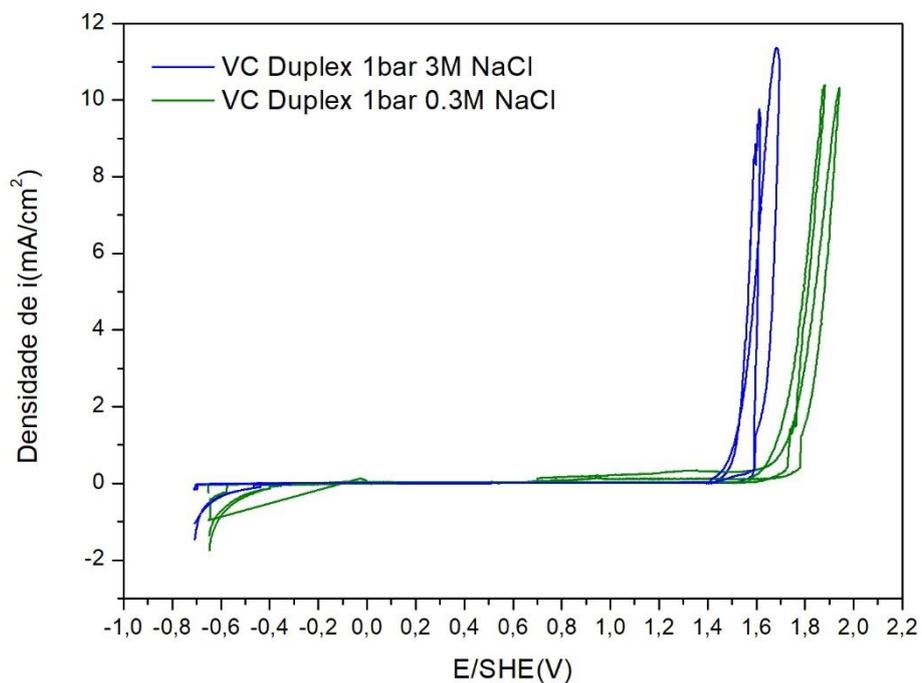


Figura 4.14- VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO₂ de 1bar.

Observa-se que na maior concentração de cloreto, 3M NaCl, o Potencial de Pite (E_p) e o de Repassivação (E_{rp}) são menores do que em 0,3M NaCl.

A figura 4.15 apresenta as mesmas curvas da figura 4.14, porém ampliadas na região dos Potenciais de Pite e de Repassivação.

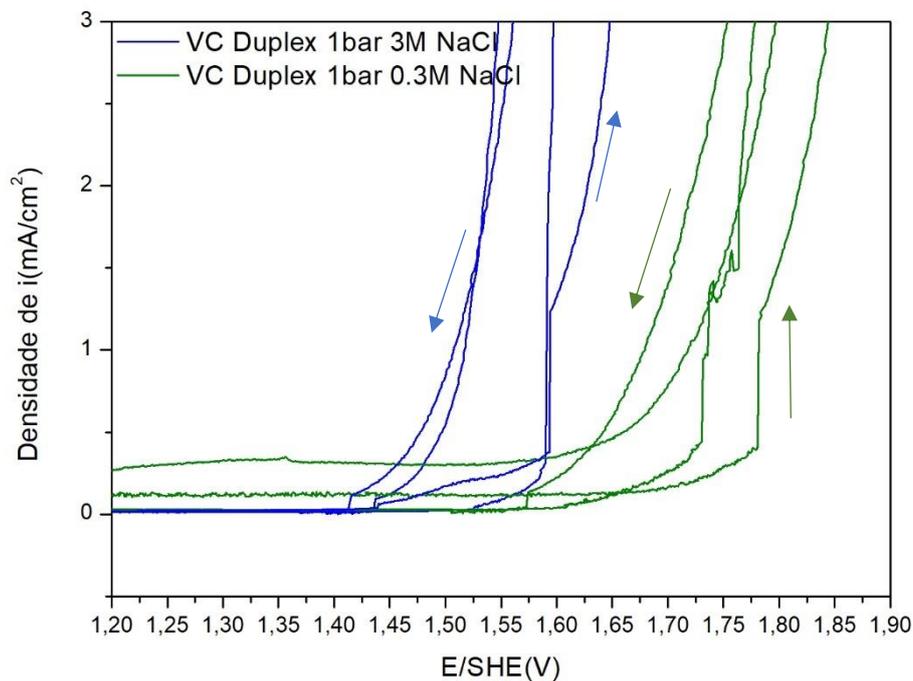


Figura 4.15- VC Influência da Concentração de Cloreto em Pressão Parcial de CO_2 de 1bar, curvas ampliadas.

A partir das curvas apresentadas na figura 4.15, pode-se determinar os valores de E_{pite} e E_{rp} . Estes valores estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6- Potenciais de Pite e de Repassivação em 1bar de pressão parcial de CO_2 , 3M e 0,3M de NaCl.

	[Cl ⁻]=3M	[Cl ⁻]=0,3M
E_p 1 (mV)	1530	1550
E_p 2 (mV)	1450	1670
Média E_p (mV)	1490	1610
E_{rp} 1 (mV)	1440	1450
E_{rp} 2 (mV)	1420	700
Média E_{rp} (mV)	1430	1080

O Potencial de Pite em $[Cl^-]=3M$ (condição 3) foi de 1490 mV e em $[Cl^-]=0,3M$ (condição 4) foi de 1610 mV (SHE), diferença de 120mV (SHE). O Potencial de Repassivação em $[Cl^-]=3M$ (condição 3) foi de 1430 mV (SHE) e em $[Cl^-]=0,3M$ (condição 4) foi de 1080 mV (SHE), diferença de 350mV (SHE).

