



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA REGIÃO DE INTERFACE DE AÇO API Q125/INCONEL 625
POR *WELD OVERLAY* FRENTE À CORROSÃO**

Sabrina da Silva Soares

Matrícula: 00290748

Professor Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Coorientador: Me. Tárique Hernandez Schneider

Agosto de 2023

SABRINA DA SILVA SOARES

AVALIAÇÃO DA REGIÃO DE INTERFACE DE AÇO API Q125/INCONEL 625
POR *WELD OVERLAY* FRENTE À CORROSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul como requisito
para obtenção do diploma de conclusão do
curso de Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

PORTO ALEGRE

2023

AGRADECIMENTOS

Após a conclusão do curso de graduação em Engenharia de Materiais, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, não poderia deixar de agradecer as pessoas que participaram da minha trajetória, e que muito me incentivaram. Reconheço que sem elas, o percurso seria mais difícil e sem tantas alegrias.

Primeiramente agradecer a Deus, a minha linda família, ao meu pai Dirceu, minha mãe Simone, e a minha irmã Camila, com os quais tenho a honra de conviver. Sem o apoio deles sei que por vezes o cansaço seria perturbador e a vontade de desistir de muitos objetivos dos quais hoje me orgulho de ter concluído seria imensa.

Durante este tempo de graduação, pude participar de diversas experiências além da formação em sala de aula, proporcionadas pelo ensino de excelência da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A participação em bolsa de iniciação científica no Lacor me proporcionou o convívio com pessoas incríveis e um aprendizado diário. Agradeço a Regina Beltrame e Ivone Dadalt, técnicas de laboratório e aos professores do Lacor pelos conhecimentos adquiridos. A bolsa de iniciação científica realizada no Lamef me permitiu igualmente conhecer pessoas que contribuíram imensamente ao meu crescimento pessoal e profissional. Meus agradecimentos especiais aos professores, ao Doutor Henrique Piaggio, ao Mestre Tárique Schneider e ao aluno de graduação Eduardo Antunes. Por fim, estendo meu reconhecimento ao meu orientador, Professor Doutor Tiago Falcade, que mesmo antes da orientação oficial do trabalho de conclusão de curso, contribuiu para diversos projetos dos quais participei.

Ao mesmo tempo em que me sinto realizada por ter finalizado, a nostalgia dos bons momentos, dos amigos de convivência diária e dos grandes mestres que muito me ensinaram é grande. A estes também, meu muito obrigada pelas vivências inesquecíveis.

RESUMO

Atualmente, o emprego de materiais metálicos em ambientes agressivos e condições extremas, como na indústria de óleo e gás, necessita de inovação e constantes pesquisas de ligas resistentes à corrosão e de adequada resistência mecânica. Os aços cladeados se destacam neste meio, em especial quando aplicados em dutos rígidos, responsáveis pelo transporte de petróleo e gás. Contudo, o uso de aços cladeados requer um conhecimento aprofundado dos impactos de eventuais problemas do processo de soldagem na instauração de corrosão galvânica. Desta forma, o presente trabalho visa analisar a corrosão galvânica em caso de uso do aço baixo carbono API 5CT Q125 como substrato metálico do aço cladeado, e a liga de níquel Inconel 625 como revestimento, unidos pela técnica de soldagem a arco de metal a gás (GMAW). Duas soluções de diferente severidade ao processo corrosivo foram usadas, o 0,3% NaCl (0,005 mmol/L) como solução menos agressiva e a solução conforme norma NACE, 5% NaCl + 0,4% CH₃COONa com pH 4,5, como solução mais agressiva. Os materiais foram caracterizados e avaliados eletroquimicamente por meio da técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET), monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), amperometria de resistência zero (ZRA), polarização potencioestática e posterior análise da superfície metálica ensaiada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Com base nos resultados obtidos com os ensaios, foi possível verificar a influência da severidade do meio corrosivo e da razão de área catódica/anódica, variáveis empregadas nos ensaios. A existência de pites metaestáveis foi evidenciada pela técnica de SVET e confirmada no ensaio de ZRA. A solução de maior severidade apresentou maior densidade de corrente de corrosão, aumentando a taxa de corrosão. Do mesmo modo, a maior razão de área Inconel 625/aço Q125 gerou maior densidade de corrente. O potencial não apresentou diferença significativa com relação ao eletrólito ou a diferença de áreas utilizadas, indicando a semelhança de produtos finais de corrosão visualizados através da análise de MEV.

Palavras-chave: Aço cladeado; Q125; Inconel 625; Corrosão galvânica.

ABSTRACT

Currently, the application of metallic materials in aggressive environment and extreme conditions, such as in the oil and gas industry, requires innovation and constant research of corrosion-resistant alloys with appropriate mechanical strength. Clad steels excel in this environment, especially when applied to rigid pipelines which are responsible for transporting oil and gas. However, the use of clad steels requires profound knowledge of the impact of potential problems in the welding process of galvanic corrosion. Accordingly, the present study aims to analyze galvanic corrosion when using API 5CT Q125 low carbon steel as the metallic substrate and Inconel 625 nickel alloy as the cladding, joined using the weld overlay (GMAW) technique. Two solutions of different aggressivity were used, 0.3% NaCl (0.005 mmol/L) as less aggressive and the NACE standard, 5% NaCl + 0.4% CH₃COONa at pH 4.5, as the more aggressive solution. The materials were characterized and evaluated electrochemically using the vibrating electrode scanning technique (SVET), open circuit potential (OCP) monitoring, zero resistance amperometry (ZRA), potentiostatic polarization and subsequent analysis of the metal surface using a scanning electron microscope (SEM). Based on the results obtained from the tests, it was possible to verify the influence of the severity of the corrosive environment and the cathodic/anodic area ratio, that were the variables considered in the tests. The existence of metastable pitting was evidenced by the SVET technique and confirmed in the ZRA test. The more aggressive solution presented a higher corrosion current density, increasing the corrosion rate. Similarly, the higher Inconel 625/steel Q125 area ratio generated higher current density. The potential showed no significant difference in relation to the electrolyte or the difference in areas used, indicating the similarity of the final corrosion products visualized through SEM analysis.

Keywords: Clad steel; Q125; Inconel 625; Galvanic corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tendência de crescimento da produção diária de petróleo no Brasil	16
Figura 2: Série galvânica de metais e ligas em solução de água do mar a 30 °C.....	18
Figura 3: Representação da distribuição de densidade de corrente com as diferentes relações de área entre cátodo e ânodo.....	20
Figura 4: Modelo de a arco de metal a gás (GMAW)	24
Figura 5: Fluxograma de elaboração dos ensaios propostos para o procedimento experimental. Nota: todas as razões de área representam Inconel 625/aço Q125. ...	27
Figura 6: Representação do (a) tubo de Q125 e do (b) aço cladeado	28
Figura 7: Microestrutura revelada por ataque químico com aumento de 500x para o (a) aço Q125 com reagente Nital 2% e (b) IN625 com reagente Adler.	30
Figura 8: Demonstração do funcionamento do equipamento	32
Figura 9: Curva de calibração de corrente versus potencial pelo método galvanostático em uma amostra de ouro em solução 5 mM de NaCl.	33
Figura 10: Amostra de aço cladeado com interface central entre Q125 e IN625 após 30 min do início de ensaio pela técnica SVET.	35
Figura 11: Ensaio de Q125+IN625 no SVET com solução 5mM NaCl em a) 40 minutos, b) 1 hora e 20 minutos, c) 2 horas e 40 minutos, d) 3 horas e 40 minutos, e) 4 horas e 40 minutos, f) 5 horas e 40 minutos, g) 21 horas e 40 minutos e h) 24 horas.....	37
Figura 12: Curvas do teste em triplicata da técnica de ZRA em meio brando para a densidade de corrente do par galvânico com o Inconel 625 atuando como eletrodo de trabalho.	39
Figura 13: Diagrama de Pourbaix para o ferro a 25°C.	40
Figura 14: Curvas representativas da triplicata gerada para análise de densidade de corrente no ensaio de ZRA em cada eletrólito com o Inconel 625 atuando como eletrodo de trabalho.	41
Figura 15: Curvas representativas da triplicata gerada para análise de potencial no ensaio de ZRA em cada eletrólito com o Inconel 625 atuando como eletrodo de trabalho.	42
Figura 16: Curva da técnica de ZRA para as diferentes relações de área empregadas em ensaio com solução NACE.....	43

Figura 17: Curvas do potencial obtido em (a) ensaio de ZRA para as 3 diferentes áreas e (b) ensaio de OCP das amostras separadamente durante 24h, ambos em solução NACE 5% NaCl + 0,4% CH ₃ COONa.....	44
Figura 18: Curvas de polarização elaboradas através do ensaio de polarização linear com relação da diferença de área (a) curva de IN625 e Q125 e (b) destaque na área de intersecção das curvas.....	45
Figura 19: MEV das amostras de ZRA com diferentes relações de área após 24h de ensaio com (a) substrato sem corrosão; (b) razão de área 1:1; (c) razão de área 1:0,5; (d) razão de área 1:0,33.....	46
Figura 20: Compilado de curvas de densidade de corrente nos eletrólitos estudados pelo ensaio de ZRA.....	56
Figura 21: Compilado de curvas de potencial nos eletrólitos estudados pelo ensaio de ZRA.....	56
Figura 22: Compilado de curvas de densidade de corrente para as razões de área Inconel 625/Q125 em solução NACE.....	57
Figura 23: Compilado de curvas de potencial para as razões de área Inconel 625/Q125 em solução NACE.....	57
Figura 24: Compilado de curvas de polarização potencioestática.....	58

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da amostra de Q125 em fração mássica.	28
Tabela 2: Composição química da amostra de Inconel 625 em fração mássica.....	29
Tabela 3: Esquema das razões de área utilizadas na análise eletroquímica.	31

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

API 5CT Q125 – aço de baixo carbono

IN625 – liga de níquel chamada Inconel 625

GMAW – soldagem a arco de metal a gás

NaCl – cloreto de sódio

CH₃COONa – acetato de sódio

SVET – técnica de varredura com eletrodo vibratório

OCP – potencial de circuito aberto

ZRA – amperometria de resistência zero

MEV – microscópio eletrônico de varredura

NACE - *National Association of Corrosion Engineers*

ANSI – *American National Standards Institute*

ISO – *International Organization for Standardization*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

O₂ – oxigênio

CO₂ – dióxido de carbono

H₂S – sulfeto de hidrogênio

OH⁻ – hidroxila

H⁺ – hídrion

H₂O – água

CRA – *corrosion resistant alloy*

SCC – *stress corrosion cracking*

C – carbono

Mn – manganês

Mo – molibdênio

Cr – cromo

Ni – níquel

Cu – cobre

P – fósforo

S – enxofre

Si – silício

Nb – nióbio

Fe – ferro

Al – alumínio

Ti – titânio

SiC – carbetto de silício

AWS – *American Welding Society*

P.A. – puro para análise

HCl – ácido clorídrico

Ag – prata

AgCl – cloreto de prata

KCl – cloreto de potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS	15
3.1.1 Pré-sal e mercado atual	15
3.2 CORROSÃO	16
3.2.1 Corrosão galvânica	19
3.2.2 Estudo da corrosão voltado para indústria de óleo e gás	20
3.3 AÇOS CLADEADOS	21
3.3.1 Soldagem pelo processo <i>Weld Overlay</i>	23
3.3.2 Corrosão galvânica em aço cladeado	25
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1 MATERIAIS.....	27
4.1.1 Caracterização das amostras	28
4.1.2 Microestrutura	29
4.1.3 Corpos de prova	30
4.1.4 Soluções de ensaio	31
4.2 MÉTODOS.....	32
4.2.1 Técnica De Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET)	32
4.2.2 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (OCP)	35
4.2.3 Amperometria de Resistência Zero (ZRA)	35
4.2.4 Polarização	36
4.2.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1 CORROSÃO COM SOLUÇÃO DE NaCl 0,005 mmol/L	37
5.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO NO PROCESSO CORROSIVO	39
5.3 INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE ÁREA CATÓDICA E ANÓDICA.....	42
5.4 ANÁLISE DO PRODUTO DE CORROSÃO	45
6 CONCLUSÕES	47
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
9 APÊNDICE A – Curvas geradas em ensaios	56

1 INTRODUÇÃO

A indústria de óleo e gás mantém seu lugar de destaque na área de exploração de fontes de energia. Diversos mecanismos inovadores têm surgido para a operação no setor energético, entretanto, a exploração de petróleo segue como principal fonte devido a seus diversos produtos em ampla atuação⁽¹⁾. A produção nacional de petróleo duplicou na última década no Brasil, passando de cerca de um milhão de barris/dia para dois milhões. Neste contexto, a busca por inovação surge como uma necessidade eminente no setor⁽²⁾.

O processo de extração *offshore* é complexo e demanda constante estudo vinculado aos componentes aplicados na operação de obtenção de óleo e gás. Diversos equipamentos como válvulas, conexões e oleodutos devem apresentar características específicas como elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e às condições extremas de pressão e temperatura⁽³⁾. A busca por excelência no desempenho da atividade de extração estimula o estudo de inovações para estancar problemas existentes devido a falha e rompimento de dutos por contaminação ou tempo de uso. Durante anos o uso de dutos flexíveis parecia ser uma solução promissora para oleodutos. Entretanto, as falhas por fadiga, corrosão sob tensão e colapso mostraram que a estrutura ainda dependia de cálculos e estudos^(4,5). Atualmente, o uso de dutos rígidos voltou a compor uma grande porção nas pesquisas na área, devido à alta resistência existente pela estrutura proposta e os novos materiais empregados para proteção contra à corrosão.

Por definição, o processo corrosivo se desenvolve com a alteração de estado de energia do material metálico para um patamar de menor energia, adquirindo a forma não metálica, ou seja, oxidando-se⁽⁶⁾. A corrosão é decorrente de vários fatores característicos do ambiente submarino. Diversos compostos como os gases presentes na exploração de óleo e gás, especificamente O₂, CO₂ e H₂S, e a solução salina da água do mar são os principais causadores da corrosão neste ambiente⁽⁷⁾.