Na tabela 4.7 estão apresentados todos os resultados para Potencial de Pite e de Repassivação obtidos em todas as condições estudadas.

Tabela 4.7- Potenciais de Pite e de Repassivação em todas as condições.

Condição	p_{CO_2} (bar)	NaCl (M)	E_p (mV)	E_{rp} (mV)
1	50	3	1450	1270
2	50	0,3	1550	1430
3	1	3	1490	1430
4	1	0,3	1610	1080

De acordo com a tabela 4.7, para a concentração de 3M NaCl o E_p e E_{rp} são menores para a p_{CO_2} de 50bar e para a concentração de 0,3M NaCl o potencial de pite também foi menor na p_{CO_2} de 50bar e o potencial de repassivação foi maior para esta pressão.

A influência da concentração de cloreto é maior na repassivação do que na nucleação de pites, bem como a influência da pressão parcial de CO_2 . Na nucleação de pite, o efeito da p_{CO_2} é de $\Delta E_p=40mV$ para 3M NaCl e $\Delta E_p=60mV$ para 0,3M NaCl e na repassivação do pite o efeito da p_{CO_2} é ainda maior, $\Delta E_{rp}=160mV$ para 3M NaCl e $\Delta E_{rp}=350mV$ para 0,3M NaCl. Conclui-se com estes resultados que a função do cloreto está na nucleação do pite e da p_{CO_2} está em impedir a sua repassivação. Não há na literatura nenhum ensaio utilizando as mesmas condições e mesma metodologia, portanto, não há valores comparativos para as análises realizadas no presente trabalho. A figura 4.16 ilustra o mecanismo proposto para a influência da pressão parcial de CO_2 sobre a repassivação.

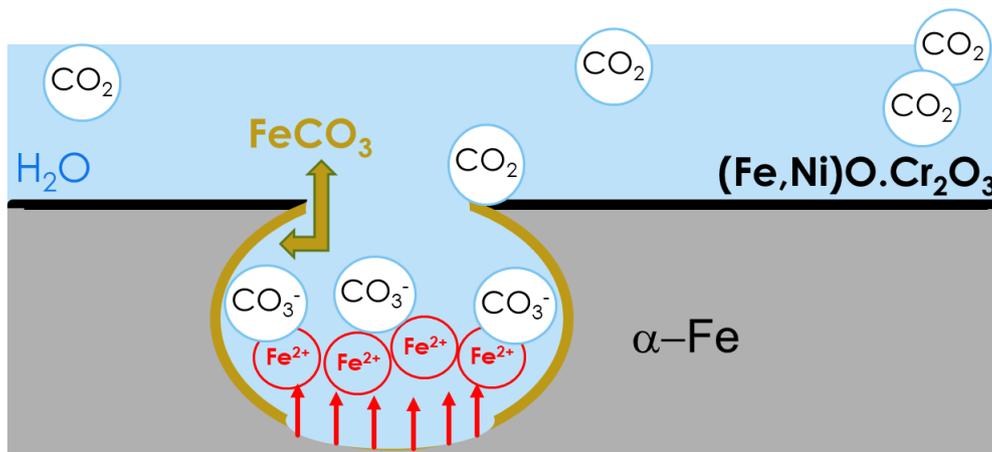


Figura 4.16- Mecanismo proposto para inibição da repassivação do pite no α -Fe.

Na figura 4.16 observa-se o mecanismo proposto para a inibição da repassivação do pite na ferrita (α -Fe). Os ânions carbonato (CO_3^-) são formados através da dissociação do ácido carbônico formado a partir do CO_2 na presença da água. Estes ânions juntamente com os cátions Fe^{2+} formam o carbonato de ferro (FeCO_3), que possivelmente se adere a parede do pite impedindo a repassivação pela formação da cromita, $(\text{Fe,Ni})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Estas reações estão apresentadas na tabela 2.1.

A dissociação do ácido carbônico e do ânion bicarbonato liberam H^+ , diminuindo o pH, acidificando o meio. A tendência à formação de carbonato de ferro com características protetoras para o aço se dá quanto maior o pH e a temperatura. Na presente estudo, a temperatura utilizada foi de 25°C , o filme de FeCO_3 se formado não seria contínuo de modo a proteger o aço, possuiria descontinuidades e má aderência à superfície, sendo instável e não-protetor (ASM Metals Handbook, Vol 13C, 2006).

4.5.2 Platina

A figura 4.17 e 4.18 apresentam as curvas obtidas para a platina em duas diferentes velocidades de varredura, 1mV/s e 10mV/s respectivamente e solução de 3M de NaCl e 50bar de pressão parcial de CO₂. Esta técnica foi utilizada na platina para identificar as reações do eletrólito.