Neste contexto, o uso de novos materiais aplicados através de estudos de resistência mecânica e de resistência à corrosão faz-se necessário no ramo da indústria *offshore*. As ligas metálicas resistentes à corrosão, apesar de serem materiais excelentes para a utilização em dutos, tem como desvantagem o alto custo

e resistência mecânica estrutural inferior⁽⁸⁾. A alternativa para o emprego destas ligas e proteção contra à degradação por meio da corrosão do material metálico é o seu uso como revestimento de um aço com excelentes características de resistência mecânica⁽⁹⁾.

Os aços cladeados combinam a resistência mecânica de aço carbono e a contribuição da resistência à corrosão proveniente das ligas de níquel⁸. O processo de cladeamento é definido como a aplicação de um revestimento metálico de alta resistência sobre um substrato metálico. Dos materiais empregados no presente trabalho, o aço carbono utilizado foi o API 5CT Q125, que é um aço baixo carbono e contém elementos como cromo e molibdênio⁽¹⁰⁾. O revestimento é produzido com a liga de níquel Inconel 625, largamente aplicada na indústria de óleo e gás⁽¹¹⁾. Uma das principais técnicas de união destes materiais é a soldagem a arco de metal a gás, pelo método de fusão do revestimento sobre o substrato metálico⁽¹²⁾. Entretanto, o processo pode causar defeitos como porosidade, trincas, empenamento e aumento de grãos⁽¹³⁾.

Em caso de falha no revestimento ocorre a formação de par galvânico, visto que o fluxo de carga gerado entre os metais opera como força motriz do processo corrosivo, além da diferença de potencial de corrosão entre ambos os materiais em meio corrosivo. A dupla de materiais metálicos presente no processo de corrosão galvânica é composta pelo ânodo, que se deteriora, enquanto o cátodo se protege^(14,15). Assim, o presente trabalho busca avaliar o efeito da corrosão galvânica na interface do substrato metálico com o revestimento de liga resistente à corrosão em caso de falha do revestimento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do par galvânico em caso de eventual perda parcial ou falha no revestimento, analisando qualitativamente e quantitativamente a corrosão presente no par galvânico existente entre o aço baixo carbono API 5CT Q125 e a liga de níquel, o Inconel 625.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Avaliar a influência da concentração da solução empregada em ensaio no processo de corrosão galvânica;
- (ii) Comparar a cinética do processo corrosivo com as diferentes razões de área catódica/anódica;
- (iii) Verificar a morfologia do produto de corrosão, caracterizando as mudanças na superfície em decorrência de cada razão de área catódica/anódica.

3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

3.1 INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

Mesmo com a busca constante por fontes energéticas diversificadas, o petróleo ainda manterá sua posição como fonte indispensável para produção de energia e como matéria prima pelas próximas décadas⁽¹⁾. Neste contexto, a indústria de óleo e gás é promissora devido ao amplo campo de utilização dos produtos coletados.

O leito oceânico conta com uma das maiores reservas de petróleo e gás natural do planeta e sua extração *offshore* é uma das etapas fundamentais na obtenção destas fontes de energia. O processo inicia com a prospecção por meio de ondas sonoras que são refletidas no fundo do mar por reservas de petróleo e detectadas por hidrofones. Após, a perfuração é realizada com a utilização de plataformas e/ou navios plataforma com o auxílio de equipamentos elaborados com componentes formados por materiais específicos para aplicações *offshore*. Os oleodutos devem possuir elevada resistência mecânica e à corrosão, além de resistência às altas temperaturas e pressões, sendo imprescindível a pesquisa e desenvolvimento de materiais adequados à esta aplicação⁽³⁾.

3.1.1 Pré-sal e mercado atual

O pré-sal concentra uma das maiores reservas de petróleo já descobertas nos últimos tempos. Composto por acumulações de óleo leve, a camada é constituída por uma sequência de rochas sedimentares. A formação destas rochas geradoras de petróleo ocorreu devido a grandes depressões entre o continente americano e africano, gerando grandes lagos. Com a separação dos continentes, a matéria orgânica presente foi coberta pelo oceano Atlântico e acima desta se formou uma camada de sal. Através de processos termoquímicos, que ocorreram por milhões de anos, a matéria orgânica se transformou em hidrocarbonetos (petróleo e gás natural)⁽¹⁶⁾.

Neste cenário, o Brasil desempenha um papel importante ao gerar recursos através de reservas que atingem valores em torno de 4 milhões de barris/dia⁽¹⁷⁾. Estes recursos indicam tendência de crescimento até 2030, conforme Figura 1. Além disso, verifica-se um aumento de unidades com descobertas sob avaliação no horizonte

geológico do pré-sal. Dentre as possibilidades de obtenção do petróleo, as unidades produtivas localizadas em águas ultra profundas correspondem cerca de 84% da produção nacional⁽¹⁷⁾.

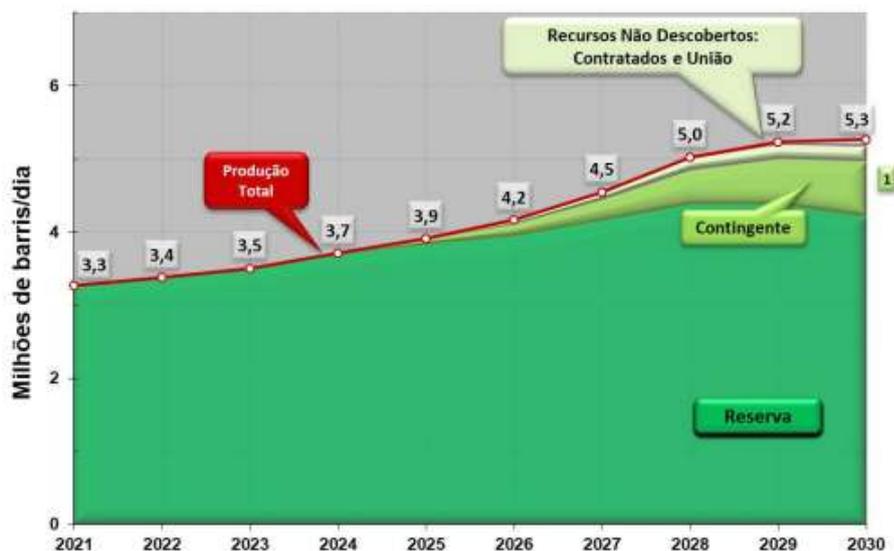


Figura 1: Tendência de crescimento da produção diária de petróleo no Brasil.

(Fonte: Firjan Anuário de Petróleo no Rio, 2021⁽¹⁾).

A Petrobrás focou cerca de 95% da sua produção total de 2021 em reservatórios de petróleo em águas brasileiras profundas e ultra profundas. A alta produtividade de poços produtores do pré-sal tem sido notória com o avanço de novas tecnologias⁽¹⁸⁾. Por possuir grande parte de suas reservas em campos *offshore*, a empresa conta com a perfuração de locais cada vez mais profundos, necessitando de equipamentos resistentes às críticas condições de serviço.

3.2 CORROSÃO

Segundo Gentil, “a corrosão pode ser descrita como a deterioração de um material metálico pela ação do meio, seja esta ação química ou eletroquímica e na presença ou ausência de esforços mecânicos” (GENTIL, 2011⁽¹⁹⁾). O processo corrosivo é caracterizado pelo retorno do metal ao seu estado de menor energia por meio de reações química ou eletroquímicas, sendo então definido como um processo espontâneo. O emprego de um material metálico em determinada aplicação é aceito com base em um estudo do material, do meio corrosivo e das condições operacionais. Diversos fatores como a natureza das reações, a metalurgia das amostras, os

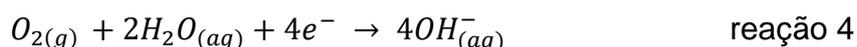
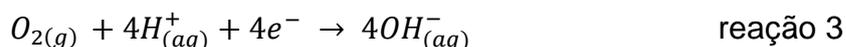
mecanismos de corrosão, as cargas mecânicas, a geometria, entre outros, podem afetar o processo corrosivo⁽²⁰⁾.

O termo corrosão define a reação do metal com o meio convertendo-o em um estado não metálico através de oxidação. No mecanismo de corrosão eletroquímica, ocorre transferência de carga por meio da ação de um eletrólito⁽⁶⁾. Estas cargas, elétrons e íons, são gerados na reação anódica apresentada abaixo e causam a oxidação do metal⁽¹⁴⁾.

Esta reação de oxidação é chamada de reação anódica e pode ser escrita conforme reação 1 genérica abaixo, onde M representa o metal e z é a carga do íon.



Após liberados, íons agora disponíveis no metal, são consumidos na reação catódica, reduzindo espécies presentes no meio, conforme reações genéricas abaixo, normalmente presentes em meio aquoso. A reação 2 representa a evolução de hidrogênio em meio ácido, a reação 3 é a redução de oxigênio em soluções ácidas e reação 4 é a redução de oxigênio em soluções neutras ou básicas⁽¹⁹⁾.



Ao imergir um metal em um meio qualquer se forma uma interface eletroquímica que evolui até atingir um estado estacionário, em que a velocidade da reação no sentido anódico é igual a velocidade no sentido catódico. Em eletroquímica a velocidade das reações pode ser observada pela taxa de transferência de carga, que por sua vez está relacionada com a corrente elétrica que circula pelo sistema. A partir do estado estacionário é possível obter dois parâmetros empregados para o estudo do processo de corrosão, a corrente de corrosão e o potencial de corrosão⁽²¹⁾.

O potencial de corrosão é exclusivo para o conjunto metal e eletrólito, dependendo ainda de outras condições como temperatura e pressão. Do ponto de vista prático, os potenciais de corrosão de diferentes metais podem ser listados por meio de uma série galvânica em um mesmo eletrólito^(14,22). A Figura 2 abaixo

3.2.1 Corrosão galvânica

Os materiais metálicos podem sofrer corrosão uniforme e generalizada, corrosão localizada, como aquela por fresta, ou por pite, entre outros mecanismos de corrosão. Adicionalmente conectar eletricamente dois (ou mais) metais com diferentes potenciais de corrosão em determinado meio gera um tipo particular de corrosão, chamado corrosão galvânica. O processo de corrosão galvânica acelera a degradação que já ocorreria em um determinado metal, além de apresentar a ocorrência de outras formas de corrosão que não ocorreriam sem a existência do contato entre eles⁽¹⁴⁾.

Formalmente, a corrosão galvânica pode ser descrita como a corrosão acelerada de um material metálico devido a um contato elétrico com um metal mais nobre em um meio corrosivo. O fluxo de elétrons entre dois metais tem como força motriz a diferença de potencial gerada entre eles. A diferença de potencial faz o metal menos resistente se tornar o ânodo e o metal com maior resistência a oxidação se tornar o cátodo, formando um par galvânico. Desta forma, corrosão galvânica é caracterizada pelo contato eletrolítico e elétrico entre dois metais com composição diferentes, impulsionando a transferência de carga entre eles. O potencial gerado entre os dois metais que formam o par galvânico estará situado entre os potenciais dos metais quando não acoplados^(14,15). O material considerado o ânodo do par galvânico apresenta uma deterioração maior quando comparado ao seu comportamento em corrosão isolada no meio corrosivo. Já o cátodo acaba apresentando uma corrosão menos agressiva do que a sua corrosão isolada.

Vários fatores contribuem para ocorrência ou não da corrosão galvânica, alterando a sua velocidade. O potencial do eletrodo, conforme mencionado anteriormente, permite a elaboração da série galvânica, indicando a diferença de reatividade entre dois materiais e a ocorrência da corrosão galvânica. A cinética de reação contribui com informações sobre a taxa de corrosão anódica e catódica. A composição da liga é outro fator importante para corrosão galvânica pois alguns componentes de liga afetam o potencial de corrosão e a resistência da liga à corrosão. Filmes protetivos influenciam na existência e na forma em que a corrosão galvânica irá ocorrer, podendo ser generalizada ou localizada. O transporte de massa, incluindo migração, difusão ou convecção são diferentes formas de afetar a corrosão galvânica.

E a solução do meio empregado no ensaio também pode influenciar o processo devido a diferentes temperaturas, volume, pH, condutividade, entre outros⁽²⁴⁾.

Outro aspecto que comanda a intensidade da corrosão galvânica é a relação de área anódica e catódica. Caso a área catódica seja consideravelmente menor que a área anódica, o processo corrosivo será pouco influenciado pela existência do par. Porém, se a área anódica for menor que a área catódica, a densidade de corrente será alta na parte anódica e a corrosão será severa neste metal^(19,25). A Figura 3 representa a intensidade de densidade de corrente com duas relações de área. Assim, estruturas metálicas revestidas de material mais nobres devem adicionar aos seus estudos uma análise aprofundada da corrosão galvânica, considerando condições mais severas onde a relação entre a área anódica e catódica for um valor igual ou menor que um.

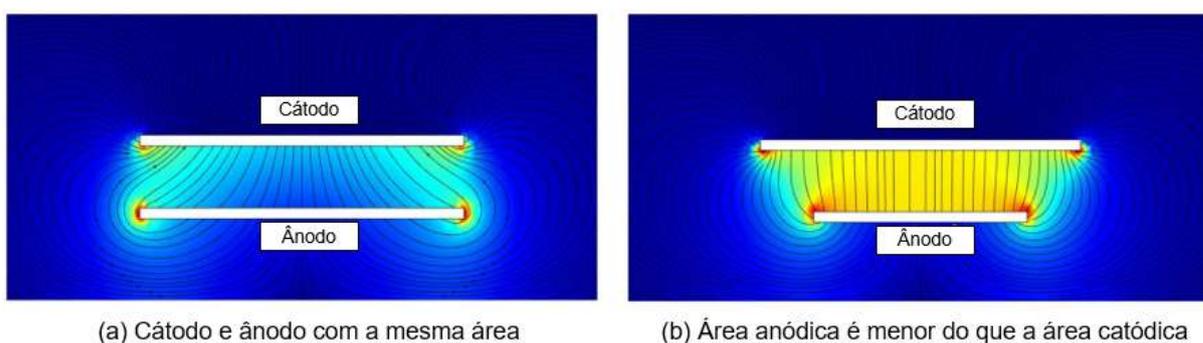


Figura 3: Representação da distribuição de densidade de corrente com as diferentes relações de área entre cátodo e ânodo.

Fonte: Adaptado de (Yang, G., et al., 2021⁽²⁶⁾).

3.2.2 Estudo da corrosão voltado para indústria de óleo e gás

O ambiente em que o material metálico é exposto tem grande influência na sua resistência à corrosão, alterando o seu desempenho no sistema. Durante a extração e obtenção do petróleo bruto há vários compostos que podem ser chamados de agentes causadores de corrosão, devido às suas características particulares e ao aumento da condutividade do meio. A solução de água do mar é um dos principais elementos responsáveis pela deterioração dos materiais metálicos. Gases como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e oxigênio afetam gravemente a resistência à corrosão de materiais metálicos empregados na indústria óleo e gás⁽⁷⁾. A presença

de gases no interior de poços e tubulações, aliado a condições específicas de temperatura, velocidade de fluxo e umidade influenciam a ocorrência da corrosão interna dos materiais⁽¹⁶⁾.

A água do mar acaba sendo uma das principais causas do processo corrosivo devido a presença de grande quantidade de íons agressivos. O íon cloreto presente em solução é um dos principais causadores do processo corrosivo. O cloreto aumenta a corrosão por pites e por fresta, atuando como nucleador de corrosão localizada. Além disso, outra ocorrência da corrosão é caracterizada pelo mesmo material em contato com soluções de diferente concentração ou aeração⁽²⁷⁾. Nas juntas de tubos de perfuração, devido a ser o local com menos acesso ao oxigênio e, portanto, a área anódica, a corrosão se apresenta de forma mais severa. Na água salina, a migração dos íons cloreto para a fresta neutralizam as cargas positivas presentes e propiciam a dissolução do metal⁽²⁸⁾.

O oxigênio atua no aumento da taxa das reações catódicas e desestabiliza eventuais produtos de corrosão protetores que normalmente são estáveis em ambientes anaeróbicos⁽²⁹⁾. Os processos de produção e processamento do petróleo são tipicamente livres de oxigênio, mas este pode ingressar no processo por meio de vazamentos, válvulas, vedações ou, como é mais comum, a partir de sua presença na própria água do mar no caso de equipamentos abertos para o ambiente ou com rompimento de camadas de proteção.

3.3 AÇOS CLADEADOS

O transporte de fluido contendo substâncias potencialmente corrosivas como o CO₂ e o H₂S, além do contato direto ou indireto com ambientes agressivos como água do mar, torna necessário a utilização de ligas resistentes à corrosão (*Corrosion Resistant Alloy*) – CRA em dutos metálicos destinados à extração de petróleo. Entretanto, além destas ligas apresentarem alto custo, elas não possuem, necessariamente, as mesmas propriedades mecânicas desejadas, prejudicando o desempenho em termos de resistência dos tubos⁽⁸⁾. Um dos métodos mais empregados para utilização destas ligas é aplicá-las como revestimento dos tubos de extração⁽⁹⁾.

Dentre os aços em destaque no ramo de extração de óleo e gás, garantindo elevados valores de resistência mecânica, é possível evidenciar o desempenho do API 5CT Q125. Trata-se de um aço de baixo carbono contendo concentrações apreciáveis de cromo e molibdênio⁽¹⁰⁾. O aço Q125 apresenta elevada resistência ao escoamento, resistência à tração e ao alongamento, além da boa resistência a corrosão, quando comparado a outras ligas de aços carbono com baixa concentração de elementos de liga, garantindo os requisitos necessários para o seu uso em tubos para transporte na indústria de óleo e gás⁽³⁰⁾. Entretanto, este aço apresenta problemas de corrosão em ambientes ácidos como o de extração de petróleo⁽³¹⁾. Assim, torna-se necessário utilizar técnicas de proteção para este material.

Aços cladeados derivam do processo de cladeamento, que é descrito como a deposição de um material de revestimento na superfície de um material base, também conhecido como substrato metálico. Os aços cladeados podem ser obtidos através de ligação metalúrgica ou mecânica, sendo a ligação metalúrgica empregada em seções pequenas⁽⁸⁾. Os aços cladeados podem ser fabricados por diversos processos propostos em literatura, tais como o revestimento por rolo (*roll cladding*), revestimento explosivo (*explosive cladding*), revestimento de folha ou tira (*sheet and strip liner cladding*), revestimento de brasagem e pulverização térmica (*braze cladding and thermal spraying*)⁽¹²⁾.

Ligas resistentes à corrosão utilizadas como revestimento de tubulações incluem aços inoxidáveis austeníticos, superausteníticos e ligas à base de níquel. Principalmente as ligas de níquel, como o Inconel 625, têm sido frequentemente utilizadas na indústria de óleo e gás^(11,32). Estas ligas possuem elevada resistência à corrosão devido a presença de níquel, cromo e molibdênio em sua composição⁽³³⁾. O níquel tem como principal função aumentar a resistência à corrosão da liga⁽³⁴⁾. A combinação de níquel e cromo atuam na proteção contra ambientes oxidantes, o molibdênio garante proteção contra corrosão por frestas ou pite⁽³⁵⁾.

O Inconel 625 é uma superliga de níquel com matriz em maior concentração de níquel-cromo. A liga possui estrutura cúbica de face centrada e é endurecida por matriz de solução sólida. A excelente capacidade de fabricação, facilidade para uniões de materiais metálicos pela excelente soldabilidade e brasagem, resistência à tração,

fluência e ruptura, resistência a corrosão e a altas temperaturas são características da liga⁽³⁵⁾.

3.3.1 Soldagem pelo processo *Weld Overlay*

A soldagem é o método mais empregado para união de componentes metálicos. O método mais empregado é a soldagem manual. Entretanto, outros processos automatizados são utilizados, como soldagem a arco de metal blindado, soldagem por resistência elétrica, soldagem a arco submerso, entre outras⁽³⁶⁾. A soldagem de componentes cladeados pode ser realizada por diversos processos, como a soldagem a arco de metal a gás (GMAW), soldagem a arco de tungstênio a gás (GTAW), soldagem a arco fluxado (FCAW), soldagem a arco plasma (PAW), soldagem por eletroescória (ESW) e soldagem a arco de metal blindado (SMAW)⁽¹²⁾. Os processos de soldagem automatizados apresentam melhores taxas de deposição e maior uniformidade no depósito, além de possibilitar o acesso às áreas com geometria complexa por meio de equipamentos especializados⁽³⁷⁾.

A soldagem a arco de metal a gás (GMAW) se destaca entre os métodos de soldagem para aços cladeados. O custo do processo GMAW é inferior aos demais métodos a arco. Outro fator que contribui para utilização do processo é o alto volume de sobreposição e a flexibilidade de configuração do sistema. Como desvantagem do método, se destaca o alto nível de diluição no metal original. Conforme apresentado na Figura 4, a soldagem a arco de metal a gás consiste em empregar um fio de metal consumível que é alimentado continuamente e é blindado por um arco com gás de Argônio ou Argônio + Hélio (no caso da soldagem de Inconel) que evitam a oxidação, defeitos e eliminam a escória no cordão de solda⁽¹³⁾.

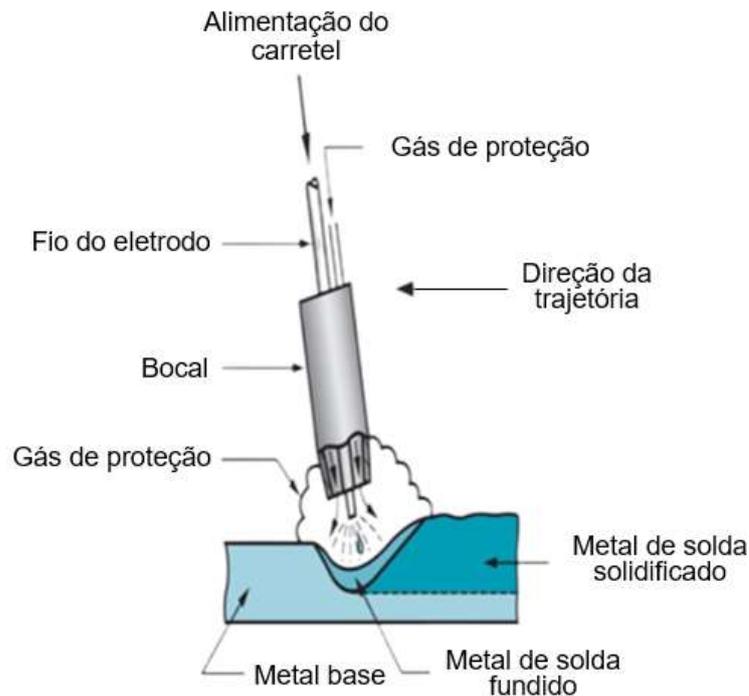


Figura 4: Modelo de a arco de metal a gás (GMAW).

Fonte: Adaptado de (Elango, P. 2015⁽¹³⁾).

O revestimento por sobreposição de solda, conhecido como *weld overlay* permite unir um CRA sobre outra superfície metálica com a fusão do metal do revestimento no metal base, se depositando como uma superfície soldada. Esta superfície apresenta elevada qualidade devido à forte ligação metalúrgica com o substrato. Além disso, por utilizar mistura de pó no processo, possibilita o emprego de diversas ligas⁽³⁷⁾. Como vantagem do revestimento do tipo *weld overlay* tem-se a versatilidade, tornando possível a aplicação de adaptações no processo para os diferentes componentes empregados e ambientes agressivos a serem bloqueados do substrato. Em contrapartida, os métodos de soldagem a arco devem possuir um alto controle do procedimento, já que a elevada entrada de calor no processo pode gerar problemas como o empenamento, a queima, o aumento de grãos e a porosidade do revestimento⁽¹³⁾.

Um dos cuidados do processo de *weld overlay* é com relação ao controle da composição química da solda, como por exemplo o teor de Fe na camada de solda a ser depositada que deve ser inferior a 5% para não afetar as propriedades do revestimento⁽¹³⁾. A liga de Inconel 625 durante o processo de soldagem, apresenta uma diminuição da sua soldabilidade. A presença de elementos como o nióbio, que

tendem a se ligar com carbono ou silício, aumentam a faixa de temperatura de solidificação e tendência para formar fases secundárias prejudiciais, se tornando prejudiciais ao processo⁽³⁸⁾.

3.3.2 Corrosão galvânica em aço cladeado

Na indústria de extração de óleo e gás, além do processo de corrosão galvânica, pode ocorrer o processo de fragilização por hidrogênio. O hidrogênio, em ambientes úmidos e ácidos, é um subproduto do processo corrosivo. A redução de hidrogênio pelo efeito galvânico em aços cladeados contribui para o processo de fragilização. Sua presença degrada as propriedades mecânicas do aço e causa a deterioração da estrutura metálica⁽³⁹⁾.

O processo de soldagem por fusão, empregado para revestir o substrato metálico com liga resistente à corrosão, pode gerar defeitos, precipitação e segregações de elementos de liga⁽⁴⁰⁾. Diversos estudos investigaram o revestimento após o processo de soldagem. Segundo Ogborn, et al., a liga de Inconel 625 pode apresentar fases como sigma e perlita em sua microestrutura como resultado de desequilíbrio da solidificação após exposição à alta temperatura por longo período, contribuindo para uma queda nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão⁽⁴¹⁾. Durante a solidificação, podem surgir zonas com menor teor de cromo e níquel, que são segregados dentro de dendritas do metal de solda austenítico⁽⁴²⁾. A área de soldagem dos aços cladeados gera transformações de fase devido aos ciclos térmicos, gerando diferentes regiões com resistência distinta a corrosão. O potencial varia entre estas regiões, gerando a corrosão galvânica⁽³⁶⁾. Além disso, uma situação comum em caso de falha ou perda parcial de revestimento em aços cladeados é a presença de uma pequena área anódica (substrato metálico revestido) para uma área maior catódica (liga metálica nobre de revestimento), intensificando a corrosão devido ao aumento de densidade de corrente na parte anódica^(19,25,43).

As falhas no revestimento aplicado aos componentes da indústria de óleo e gás, em conjunto com a necessidade de resistência a corrosão dos aços cladeados, torna necessário definições para o emprego de materiais na indústria. A norma NACE MR0175/ISO 15156-3 (2015) estabelece conceitos e condições para o emprego de aços baixa liga como substrato destes equipamentos no processo de revestimento

para formar os aços cladeados. Segundo a norma, a indústria solicita que o aço empregado seja resistente ao meio agressivo (*SCC-resistant*), que acaba apresentando alto custo e difícil fabricação⁽²³⁾.

Desta forma, o presente trabalho propõe o estudo do processo corrosivo entre o aço API Q125, que possui razoável resistência a corrosão, e a liga de níquel Inconel 625, utilizada como revestimento em aços cladeados na indústria petroquímica. Tendo em vista a possibilidade de defeitos macroscópicos no revestimento de aços cladeados, formando pares galvânicos, o estudo eletroquímico contribui com informações do processo corrosivo em aço cladeado.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A elaboração do presente trabalho de diplomação foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física (Lamef), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A Figura 5 abaixo apresenta o fluxograma de execução do trabalho, indicando a parte experimental eletroquímica desempenhada.