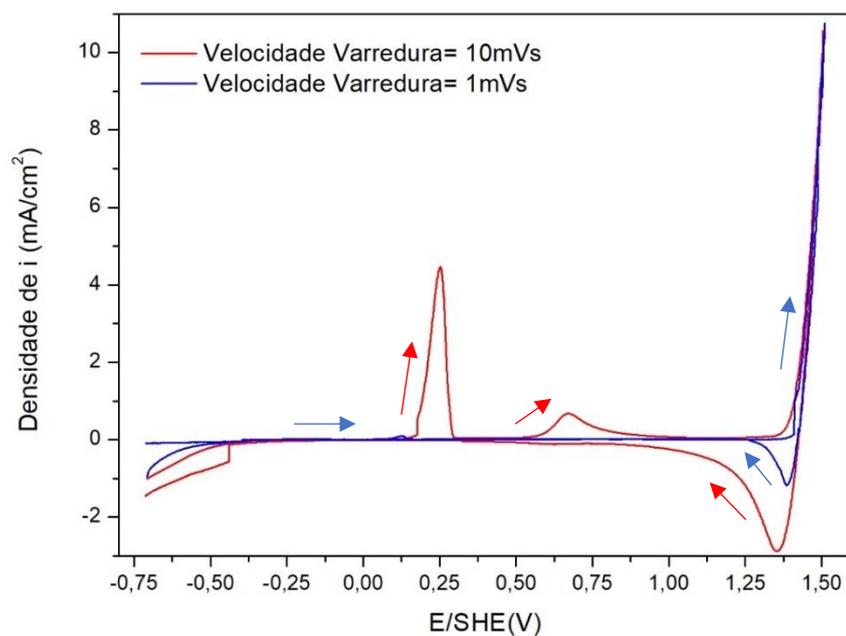


Figura 4.17- Voltametria Cíclica da Platina, Pressão Parcial de CO₂ de 50bar e solução de 3M de NaCl.

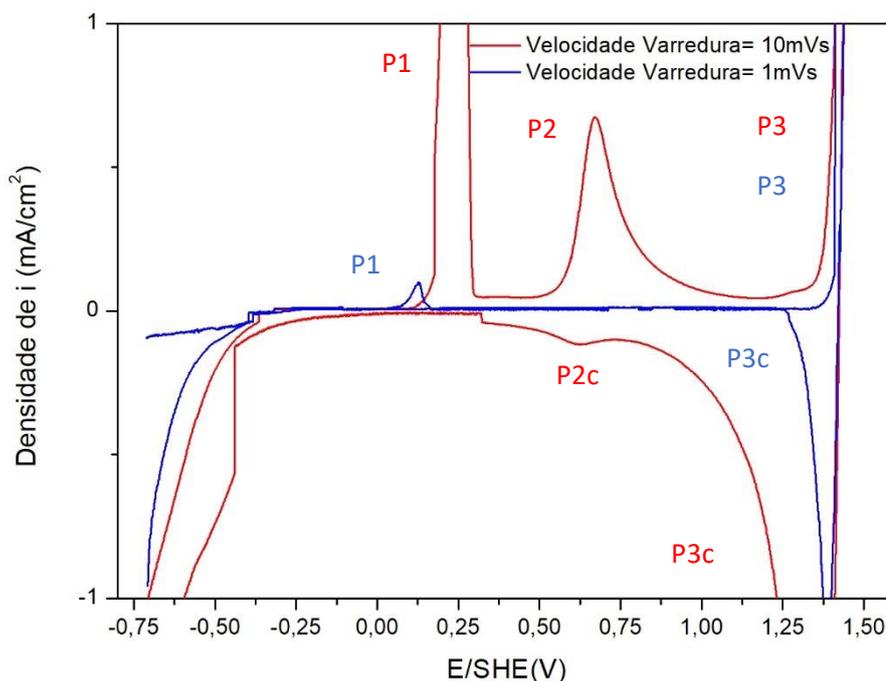


Figura 4.18- Voltametria Cíclica da Platina, Pressão Parcial de CO₂ de 50bar e solução de 3M de NaCl, curvas ampliadas.

Percebem-se três picos de oxidação (P1, P2, P3) e dois picos de redução (P2c e P3c) na varredura mais rápida (10mV/s) e dois picos de oxidação (P1,P3) e um de redução(P3c) na varredura mais lenta (1mV/s). Na tabela 4.8 apresenta-se algumas reações possíveis para estes picos. Como a carga catódica correspondente aos picos anódicos 1 e 2 é muito menor, não se tratam de picos de adsorção ou de formação de monocamadas. O pico P1, pela proximidade de potenciais, pode ser o responsável pelo potencial redox $\approx 200\text{mV}$ (OCP) do meio. Possivelmente, não se trata de uma reação redox do meio, mas sim de uma reação envolvendo a platina, visto que após o ensaio em 1mV/s, a platina trocou de coloração, porém com curvas obtidas em apenas uma condição(p_{CO_2} e 3M NaCl) não há como confirmar esta hipótese, além disso, não há na literatura ensaios realizados sobre a platina para estudo das reações do meio nas condições ensaiadas.

A platina tem dois números de oxidação, +2 e +4, portanto os picos P1 e P2 podem estar relacionados à oxidação da platina em duas etapas, à PtO e à PtO₂. Uma dissolução pela complexação com cloretos também é possível.

O par de picos P3/P3c trata-se possivelmente da oxidação e redução do oxigênio da água. A influência do CO₂ nas reações não é conhecida.