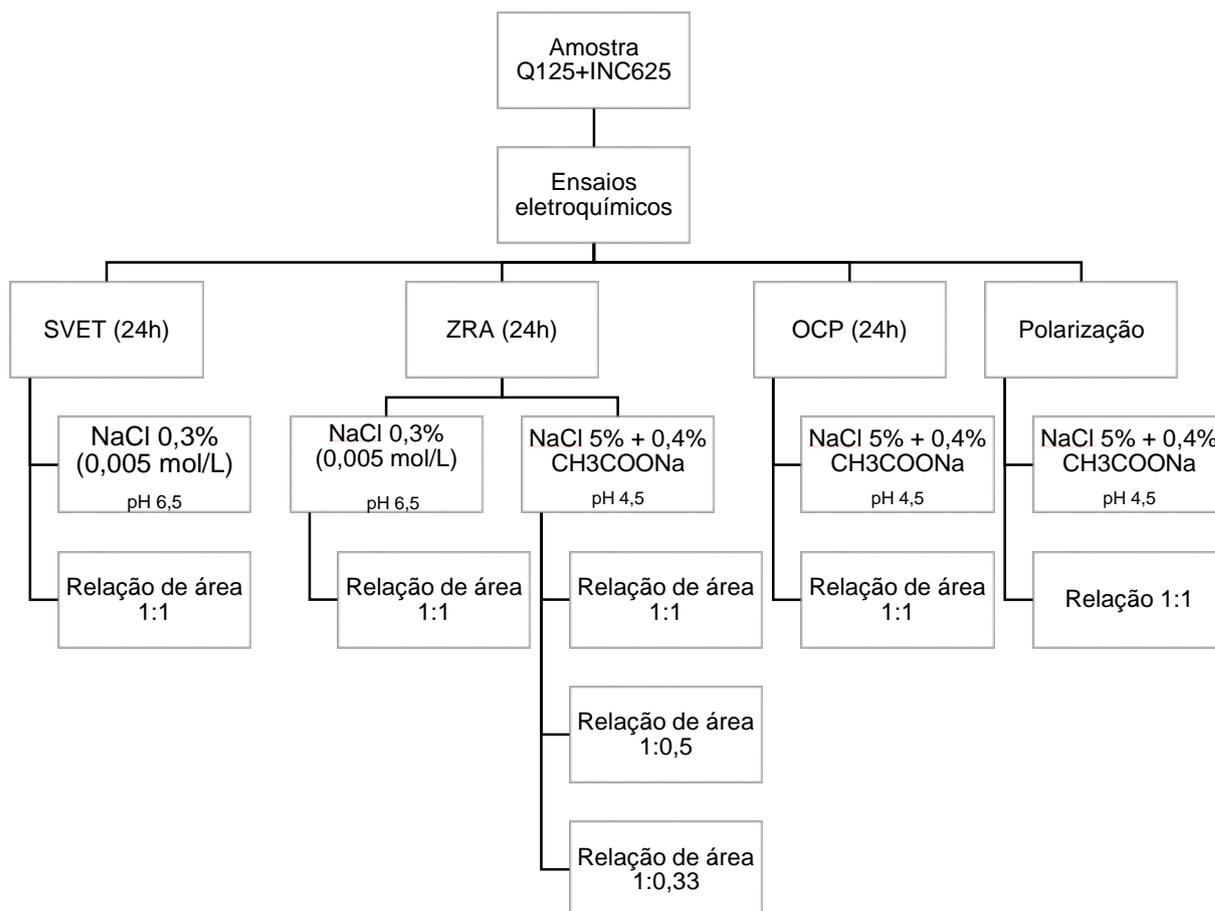


Figura 5: Fluxograma de elaboração dos ensaios propostos para o procedimento experimental. Nota: todas as razões de área representam Inconel 625/aço Q125.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

4.1 MATERIAIS

Para os ensaios propostos, foi utilizado a liga de aço carbono API 5CT Q125 como substrato a ser revestido. O aço Q125 foi fornecido na forma de tubo. Como metal de revestimento se empregou a liga UNS N06625, conhecida como Inconel 625, fornecido na forma de arame e tarugo. O cladeamento do tubo foi realizado por serviço terceirizado. Os materiais foram analisados sem o procedimento de soldagem para os

ensaios de OCP, ZRA e polarização. Amostras retiradas de um tubo já cladeado de Inconel 625 em aço Q125 foram utilizadas para o ensaio de SVET. Abaixo a Figura 6 com as figuras dos componentes de retirada das amostras.

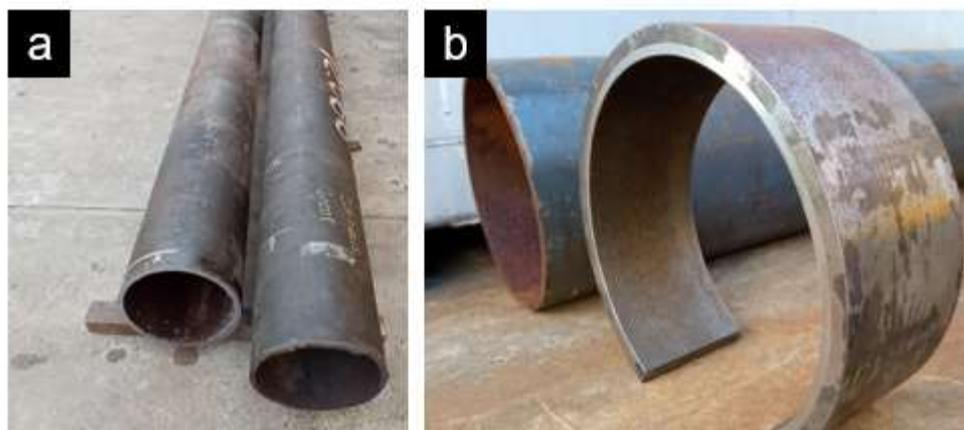


Figura 6: Representação do (a) tubo de Q125 e do (b) aço cladeado

4.1.1 Caracterização das amostras

Na Tabela 1 está indicado a composição do aço utilizado como amostra para os ensaios. Os dados de norma, com base na BS ISO 11960⁽¹⁰⁾, também constam na tabela indicando os valores máximos de concentração em fração mássica. A composição química foi determinada através da análise de espectroscopia de emissão ótica em triplicata. Se empregou o espectrômetro da marca Spectro e modelo Spectrolab para a análise.

Tabela 1: Composição química da amostra de Q125 em fração mássica.

	C	Mn	Mo	Cr	Ni	Cu	P	S	Si
Amostra	0,26	0,53	0,52	0,83	0,021	0,01	0,012	0,0025	0,24
Norma (máximo)	0,35	1,35	0,85	1,5	0,99	-	0,02	0,01	-

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O tarugo de Inconel foi adquirido com certificado de qualidade, pela empresa Villares Metals. Com base nos valores máximos permitidos pela norma AWS

A5.14/A5.14M:2005⁽⁴⁴⁾, é possível avaliar a composição química para o Inconel como metal de solda, conforme Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Composição química da amostra de Inconel 625 em fração mássica.

	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Al	Si
Amostra	64,4	21,06	8,59	3,32	1,81	0,27	0,12
Norma	58	20-23	8-10	-	5,00	0,40	0,5
	(min)				(máx)	(máx)	(máx)
	Ti	Mn	Co	Cu	P	C	S
Amostra	0,161	0,05	0,03	0,03	0,011	0,008	<0,001
Norma	0,40	0,50	-	0,5	0,02	0,10	0,015
	(máx)	(máx)		(máx)	(máx)	(máx)	(máx)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

4.1.2 Microestrutura

A análise microestrutural das amostras de um tubo de aço cladado foi realizada por meio da técnica metalográfica, utilizando reagentes químicos que atacam a superfície e revelam a microestrutura. Para observar o aço, foi realizado o ataque químico com a solução de Nital 2% (98 mL de etanol + 2 mL de ácido nítrico). O depósito de Inconel 625 foi analisado com o reagente Adler (3 g cloreto de cobre amoniacal + 25 ml água destilada + 15 g cloreto de ferro + 50 ml ácido clorídrico concentrado). A Figura 7 abaixo mostra a microestrutura do aço Q125 e do Inconel 625.

Foi possível analisar a microestrutura esperada para as amostras de aço e liga de níquel. A estrutura de aço apresenta a martensita de baixo carbono, devidamente caracterizada pelas ripas da microestrutura⁽³⁰⁾. E a estrutura de liga de níquel austenita com formato dendrítico, característico do processo de soldagem⁽⁴⁵⁾.

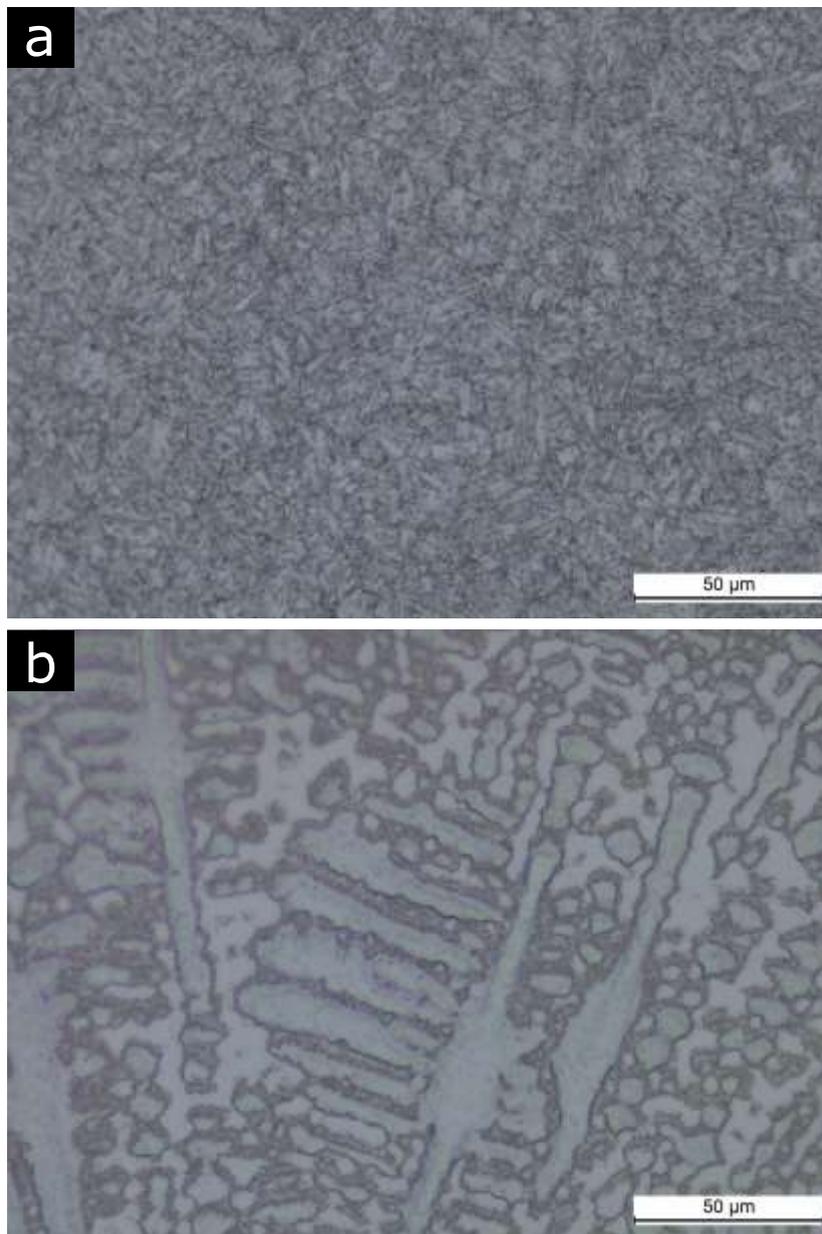


Figura 7: Microestrutura revelada por ataque químico com aumento de 500x para o (a) aço Q125 e (b) IN625.

4.1.3 Corpos de prova

As amostras foram lixadas com lixas de SiC até a granulometria de #1200 e posteriormente polidas até 1,0 μm utilizando pasta de diamante. As amostras foram, então, limpas com etanol 96%. Para o estudo da razão de área catódica/anódica, os componentes metálicos foram usinados de forma a se obter corpos de prova com

diâmetro de 25 mm e espessura de 1 mm. As razões de área empregadas estão descritas na Tabela 3 abaixo. Foram utilizados suportes com o auxílio de o-rings para demarcar a área desejada das amostras. Todas as razões de área são descritas em relação a área de Inconel. A razão de área 1:1 conta com um suporte de amostra de 17 mm de diâmetro para ambas as amostras. Já a razão de área 1:0,5 possui um suporte de 17 mm para o Inconel e outro de 12 mm para o aço. E a razão de área 1:0,33 tem o suporte de 21 mm para a amostra Inconel e 12 mm para o aço Q125.

Tabela 3: Esquema das razões de área utilizadas na análise eletroquímica.

Amostra	Aço Q125	Liga IN 625	Razão de área (IN 625/Q125)
	Diâmetro (mm)		
ZRA1	17	17	1:1
ZRA2	17	12	1:0,5
ZRA3	21	12	1:0,33

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

4.1.4 Soluções de ensaio

As soluções de ensaio foram elaboradas a partir de cloreto de sódio (NaCl) e acetato de sódio anidro P.A. (CH₃COONa). A solução empregada conforme norma NACE foi preparada com 5% de NaCl em massa e 0,4% de CH₃COONa em massa²³. A solução NACE foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) até pH 4,5. Já a solução de NaCl 0,005 mol/L (0,3% em massa de NaCl) foi elaborada com pH medido em torno de pH 6,5, devido a dissolução que ocorre do CO₂ no meio, formando ácido carbônico e tornando o pH levemente abaixo do valor de neutralidade. A condutividade foi medida pelo Medidor de Condutividade Portátil - AK83, da marca Akso, indicando cerca de 650 µS/cm. Os ensaios foram conduzidos em ambiente aerado.

Nos resultados, os eletrólitos utilizados como solução de ensaio serão tratados conforme a sua agressividade. Desta forma, a solução NACE será tratada como meio agressivo, enquanto a solução com concentração de NaCl 0,005 mol/L será nomeada como meio brando, em comparação ao primeiro eletrólito mencionado.

4.2 MÉTODOS

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos com o intuito de avaliar o processo corrosivo que se desenvolve no par galvânico entre o substrato aço API 5CT Q125 e o revestimento de Inconel 625. Os ensaios formam alterações superficiais que ao serem avaliadas, auxiliam no diagnóstico do processo corrosivo. O estudo topográfico das amostras testadas gera informações sobre as camadas de produtos de corrosão. A descrição das técnicas realizadas, como foi executado cada ensaio e os parâmetros empregados são descritos a seguir.

4.2.1 Técnica De Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET)

A técnica de varredura com eletrodo vibratório tem como objetivo coletar informações do campo elétrico local acima da superfície de uma amostra em ambiente aquoso de ensaio, possibilitando obter informações através da varredura durante o processo corrosivo⁽⁴⁶⁾. O ensaio consiste em um eletrodo vibratório com uma sonda acoplada a um piezoelétrico. A sonda vibra perpendicularmente a amostra e capta o gradiente de potencial existente na sua superfície, conforme ilustra a Figura 8 abaixo. Desta forma, é possível realizar um mapeamento da densidade de corrente em diferentes locais da superfície analisada^(47,48).

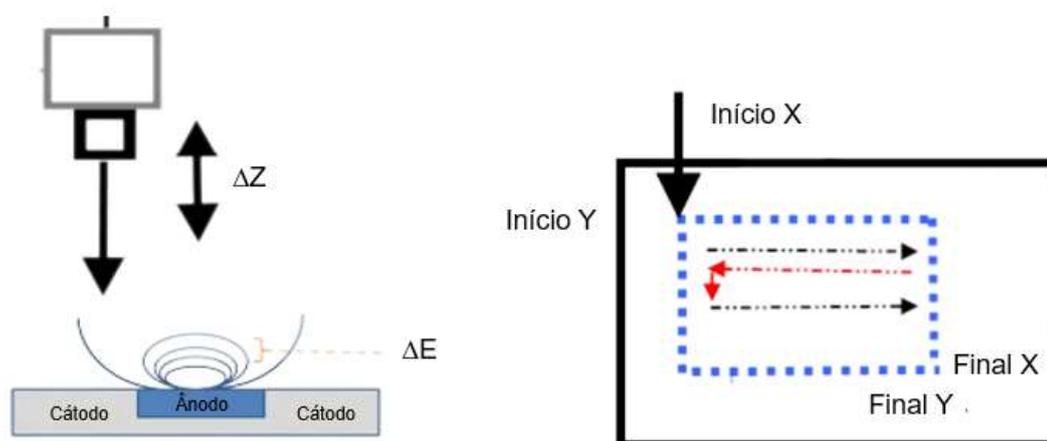


Figura 8: Demonstração do funcionamento do equipamento.

Fonte: Adaptado de (AMETEK, Manual VersaSCAN⁽⁴⁶⁾).

O equipamento empregado para análise foi o Electrochemical Scanning System da marca AMETEK Inc., modelo VersaSCAN que contém o software com setup

específico para a técnica de SVET. Antes de efetuar a análise de corrosão do par galvânico, foi realizado a calibração do equipamento para a solução de ensaio. O procedimento de calibração consiste em realizar a medida de potencial em uma amostra de ouro. A aplicação de corrente contínua pelo método galvanostático no potenciostato VersaSTAT da Interprise possibilitou a leitura de potencial no software do SVET e posterior construção de uma curva de calibração. O meio utilizado na calibração e posteriormente nos ensaios foi a solução de NaCl 0,005 mM. Na calibração foi utilizado um contra eletrodo de grafite e as medidas foram feitas entre o intervalo de $-2 \mu\text{A}$ até $2 \mu\text{A}$, com 5 medidas em cada corrente empregada, obtendo os dados de potencial e gerando uma equação linear entre os dois parâmetros, como mostra a Figura 9.

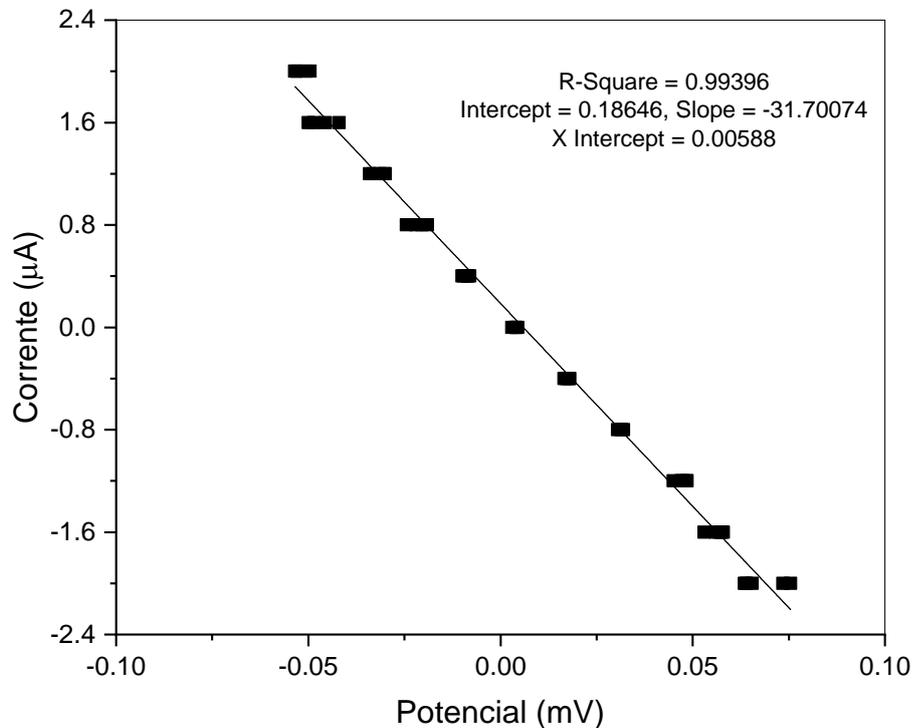


Figura 9: Curva de calibração de corrente versus potencial pelo método galvanostático em uma amostra de ouro em solução 5 mM de NaCl.

O ensaio foi executado com a mesma distância aplicada para realização da calibração entre a sonda e a superfície da amostra. Os resultados podem apresentar uma incerteza devido ao valor de altura ser ajustado manualmente na calibração.

A equação de reta possibilitou gerar os valores de corrente pelos dados de potencial e após obter a densidade de corrente através dos valores de corrente, conforme Equação 1 e Equação 2 disponíveis em literatura⁽⁴⁸⁾,

$$I = -31,70074 * P - 0,18646$$

Equação 1: Equação de reta para calibração do SVET.

$$i = \frac{I}{4\pi r^2}$$

Equação 2: Obtenção do valor de densidade de corrente.

onde I é definida como a corrente, P o potencial, i é a densidade de corrente e r é a distância da sonda até a superfície da amostra.

O ensaio foi procedido em corrosão livre com uma amostra de 15 mm de comprimento por 5 mm de largura composta pela interface IN625 e Q125 centralizada no comprimento. Cada análise de varredura durou cerca de 40 min. O contato elétrico para conexão ao equipamento foi realizado na amostra e após esta foi embutida a frio. As amostras foram isoladas com esmalte nas bordas, evitando corrosão por fresta. Os testes realizados tiveram monitoramento com intervalos de algumas horas durante 24 h. A Figura 10 apresenta a amostra em ensaio com solução de 5 mM de NaCl.

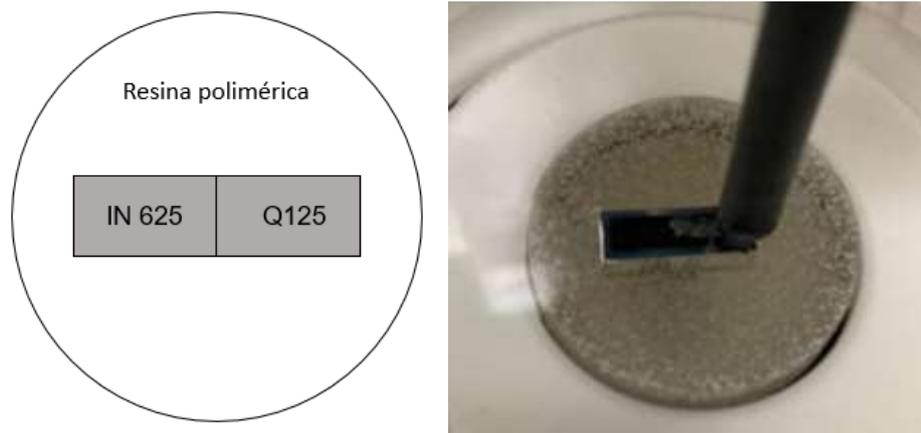


Figura 10: Amostra de aço cladeado com interface central entre Q125 e IN625 após 30 min do início de ensaio pela técnica SVET.

4.2.2 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Com o intuito de coletar informação do potencial das amostras em corrosão livre, o ensaio de potencial de circuito aberto foi realizado. A técnica conta com a medida de potencial do metal no meio em relação a um eletrodo de referência⁽⁴⁹⁾. O equipamento utilizado para medida de OCP foi o potenciostato PGSTAT302N, Autolab da empresa Metrohm. O ensaio foi executado com o eletrodo de referência de Ag/AgCl 3M KCl e a solução de ensaio NACE. As amostras foram medidas separadamente durante 24h.

4.2.3 Amperometria de Resistência Zero (ZRA)

O ensaio de amperometria de resistência zero se baseia na técnica de medida de ruído eletroquímico que permite avaliar taxas de corrosão e apontar possíveis mecanismos de corrosão atuantes no processo, como corrosão localizada e corrosão uniforme. A técnica mede a corrente sem entrada externa, apenas pelas flutuações de tensão e corrente presentes no sistema^(50,51).

O equipamento utilizado para medida de ZRA foi o potenciostato PGSTAT302N, Autolab da empresa Metrohm. O teste consistiu em inserir as amostras de Q125 e IN625 em uma cuba com a solução de ensaio (ambas soluções foram testadas) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl 3M KCl. A amostra de IN625 foi o eletrodo de trabalho e o Q125 o eletrodo auxiliar. O teste se sucedeu por 24 h e após as amostras foram limpas com acetona e secas para futuras análise em MEV.

As soluções empregadas para ensaio foram a de NaCl 5 mM para analisar o comportamento de corrosão em situação de mesma razão de área entre o aço e o Inconel e a solução NACE pH 4,5 para analisar o comportamento com as diferentes razões de área propostas no trabalho e descrita no item 4.1.3 Corpos de prova.

4.2.4 Polarização

A técnica de polarização permite a obtenção da curva de polarização que correlaciona o potencial aplicado e a corrente, e posteriormente, a densidade de corrente correspondente⁽⁵²⁾. O equipamento empregado para a medida de polarização foi novamente o potenciostato PGSTAT302N, Autolab da empresa Metrohm. O ensaio utiliza a amostra (Q125 e IN625, individualmente) como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl 3M KCl.

O método empregado para a análise foi o potenciostático, aplicando valores crescentes ao potencial do eletrodo e em cada potencial, medindo a corrente correspondente⁽⁴⁹⁾. A taxa de varredura foi de 1 mV/s. O potencial aplicado partiu de -0,04 V até 0,5 V versus o potencial de circuito aberto, o qual foi medido durante 15 minutos antes do início da polarização. Deste modo, pode-se obter um gráfico com ambas as regiões, anódicas e catódicas, dos materiais.

Os resultados das técnicas de ZRA e polarização foram realizados em triplicata e alguns gráficos dos resultados utilizaram as curvas representativas, para evitar ruído na leitura dos dados. Todos os dados gerados seguem ao final do trabalho, em 9 APÊNDICE A – Curvas geradas em ensaios.

4.2.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para verificar através de imagens as características microestruturais das superfícies das amostras de aço Q125 com diferentes áreas anódicas após ensaio de 24h de ZRA, foi utilizada a análise em microscópio eletrônico de varredura. A técnica tem como princípio a incidência de elétrons sobre a amostra e coleta de informações através do retorno de sinal após a interação com a amostra. Assim, é possível obter informações topografia da superfície, sua composição química e microestrutura⁵³. As imagens foram coletadas com o microscópio de marca Zeiss, feixe de 20kV e ampliação de 1000x.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CORROSÃO COM SOLUÇÃO DE NaCl 0,005 mmol/L

Os resultados do equipamento de SVET possibilitaram o acompanhamento da corrosão durante diferentes momentos no decorrer de 24h, como apresentado na Figura 11. A avaliação da intensidade de corrosão durante a evolução do processo corrosivo e a formação de pites, além da ocorrência de corrosão uniforme em boa parte da região anódica (Q125) foi verificado pelo uso da técnica. A presença de contato físico direto entre os materiais a se analisar permite a obtenção da taxa máxima de corrosão pontualmente em um par galvânico. Outros estudos sobre a técnica indicam a detecção de zonas catódicas e anódicas e a formação dos estágios iniciais de nucleação de pites⁽⁵⁴⁾.

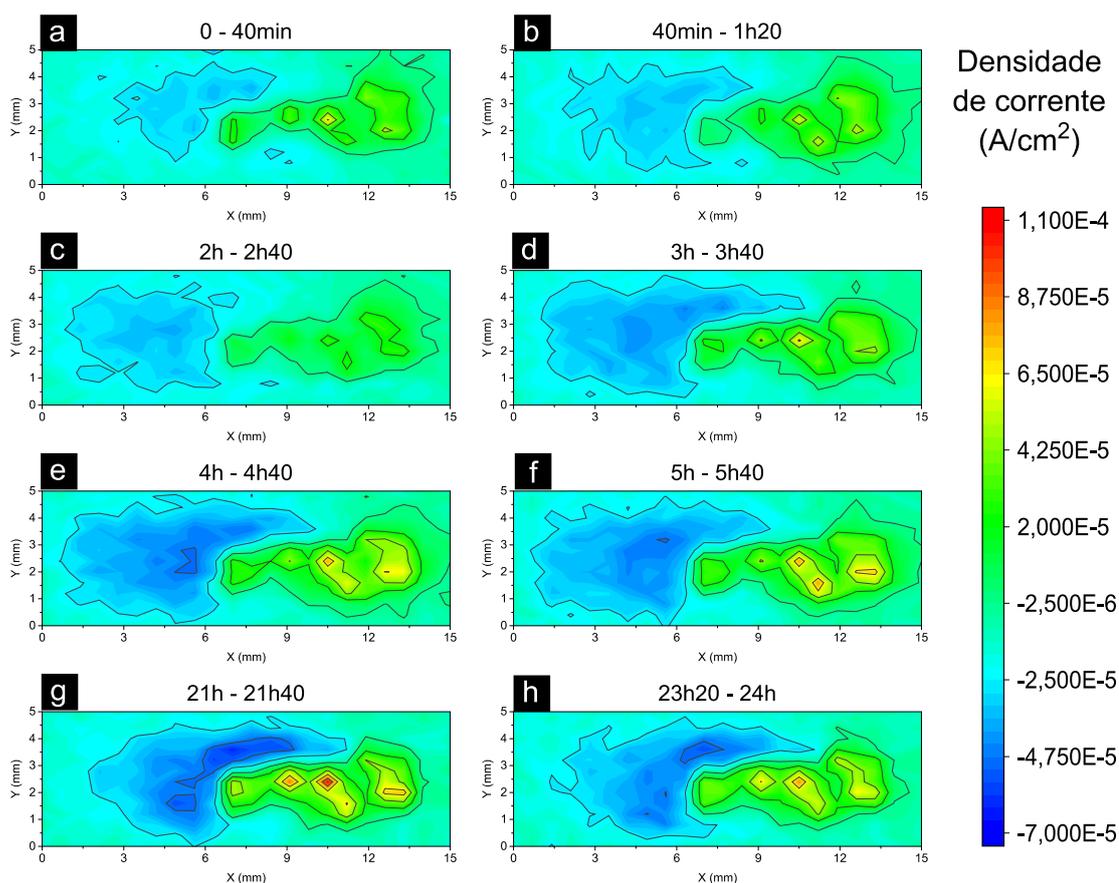


Figura 11: Ensaio de Q125+IN625 no SVET com solução 5mM NaCl em a) 40 minutos, b) 1 hora e 20 minutos, c) 2 horas e 40 minutos, d) 3 horas e 40 minutos, e) 4 horas e 40 minutos, f) 5 horas e 40 minutos, g) 21 horas e 40 minutos e h) 24 horas

Na Figura 11 é possível visualizar a evolução da nucleação e crescimento de pites. Nota-se que já no início da imersão surgem zonas anódicas e catódicas bem definidas. Dentro da zona anódica é possível observar pontos localizados de maior densidade de corrente, associados a geração e pites (Figura 11a e b). Estes pontos ficam oscilando de intensidade (Figura 11c), mas após um tempo aumentam a densidade de corrente novamente (Figura 11d – h).