O pH utilizado para mensurar o potencial da reações foi de 5 com base em estudos com pressão parcial de CO₂ realizados na empresa Sourtec-Engenharia de Corrosão, parceira no presente trabalho.

Tabela 4.8- Reações e seus potenciais (Skoog *et al.*,2006).

Pico	Reações	Potencial (mV)
P1	-	≈100
P2/P2c	-	≈700
P3	-	≈1250
	$Pt_s + 4Cl^- \rightarrow PtCl_4^{-2} + 2e^-$	$E^\circ=730$
	$PtCl_4^{-2} + Cl^- \rightarrow PtCl_6^{-2} + 2e^-$	$E^\circ=680$
	$Pt + 2H_2O \rightarrow PtO_2 + 4H^+ + 4e^-$	$E = 920 - 15mVx(pH)$ ≈845
	$Pt + 2OH^- \rightarrow Pt(OH)_2 + 2e^-$	$E = 548,9 - 29,2mVx(pH)$ ≈403
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$E = 1224 - 59mVx(pH)$ ≈934

4.6 Caracterização Pós Teste

4.6.1 Microscopia Óptica

As figuras 4.19 a 4.22 apresentadas são referentes as quatro condições ensaiadas na análise por voltametria cíclica do Aço Inoxidável Duplex SAF 2205.

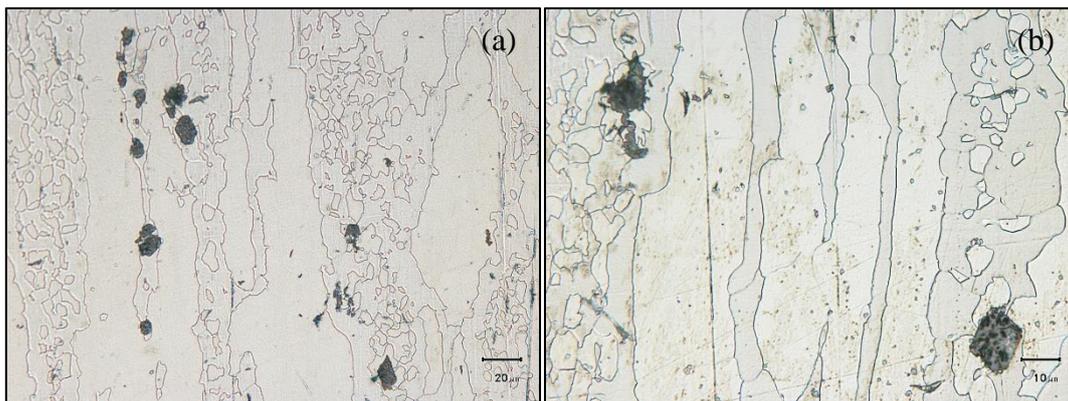


Figura 4.19- Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO_2 de 50bar e 3M NaCl (condição 1), (a)500x (b)1000x.

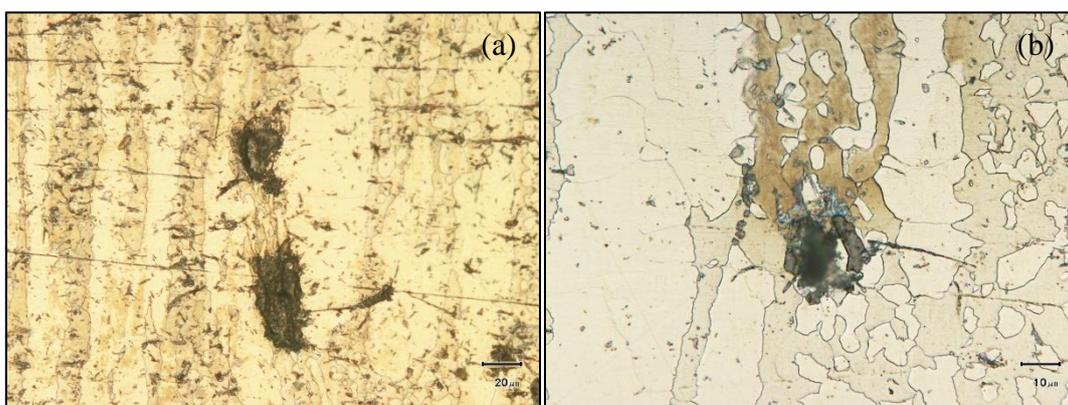


Figura 4.20- Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO_2 de 1bar e 3M NaCl (condição 3), (a)500x (b)1000x.

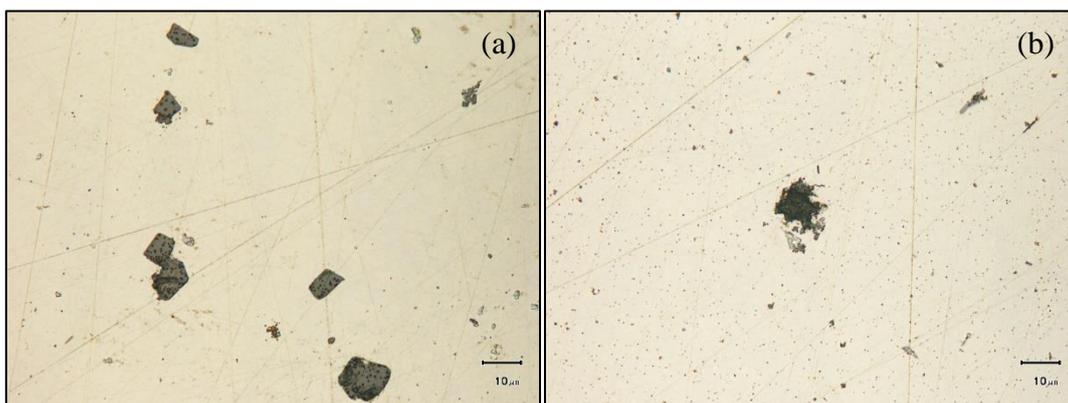


Figura 4.21- Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO_2 de 50bar e 0,3M NaCl (condição 2), (a)(b) 1000x.