Conforme Niu et al., após o estágio de nucleação, surge o estágio metaestável em que o crescimento do pite ocorre devido à geometria do entorno mas a propagação do pite não se encontra estável⁽⁵⁵⁾. Além disso, o crescimento estável acontece quando a profundidade do pite é adequada para a estabilização. A oscilação de intensidade de corrente em subseqüentes medidas indica a presença de pites metaestável⁽⁵⁶⁾.

De forma análoga, a superfície do aço em ensaio passa a ser recoberta com produto de corrosão desde o início do teste, surgem, então, pequenas zonas anódicas, que desaparecem após certo tempo, indicando a presença de pites metaestáveis que nucleiam com grande intensidade durante as primeiras horas de ensaio. Após tempos de imersão mais longos várias zonas anódicas se reestabelecem, porém deslocadas das primeiras correspondentes, indicando que vários pites, então, tornaram-se estáveis no meio.

O ensaio de ZRA utilizando a solução de 5 mM atua como ensaio complementar das informações obtidas pelo ensaio de SVET. A Figura 12 apresenta a curva de densidade de corrente entre o par galvânico Q125 e IN625, tendo como eletrodo de trabalho o Inconel.

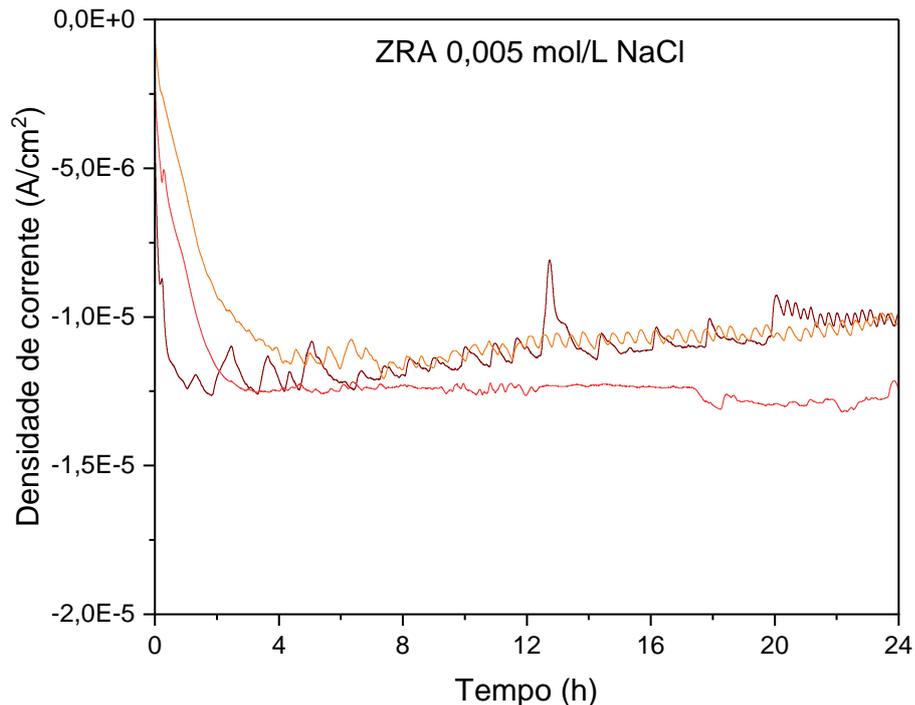


Figura 12: Curvas do teste em triplicata da técnica de ZRA em meio brando para a densidade de corrente do par galvânico com o Inconel 625 atuando como eletrodo de trabalho.

Observa-se um deslocamento da corrente para valores mais negativos durante as primeiras horas de imersão, indicando que o Inconel se torna mais catódico, e, por conseguinte o aço mais anódico, como já demonstrado nas imagens de SVET (Figura 11). Acredita-se que durante este tempo a corrosão generalizada toma conta da zona anódica, formando uma camada mais ou menos homogênea de produto de corrosão.

Vale notar que a densidade de corrente apresenta oscilações na medida durante o restante da imersão, o que provavelmente esteja associado a formação e pites, como indicado nas imagens de SVET⁽⁵⁶⁾. Diversos estudos apontam as alterações na densidade de corrente de corrosão como característica da presença de formação de pites, visto que a densidade de corrente local dentro do pite é elevada e gera oscilações na medida de densidade de corrente durante o tempo^(57,58).

5.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO NO PROCESSO CORROSIVO

As duas soluções aplicadas nos testes apresentam tendência a corroer o aço. Com base no diagrama de Pourbaix, conforme Figura 13, é possível visualizar que

ambos os pHs empregados estão na zona de corrosão com formação de Fe^{2+} . Entretanto, outros fatores como a concentração de cloreto e o valor de pH mais baixo podem interferir alterando a severidade do processo corrosivo. A presença dos íons cloretos degrada a proteção dos produtos de corrosão, acelerando a corrosão galvânica com uma ampla faixa de ataque⁽⁵⁹⁾. A mudança de pH para valores menores dificulta a formação de camadas de óxido estável na superfície metálica. O aumento de íons de hidrogênio deslocam o potencial da reação de hidrogênio para valores que favorecem a taxa de corrosão⁽⁶⁰⁾.

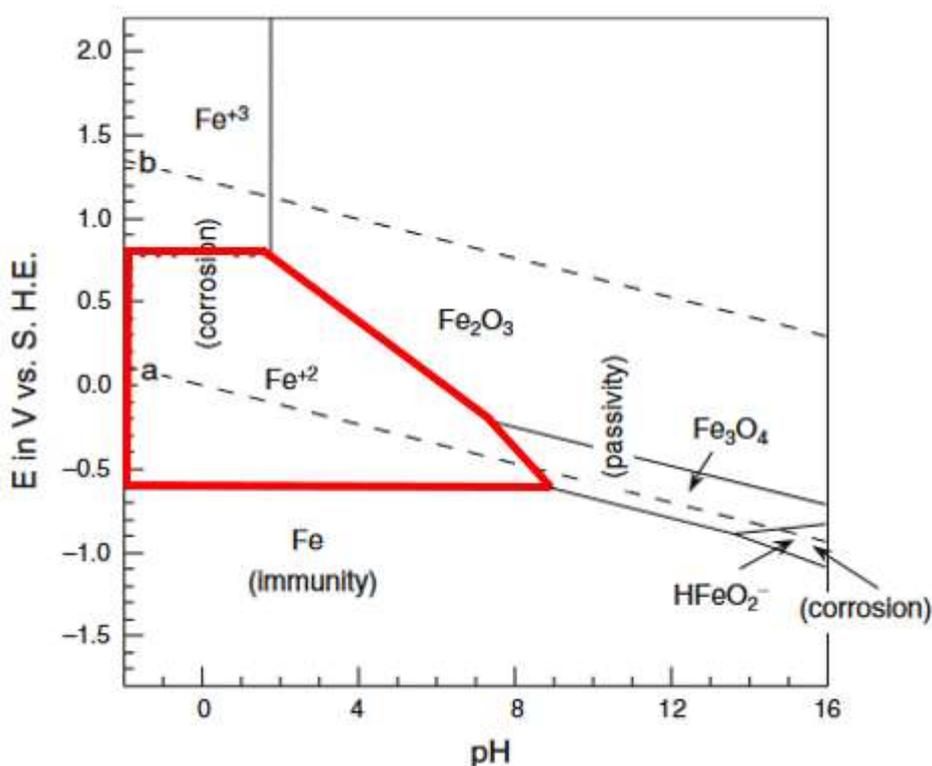


Figura 13: Diagrama de Pourbaix para o ferro a 25°C.

Fonte: Adaptado de (Mc Cafferty, 2010⁽²⁵⁾).

A análise da densidade de corrente gerada pelo ensaio de ZRA para as duas soluções de ensaio comprova a diferença de agressividade dos eletrólitos. A Figura 14 abaixo mostra uma densidade de corrente catódica para o Inconel cerca de 4 vezes maior em módulo para a solução agressiva (5% de NaCl em peso e 0,4% de $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ em peso) do que para o meio brando (3% de NaCl em peso) em amostras com razão de área 1:1.

Outro indicador de diferenças no processo corrosivo em decorrência do eletrólito é a estabilização da densidade de corrente. Enquanto a solução de meio brando tende a iniciar com uma baixa taxa de corrosão que aumenta até um patamar estável, a solução de meio mais agressivo apresenta efeito contrário. O processo corrosivo na solução NACE é inicialmente alto, com elevada corrente catódica para o Inconel, e estabiliza em uma taxa de corrosão menor que a inicial (densidade de corrente catódica menor em módulo). Este decréscimo de taxa de corrosão se justifica pela formação de filme de óxido na superfície, produto da corrosão generalizada provocada pela severidade da corrosão no eletrólito⁽⁶¹⁾.

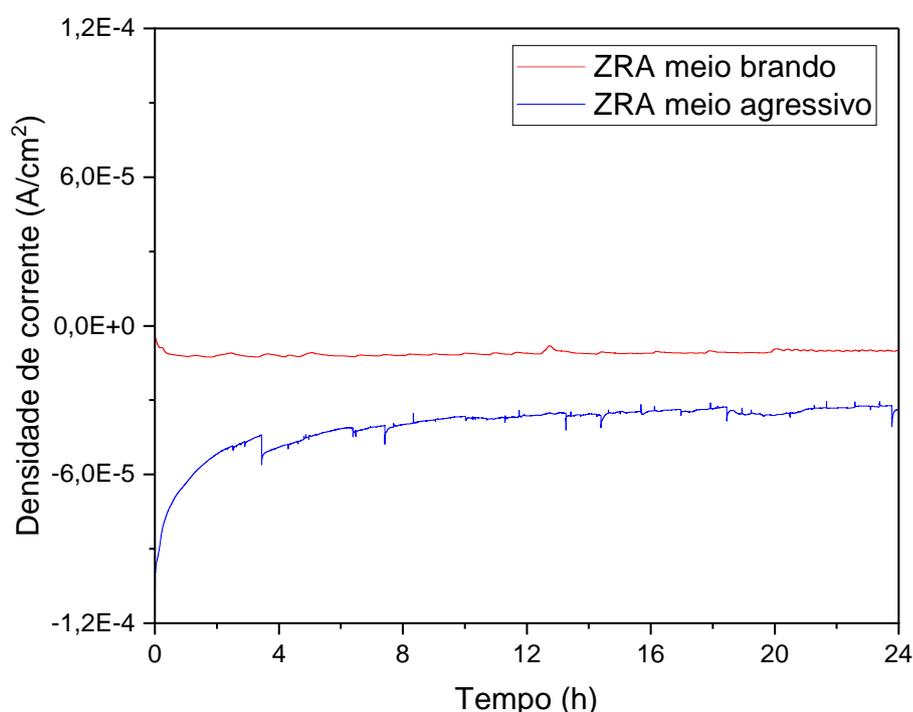


Figura 14: Curvas representativas da triplicata gerada para análise de densidade de corrente no ensaio de ZRA em cada eletrólito com o Inconel 625 atuando como eletrodo de trabalho.

O potencial obtido durante a leitura de ZRA é outro parâmetro a se considerar nos diferentes eletrólitos utilizados. A comparação de potencial não apresenta diferença significativa nas diferentes soluções utilizadas, como é mostrado na Figura 15. Uma diferença de cerca de 20 mV aparece. Esta semelhança de potencial é um indicativo de uniformidade e semelhança na superfície gerada após um longo período de imersão, independentemente do meio corrosivo.

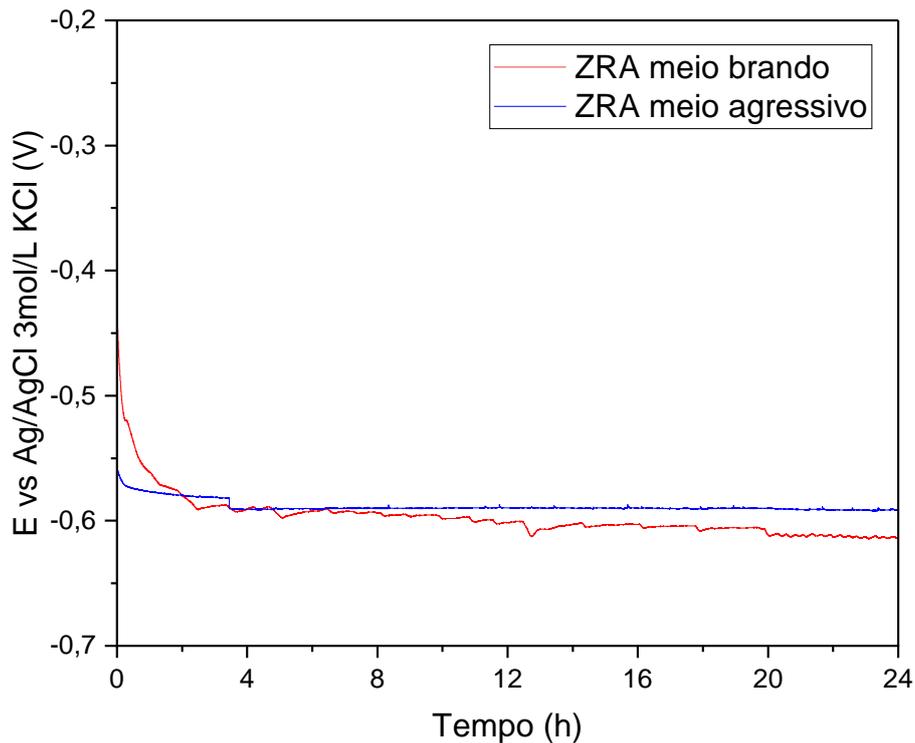


Figura 15: Curvas representativas da triplicata gerada para análise de potencial no ensaio de ZRA em cada eletrólito com o Inconel 625 atuando como eletrodo de trabalho.

5.3 INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE ÁREA CATÓDICA E ANÓDICA

Já os ensaios com diferentes razões de área proporcionaram uma análise mais aprofundada de intensidade de corrosão em relação à área de ânodo exposta em caso de falha do revestimento. Através dos ensaios de ZRA foi possível quantificar a diferença em termos de densidade de corrente para o processo corrosivo⁽⁶²⁾.

Conforme a Figura 16, a análise realizada pela técnica de ZRA expôs que ao se diminuir a área anódica, a densidade de corrente tende a ser maior (em módulo), provocando um processo corrosivo mais severo no ânodo do par galvânico^(62,63). Além disso, a estabilidade da camada de corrosão, discutida anteriormente para a razão de área 1:1 se mantém para as demais razões, tornando a densidade de corrente estável durante as 24 h de ensaio.

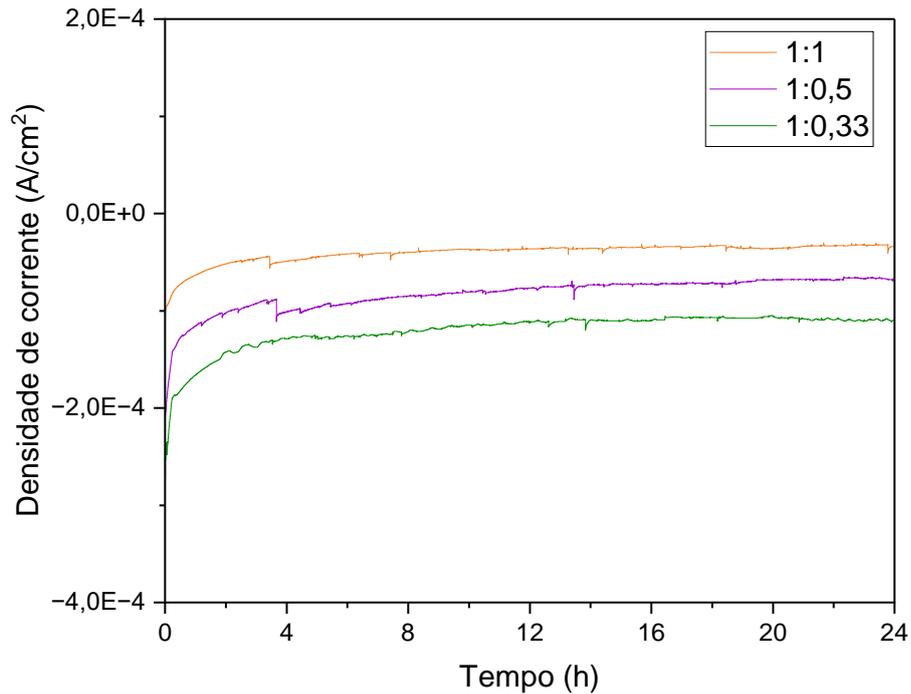


Figura 16: Curva da técnica de ZRA para as diferentes relações de área empregadas em ensaio com solução NACE.

Já a análise de potencial nas diferentes áreas anódicas expostas é apresentada na Figura 17a em que é possível verificar uma diferença pouco significativa no potencial obtido para cada razão. Esta condição de semelhança ocorre devido a pequenas e quase inexistentes diferenças superficiais nas amostras já corroídas, como será observado na seção 5.4 ANÁLISE DO PRODUTO DE CORROSÃO. Com relação ao OCP, apresentado na Figura 17b, é possível verificar um potencial de OCP para o aço muito semelhante ao potencial coletado pelo ensaio de ZRA, que representa o par galvânico.

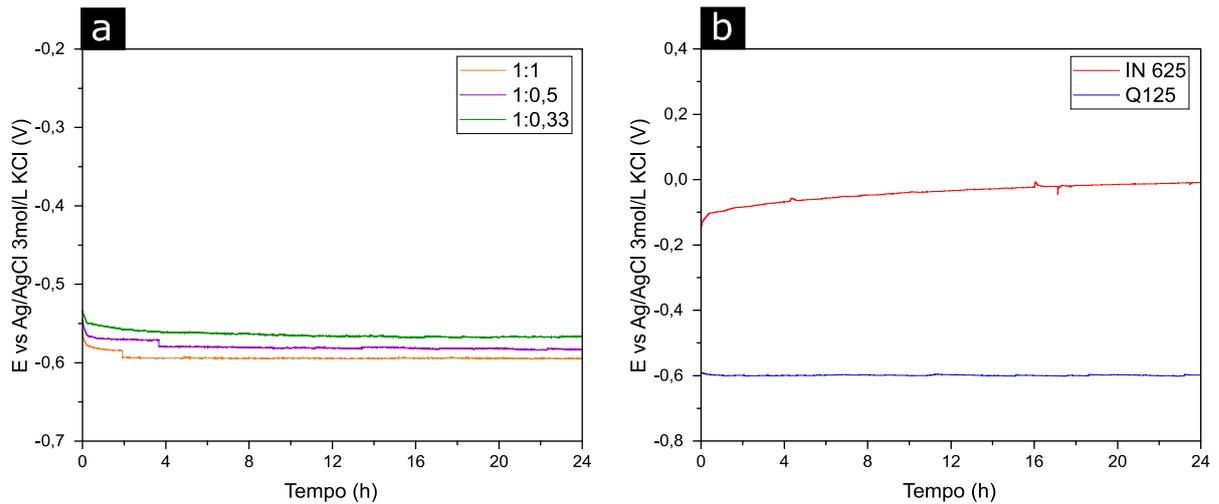


Figura 17: Curvas do potencial obtido em (a) ensaio de ZRA para as 3 diferentes áreas e (b) ensaio de OCP das amostras separadamente durante 24h, ambos em solução NACE 5% NaCl + 0,4% CH₃COONa

Por fim, a análise de polarização, apresentada na Figura 18, gerou dados de densidade de corrente na varredura de potencial proposta. É possível observar que os potenciais de corrosão para cada metal correspondem com os respectivos potenciais de circuito aberto apresentados anteriormente.

A intersecção do ramo catódico do Inconel com o anódico do aço ocorre em potenciais muito próximos do potencial de corrosão do próprio aço, corroborando com os resultados de OCP e ZRA⁽⁶⁴⁾. Em termos de densidade de corrente do par, os valores correspondem com aqueles observados no teste de ZRA, visto que a densidade de corrente aumenta conforme a área de aço diminui.

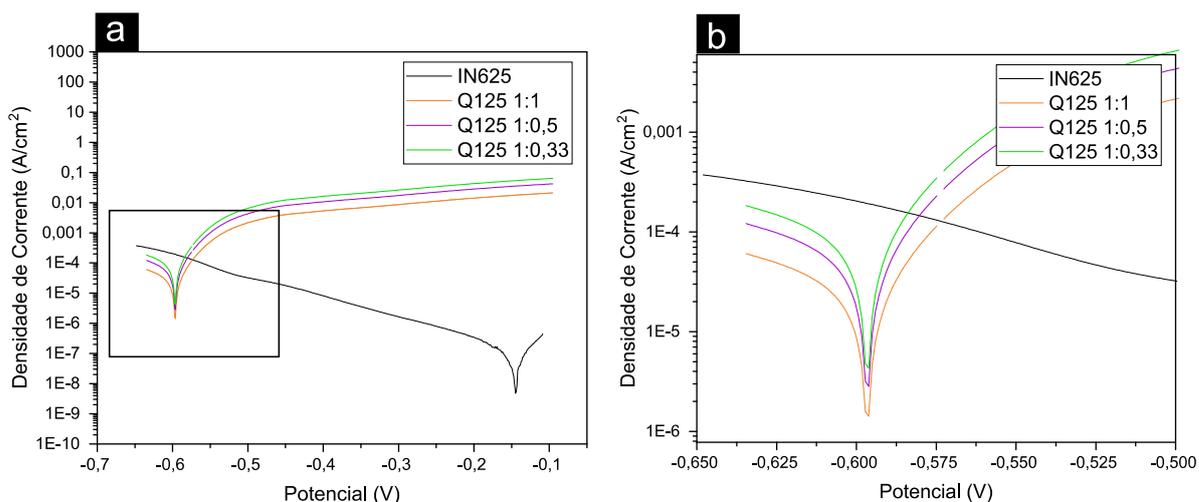


Figura 18: Curvas de polarização elaboradas através do ensaio de polarização potencioestática para diferentes razões de área (a) curva de IN625 e Q125 e (b) destaque na área de intersecção das curvas.

5.4 ANÁLISE DO PRODUTO DE CORROSÃO

Nas imagens obtidas por MEV das amostras após ensaio de ZRA durante 24 h, diversas observações foram constatadas. Na Figura 19, são apresentadas as superfícies das amostras de aço Q125 para as diferentes razões de área após ensaio (Figura 19b, c e d) e a superfície antes do ensaio para fins de comparação (Figura 19a). Observa-se uma grande mudança no aspecto da superfície antes e após ensaio, com formação de um produto de corrosão que cobre toda a superfície. Correlacionando os dados obtidos na análise de MEV com os ensaios eletroquímicos, pode-se inferir que a composição química do produto de corrosão presente na superfície não apresenta diferença, independentemente das razões de área anódicas. Com isso, a existência de heterogeneidades na morfologia do produto de corrosão não é suficiente para gerar mudanças no potencial.

A amostra com razão de área 1:1 apresenta a superfície de corrosão uniforme e homogênea em toda a amostra. Já nas demais razões de área, surgem zonas com morfologia distinta, com a possibilidade da existência de uma primeira camada, com a formação de camadas subsequentes. A irregularidade aumenta a medida que a área anódica diminui, o que pode ser explicado pela formação rápida e com menor aderência do produto de corrosão, devido à alta densidade de corrente presente em

menor área anódica⁽⁶³⁾. Logo, como mencionado anteriormente, a taxa de corrosão apresentou mudanças, em razão da velocidade de formação de óxido na superfície da amostra corroída.

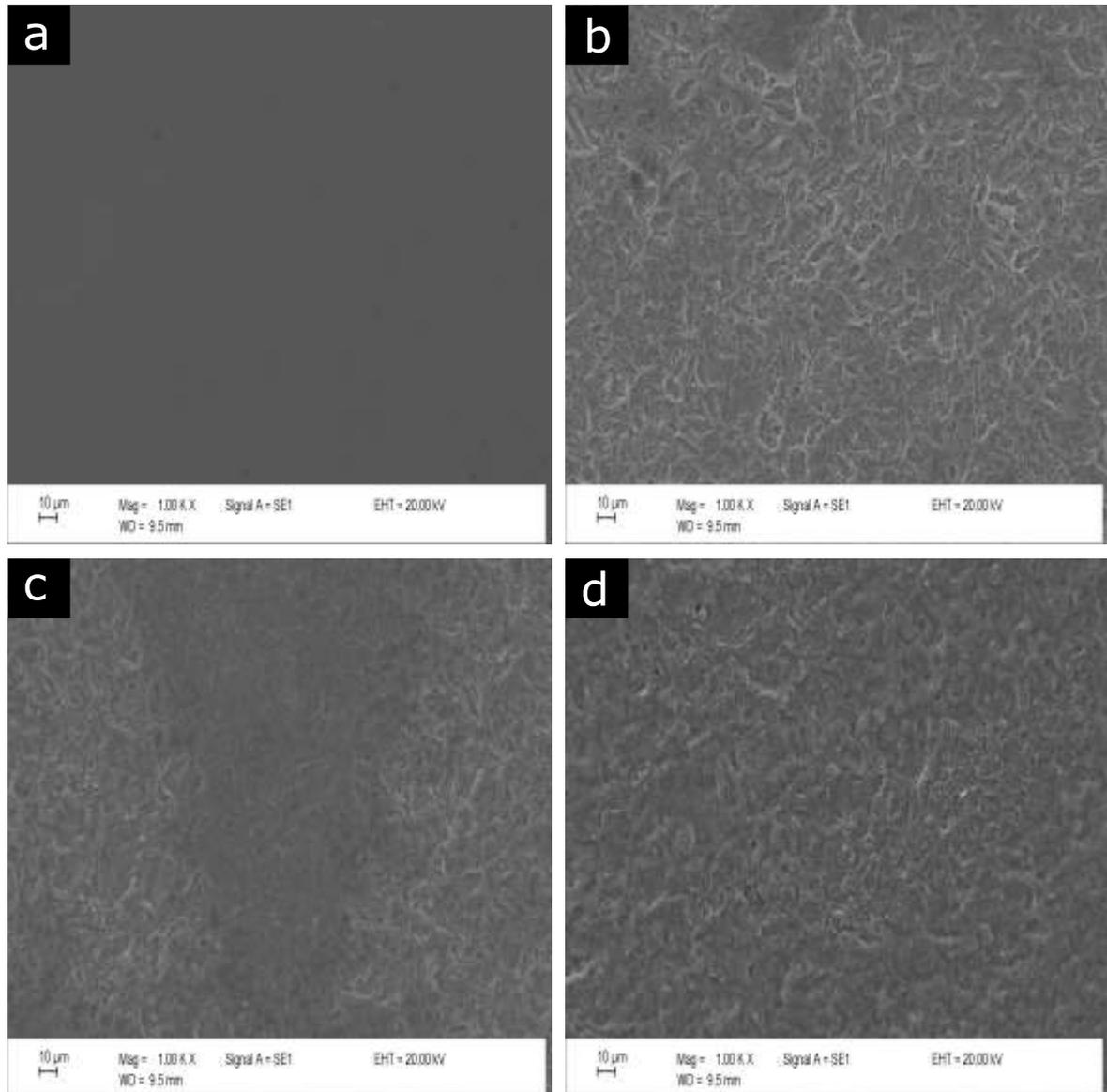


Figura 19: MEV das amostras de ZRA com diferentes relações de área após 24h de ensaio com (a) substrato sem corrosão; (b) razão de área 1:1; (c) razão de área 1:0,5; (d) razão de área 1:0,33.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou a discussão sobre o processo de corrosão galvânica entre os metais empregados no aço cladeado: o aço Q125 e a liga de níquel Inconel 625.