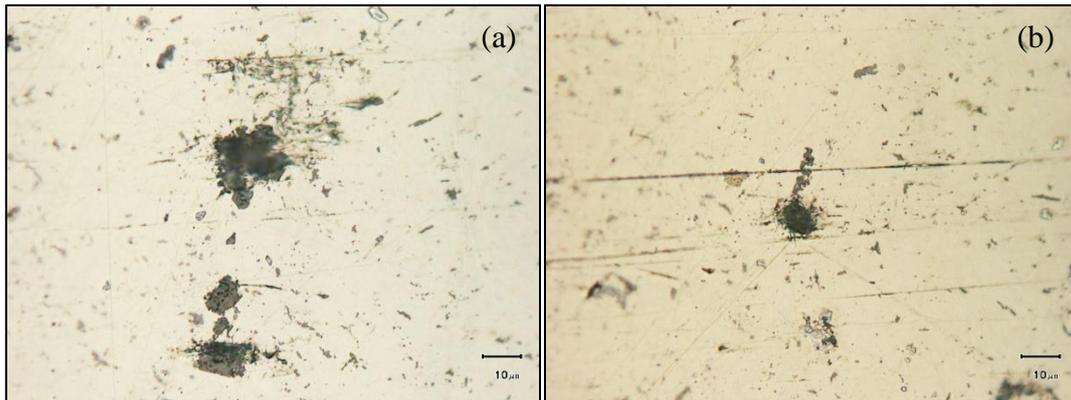


Figura 4.22- Pites no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO₂ de 1bar e 0,3M NaCl (condição 4), (a)(b) 1000x.

Através da análise em MO pôde-se identificar a presença de pites em todas as condições ensaiadas. Entretanto nas condições 1 e 3, que possuem solução de 3M NaCl, a microestrutura do aço inoxidável Duplex SAF 2205 foi revelada devido a maior corrosão se comparada as condições 2 e 4 que possuem solução de 0,3M NaCl.

Nas figuras 4.19 e 4.20 onde a microestrutura foi revelada pela corrosão, os pites se encontram na fase mais escura. Segundo a análise por EDS (figura 4.4 e tabela 4.2), a fase mais escura é a fase ferrita do aço Inoxidável Duplex SAF 2205, sendo assim, a região de ataque preferencial do aço estudado é a região ferrítica.

Na figura 4.20b, pode-se observar uma região com maior corrosão da ferrita logo abaixo do pite. A figura 4.23 ilustra o mecanismo proposto para a corrosão observada.

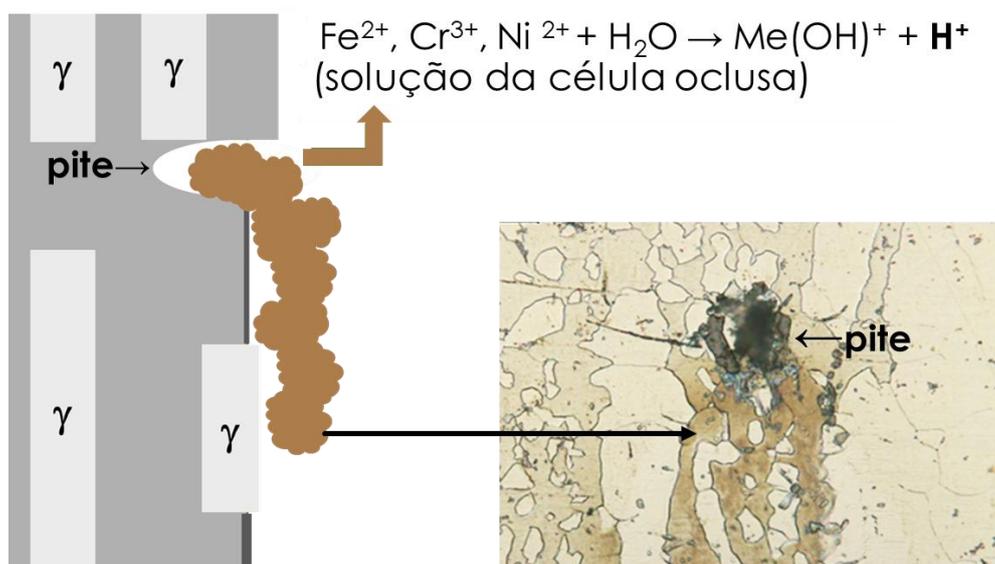


Figura 4.23- Mecanismo proposto para corrosão próxima ao pite.

A solução da célula oclusa (pite) ao entrar em contato com a amostra devido a ação da gravidade, corroeu a ferrita. Observa-se através do contorno das lamelas de austenita, que esta fase não foi corroída pela solução, mostrando novamente o ataque preferencial da fase ferrita.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.24 a 4.28 apresentadas são referentes as quatro condições ensaiadas na análise por voltametria cíclica do Aço Inoxidável Duplex SAF 2205.

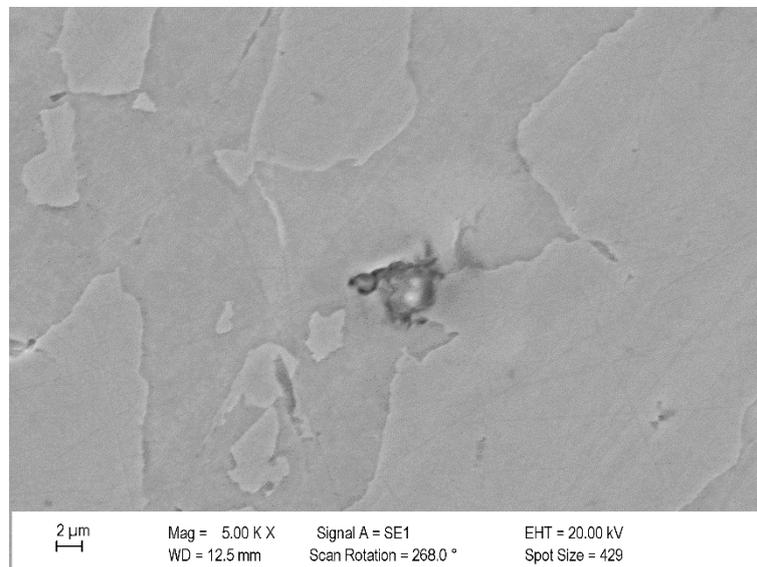


Figura 4.24- Pite no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO₂ de 50bar e 3M NaCl (condição 1).

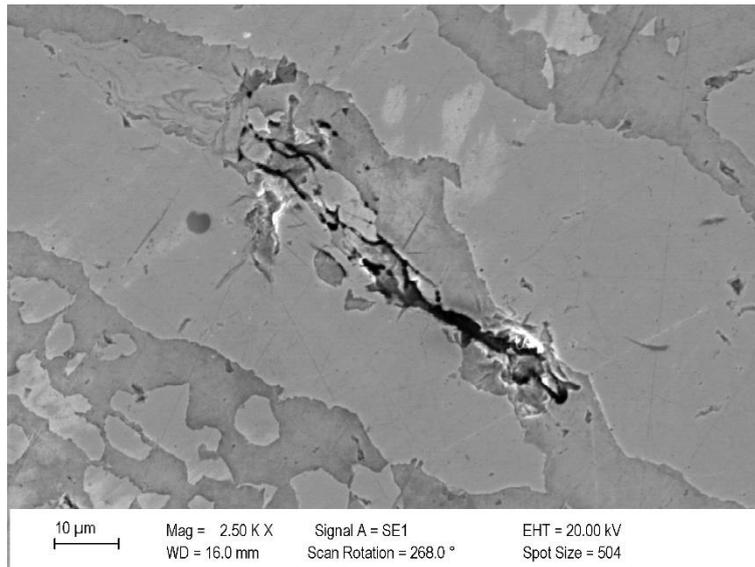


Figura 4.25- Pite no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO₂ de 1bar e 3M NaCl (condição 3).

Observa-se nas figuras 4.24 e 4.25 que os pites iniciam nas interfaces entre as fases ferrita e austenita e tem seu crescimento para dentro da região ferrítica.

O crescimento preferencial do pite no contorno de grão pode ser explicado pelo fato de que o sulfeto de manganês (MnS), se presente, residir nesta região e por serem regiões empobrecidas em Cromo devido a formação de precipitados ricos neste elemento (SEDRIKS, 1996). Além disso, a fase sigma, se presente no aço, se encontra preferencialmente na fase ferrita ou nos contornos de grão ferrita-austenita e ferrita-ferrita (ABRA-ARZOLA *et al.*,2018).

Após o início do pite, seu crescimento pode ser tanto para ferrita quanto para austenita. No caso deste estudo, o pite cresceu para dentro da região ferrítica e isso pode ser explicado através do elemento Nitrogênio. O aço Inoxidável Duplex SAF 2205 estudado possui o Nitrogênio como elemento de liga (0,153%), e não como impureza (por exemplo 0,02%). O nitrogênio adicionado ao aço como elemento de liga, faz com que este esteja preferencialmente na fase austenita por ser estabilizador desta fase, onde em conjunto com o Cromo e Molibdênio, torna esta fase mais resistente a pite do que a fase ferrítica (SEDRIKS, 1996).

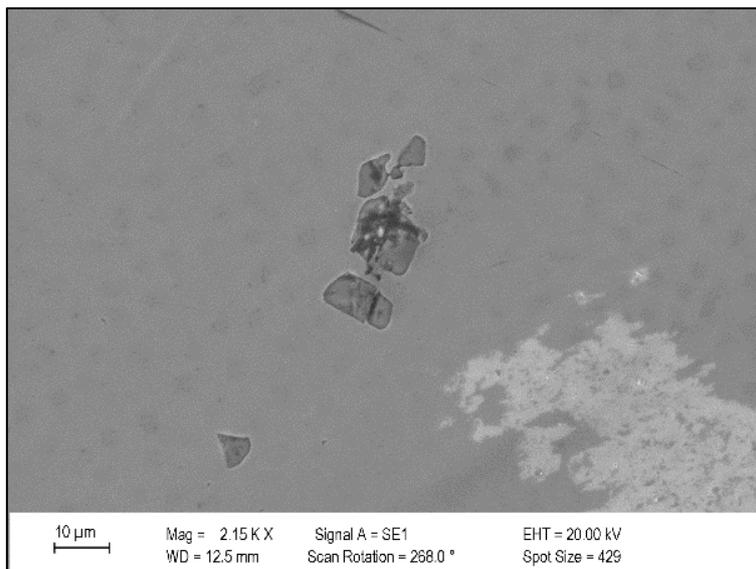


Figura 4.26- Pite no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO_2 de 50bar e 0,3M NaCl (condição 2).

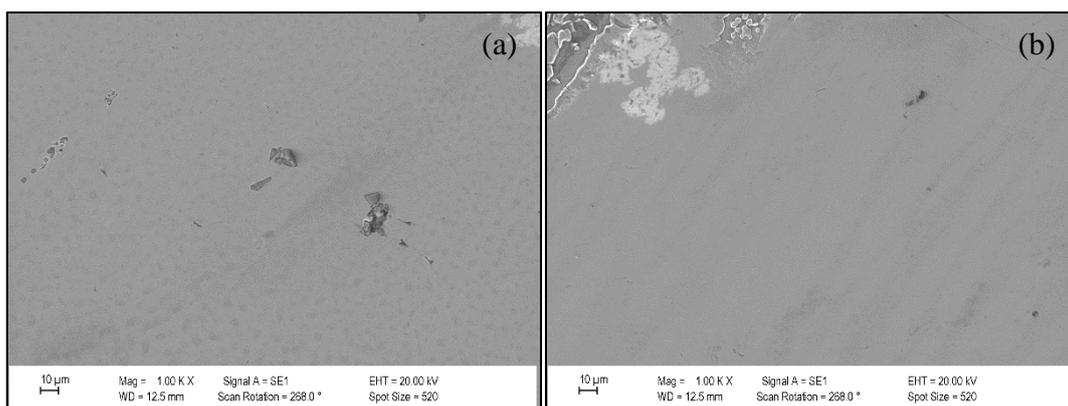


Figura 4.27- Pite no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO_2 de 50bar e 0,3M NaCl (condição 2), (a) região exposta na análise (b) região protegida por resina na análise.

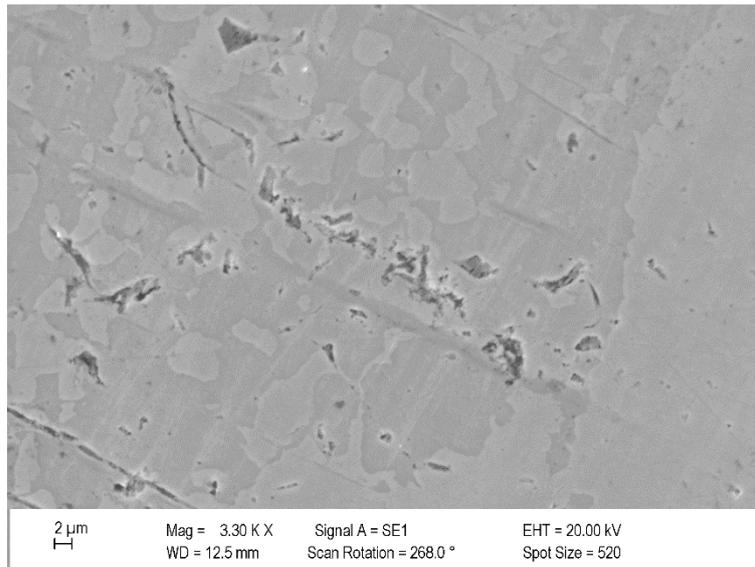


Figura 4.28- Pite no aço Inoxidável Duplex SAF 2205 na pressão parcial de CO_2 de 1bar e 0,3M NaCl (condição 4).

Observa-se nas figuras 4.26 e 4.27 que o ensaio de voltametria cíclica com pressão parcial de 50bar de CO_2 e 0,3M NaCl (condição 2) não revelou a microestrutura do aço enquanto que na mesma concentração de cloreto, porém com pressão parcial de CO_2 de 1bar, a microestrutura foi revelada, conforme figura 4.28.

Na figura 4.27 constatou-se uma diferença entre a região exposta e a região protegida durante a análise, o que não foi observado nas outras condições. A região exposta apresenta características de uma camada de carbonato de ferro que pode ter sido formada devido à alta pressão de CO_2 , porém apenas com estas imagens não é possível confirmar esta hipótese.

Além disso, através das figuras 4.24, 4.25 e 4.28 percebe-se a corrosão uniforme da ferrita devido ao efeito de borda.

5.0 CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados e nos resultados apresentados neste trabalho, podem-se chegar as seguintes conclusões.

- Ensaios de voltametria cíclica do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 com pressões parciais de CO₂ de 50bar e 1bar e concentrações de cloreto de 3M e 0,3M NaCl, análises de MO e MEV revelam que a fase ferrita comparada a austenita sofre preferencialmente corrosão localizada e corrosão uniforme em todas as condições estudadas;
- O potencial de corrosão do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 em P_{CO₂} de 50bar foi de 45mV (SHE);
- O potencial de corrosão do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 cresce com $\partial E / \partial P = 1\text{mV/bar}$ com o aumento da pressão parcial de CO₂ até 50bar;
- As reações do eletrólito resultam em potencial redox do meio de 200mV(SHE) medido sobre a platina. Isto indica que oxidantes mais fortes, como restos de oxigênio ainda estão presentes no meio. Ensaios de voltametria cíclica na platina mostram dois picos de oxidação, com correspondentes picos menos intensos de redução.
- Tanto o CO₂ como o cloreto diminuem o potencial de nucleação de pite e de repassivação do aço Inoxidável Duplex SAF 2205.
- Mesmo a fase ferrita contendo maiores teores de Cr e Mo, a ferrita é a fase mais atacada do aço Inoxidável Duplex SAF 2205 tanto no ataque uniforme quanto no ataque localizado, iniciando-se este no contorno de grão da ferrita/austenita e se propagando para o interior da ferrita
- A influência da concentração de cloreto ao ser aumentando de 0,3M a 3M é bem maior na Repassivação do que na nucleação de pite.
- A influência do CO₂ na nucleação de pites, quando aumentando de 1 a 50bar, é maior na concentração de cloreto mais baixa ($\Delta E_{p\ 3M} = 40\text{mV}$, $\Delta E_{p\ 0,3M} = 60\text{mV}$).

Mais forte ainda é a ação do CO_2 em impedir a repassivação ($\Delta E_{\text{rp } 3\text{M}} = 160\text{mV}$, $\Delta E_{\text{rp } 0,3\text{M}} = 350\text{mV}$). Conclui-se que a função do cloreto está na nucleação do pite e a do CO_2 está em impedir a sua repassivação.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM Metals Handbook, Vol. 13A, **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**, 2003.

ASM Metals Handbook, Vol. 13B, **Corrosion Materials**, 2005.

ASM Metals Handbook, Vol. 13C, **Corrosion Environments and Industries Corrosion in Sea Water**, 2006.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**, 2012.

HEIDERSBACH, Robert. **Mettalurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**, 2011.

SEDRIKS, A.John. **Corrosion of Stainless Steels**, 1996.

Abood, T.H. **The influence of various parameters on pitting corrosion of 316L and 202 stainless steel**. In: Department of Chemical Engineering of the University of Technology. University of Technology, 2008.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua caracterização**. São Paulo: LTC, 2001.

ALMEIDA, T. C.; ET AL. **New insights on the role of CO₂ in the mechanism of Carbon steel corrosion**. Corrosion Science, v. 120, p 239-250, 2017.

WEI, L.; ET AL. **Formation mechanism and protective property of corrosion product scale on X70 steel under supercritical CO₂ environment**. Corrosion Science, v. 100, p 404-420, 2015.

HASSANI. S.; ET AL. **Wellbore integrity and Corrosion of low alloy and stainless steels in high pressure CO₂ geologic storage environments: Na experimental study**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 23, p 30-43, 2014.

LOPES, N. F. **Corrosão de Aços Utilizados na Indústria de Petróleo por CO₂ sob pressão, temperatura e meio corrosivo similar ao encontrado em reservatórios do pré-sal**. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Instituto Superior Técnico Universidade de Lisboa, 2017.

ILMAN M. N.; KUSMONO. **Analysis of Internal Corrosion in subsea oil pipeline**. Case Studies in Engineering Failure Analysis, v. 2, p 1-8, 2014.

YANG Y.; ET AL. **Corrosion induced failure analysis of subsea pipelines**. Reliability Engineering and System Safety, v. 159, p 214-222, 2017.

MALTA E. R. **Projeto de um Riser Flexível para águas ultraprofundas**. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

BHANDARI J.; ET AL. **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.

YEVTUSHENKO O.; ET AL. **Corrosion behavior of steels for CO₂ injection**. Process Safety and Environmental Protection, v. 92, p 108-118, 2014.

GAO M.; ET AL. **The growth mechanism of CO₂ corrosion product films**. Corrosion Science, v. 53, p 557-568, 2011.

PETROBRAS. Conheça curiosidades sobre equipamentos de nossos sistemas submarinos. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/conheca-curiosidades-sobre-equipamentos-de-nossos-sistemas-submarinos.htm>>. Acesso em: 13 de abril. 2018.

CAMACAM. DUPLEX 2205 F51. Disponível em: <<http://camacam.com.br/produtos-ligas-especiais/duplex-2205-f51/>>. Acesso em 8 de maio 2018

KETZER, ET AL. **Brazilian atlas of CO₂ capture and geological storage**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2014. 66 p.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1 ed. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 2013.

REVIE, R. W. **Unlig's Corrosion Handbook**. Third Edition, 2011.

EEMUA. Guidelines for Materials selection and corrosion control for subsea oil and gas production equipment. Publication N° 194, 1999.

ABRA-ARZOLA J.L, ET AL. Study of the effect of sigma phase precipitation on the sliding wear and corrosion behaviour of duplex stainless steel AISI 2205 Wear 400-401, p 43-51, 2018.

ALMOTASEM A.T, ET AL. Nanoindentation and nanoscratching of a ferrite/austenite iron bi-crystal: An atomistic study. Tribology Internacional, v.127, p 231-239,2018.