Em termos de solução de ensaio de menor severidade no processo corrosivo, o NaCl 0,005 mmol/L, pode-se perceber a presença de pites tanto nas imagens geradas no ensaio da técnica SVET, quanto pelas oscilações de densidade de corrente obtidas na curva do ensaio de ZRA. Estes pites se apresentam na forma metaestável nas primeiras horas de imersão, e após longos períodos de imersão ocorre a estabilização de vários pites na superfície da amostra e formação de produto de corrosão por toda superfície da amostra.

O processo corrosivo nas diferentes soluções de ensaio possuiu uma cinética diferente, apesar de ambas estarem na zona de corrosão do ferro, conforme diagrama de Pourbaix. A solução de maior agressividade (meio NACE) apresenta maior densidade de corrente durante todo o período de ensaio e a estabilização em um patamar de densidade de corrente menor que o inicial, devido a formação do filme de óxido como produto de corrosão. Já a solução de menor severidade, conforme mencionado anteriormente, apresenta oscilações durante as 24h de ensaio e inicia em uma densidade de corrente menor, apontando um aumento de densidade de corrente devido a presença de pites. Com relação ao potencial obtido entre os dois eletrólitos, a diferença não foi significativa, sugerindo a semelhança no produto de corrosão final após ensaio.

As diferentes razões de área também implicaram em diferenças na intensidade das densidades de corrente, que apresentaram um aumento ao passo que se diminuiu a área anódica a ser ensaiada. Desta forma, ocorreu uma alteração na cinética do processo corrosivo e, por conseguinte, na taxa de corrosão, como observado pelos ensaios de ZRA e as curvas de polarização.

O potencial obtido na análise de OCP e nas curvas de polarização são correspondentes para ambas as amostras e o potencial do par galvânico encontra-se em um valor muito próximo do valor do aço Q125, conforme obtido na análise de OCP,

ZRA e polarização. Além disso, o potencial obtido para as diferentes razões de área não apresentou diferença significativa.

Novamente, a ausência de alteração relevante de potencial indica que o produto final gerado na superfície da amostra não apresentou mudanças consideráveis. Em concordância, a análise das amostras após ensaio no MEV não apresentaram alterações expressivas de produto de corrosão na superfície, que possui a mesma composição química e apenas pequenas heterogeneidades na morfologia. Tais considerações indicam que a cinética do processo corrosivo teve alteração com a mudança de área, mas o produto de corrosão formado foi semelhante.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões que contribuirão para a evolução do estudo de corrosão galvânica em aços cladeados, podem ser citadas:

- Adicionar ao estudo a possibilidade de fragilização por hidrogênio;
- Realizar ensaios de imersão para visualizar a amostra em MEV durante as 24h de ensaio;
- Realizar ensaios com mesmo valor de pH para comparar a diferença de concentração, de mesmo modo realizar ensaios de mesma concentração com variação de pH;
- Otimizar o posicionamento da sonda de SVET na calibração e medida para evitar erros de medição de densidade de corrente no ensaio;
- Investigar as camadas de diluição do revestimento de Inconel 625 no aço Q125, com intuito de avaliar o efeito de gradientes de composição química e microestrutura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Firjan Anuário de Petróleo no Rio. *SENAI/SESI*. Rio de Janeiro, (2021). Disponível em: <<https://siquirj.com.br/site2013/wp-content/uploads/firjan-anuario-petroleo-2021.pdf>>. Acesso em: 29 de novembro de 2022.
2. Sant'Anna, A. A. 'Indústria de petróleo e gás: desempenho recente e desafios futuros'. *Perspectivas do Investimento 2010-2013*. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1261/1/Perspectivas_do_Investimento_2010-13_completo.pdf>. Acesso em: 29 de novembro de 2022.
3. 'The Basics of Offshore Oil & Gas'. *NOIA, America's Offshore Energy Industry*. Disponível em: <<https://www.noia.org/basics-offshore-oil-gas/>>. Acesso em: 29 de novembro de 2022.
4. Drumond, G. P., *et al.* 'Pipelines, risers and umbilicals failures: A literature review'. *Ocean Engineering* 148, 412–425. Rio de Janeiro (2018). doi: 10.1016/j.oceaneng.2017.11.035.
5. Petrobrás sofre novo rompimento de riser flexível no FPSO Angra dos Reis. *PETRONOTÍCIAS* (2020). Disponível em: <<https://petronoticias.com.br/petrobras-sofre-novo-rompimento-de-riser-flexivel-no-fpso-angra-dos-reis/>>. Acesso em: 29 de novembro de 2022.
6. Ponte, H.A. 'Fundamentos da Corrosão'. Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química.
7. Anil Bhardwaj, A. M. 'Petroleum fluids properties and production schemes: effect on corrosion'. *Trends in oil and gas corrosion research and technologies: production and transmission 31-52*. Elsevier (2017). doi: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00002-4.
8. Dias, A. R. P. 'Estudo de transdutores eletromagnéticos-acústicos para a inspeção de terminações em dutos resistentes à corrosão'. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Tese de doutorado. Porto Alegre (2019).
9. Denniel, S. *et al.* 'Reeled Mechanically Lined Pipe: Cost Efficient Solution for Static and Dynamic Applications in Corrosive Environment'. *Deep Offshore Technology Conference*. Perth, Australia (2012).
10. BSI Standards Publication. **BS EN ISO 11960:2014**: The Standard for Petroleum and natural gas industries - Steel pipes for use as casing or tubing for wells. *The British Standards Institution* (2014).

11. Dodge, M. F. *et al.* 'Environment-Induced Cracking in Weld Joints in Subsea Oil and Gas Systems: Part II'. *Volume 3: Materials Technology; Ocean Space Utilization* V003T03A011. ASME (2013). doi:10.1115/OMAE2013-10339.
12. Venkateswara Rao, N., *et al.* 'Weld overlay cladding of high strength low alloy steel with austenitic stainless steel - Structure and properties'. *Materials & Design* 32, 2496–2506 (2011). doi: 10.1016/j.oceaneng.2017.11.035.
13. Elango, P. and Balaguru, S. 'Welding Parameters for Inconel 625 Overlay on Carbon Steel using GMAW'. *Indian Journal of Science and Technology* 8. India (2015). doi: 10.17485/ijst/2015/v8i31/84309.
14. Hack, H. P. 'Galvanic Corrosion'. *Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier Inc. (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.01594-0.
15. American Society for Testing and Materials. **ASTM G82**: Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance. *ASTM International* (2014) doi:10.1520/G0082-98R14.
16. Pré-Sal. *Petrobrás*. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2022.
17. Albuquerque, B. Plano Decenal de Expansão de Energia 2030. *Ministério de Minas e Energia* (2021). Disponível em: < https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-490/PDE%202030_RevisaoPosCP_rv2.pdf>. Acesso em: 15 de dezembro de 2022.
18. Oil and Gas Exploration and Production. *Petrobras*. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/en/our-activities/performance-areas/oil-and-gas-exploration-and-production/>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2022.
19. Gentil, V. 'Corrosão'. 3ª edição, LTC, Rio de Janeiro (2011).
20. Ribeiro, R. F. 'Annulus CO₂-corrosion of high strength steel wires from unbounded flexible pipes'. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2019).
21. Lefrou, C., Nogueira, R. P., Huet, F. and Takenouti, H. 'Electrochemistry'. *Shreir's Corrosion* (eds. Cottis, B. *et al.*) 13–51, Elsevier (2010). doi:10.1016/B978-044452787-5.00003-2.
22. American Society for Metals, International. **ASM**. 'Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials'. *ASM handbook*, ASM International (2007). doi: 10.31399/asm.hb.v02.9781627081627.

23. National Association of Corrosion Engineers. **ANSI/NACE MR0175/ISO 15156: Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production.** *NACE International* (2015).
24. Hack, H. P. 'Galvanic corrosion'. *American Society for Testing and Materials. Philadelphia* (1988).
25. Mc Cafferty, E. 'Introduction to corrosion science'. *Springer Science*. Alexandria, USA (2010). doi: 10.1007/978-1-4419-0455-3.
26. Yang, G., *et al.* 'Numerical Optimization of Electrodeposition Thickness Uniformity with Respect to the Layout of Anode and Cathode'. *Electrocatalysis* 12, 478–488 (2021).
27. Popov, B. N. 'Galvanic Corrosion'. *Corrosion Engineering* 239–287. Elsevier (2015). doi:10.1016/B978-0-444-62722-3.00006-9.
28. Costa, E. M., *et al.* 'Crevice corrosion on stainless steels in oil and gas industry: A review of techniques for evaluation, critical environmental factors and dissolved oxygen'. *Engineering Failure Analysis* 144, 106955 (2023). doi: 10.1016/j.engfailanal.2022.106955.
29. López, D. A., Pérez, T. and Simison, S. N. 'The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion'. *Materials & Design* 24, 561–575 (2003). doi: 10.1016/S0261-3069(03)00158-4.
30. Wang, L., *et al.* 'CO₂ Corrosion and Grooving Corrosion Behavior of the ERW Joint of the Q125 Grade Tube Steel'. *J. Iron Steel Res. Int.* 22, 943–948 (2015). doi: 10.1016/S1006-706X(15)30094-7.
31. Yan, W. *et al.* 'Localized Corrosion Mechanism of Q125 Casing Steel in Residual Acid Solution during Oil Reservoir Acidizing'. *Coatings* 13, 710 (2023). doi: 10.3390/coatings13040710.
32. Dodge, M. F. *et al.* 'Environment–Induced Cracking in Weld Joints in Subsea Oil and Gas Systems: Part I'. *Volume 3: Pipeline and Riser Technology* 305. ASME (2012). doi:10.1115/OMAE2012-83402.
33. Hill, R. and Perez, A. L. 'New steels and corrosion-resistant alloys'. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* 613–626. Elsevier (2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00026-7.
34. SPX. 'Corrosion Handbook'. *APV, An SPX Brand* (2008).

35. Special Metals. 'Inconel Alloy 625'. *PCC Company* (2013). Disponível em: < <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-625.pdf>>. Acesso em: 05 de maio de 2023.
36. Pantelis, D. I. and Tsiourva, T. E. 'Corrosion of weldments'. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* 249–270. Elsevier (2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00010-3.
37. Brown, A. 'Weld overlay cladding - the solution to pump corrosion?'. *World Pumps* 2005, 50–53 (2005). doi: 10.1016/S0262-1762(05)70785-9.
38. DuPont, J. N. 'Solidification of an alloy 625 weld overlay'. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27, 3612–3620 (1996). doi: 10.1007/BF02595452.
39. Alegre, J. M. and Cuesta, I. I. 'Numerical simulation of hydrogen embrittlement and local triaxiality effects in notched specimens'. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 90, 294–302 (2017). doi: 10.1016/j.tafmec.2017.06.017.
40. Xu, L. Y., Jing, H. Y. and Han, Y. D. 'Effect of welding on the corrosion behavior of X65/Inconel 625 in simulated solution'. *Weld World* 62, 363–375 (2018). doi: 10.1007/s40194-018-0549-y.
41. Ogborn, J. S., Olson, D. L. and Cieslak, M. J. 'Influence of solidification on the microstructural evolution of nickel base weld metal'. *Materials Science and Engineering: A* 203, 134–139 (1995). doi: 10.1016/0921-5093(95)09832-1.
42. Cieslak, M. J., Ritter, A. M. and Savage, W. F. 'Solidification Cracking and Analytical Electron Microscopy of Austenitic Stainless Steel Weld Metals'. *Welding Research Supplement, Welding Journal* (1982)
43. Asmara, Y. P. 'The Roles of H₂S Gas in Behavior of Carbon Steel Corrosion in Oil and Gas Environment: a Review'. *JTM* 7, 37–43 (2018).
44. American Society of Mechanical Engineers. **ASME BPVC.II.C-2017**: Specification for nickel and nickel-alloy bare welding electrodes and rods'. *ASME* (2017).
45. Sandhu, S. S. and Shahi, A. S. 'Metallurgical, wear and fatigue performance of Inconel 625 weld claddings'. *Journal of Materials Processing Technology* 233, 1–8 (2016). doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.02.010.
46. AMETEK. VERSASCAN. Electrochemical Scanning Base System Manual.
47. Bastos, A.C.; Dias, S.A.S.; Diamantino, T.C.; Ferreira, M.G.S. 'Uma introdução à técnica svet'. *Corrosão e Protecção de Materiais. Vol. 32-2* 50-57. Portugal (2013).

48. Bastos, A. 'Application of SVET/SIET Techniques to Study Healing Processes in Coated Metal Substrates'. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (eds. Klein, L., Aparicio, M. and Jitianu, A.) 1727–1782. Springer International Publishing (2018). doi:10.1007/978-3-319-32101-1_138.
49. Wolyneć, S. 'Técnicas Eletroquímicas em Corrosão'. *EdUSP* (2003).
50. Curioni, M., *et al.* 'Corrosion of dissimilar alloys: Electrochemical noise'. *Electrochimica Acta* 56, 6318–6329 (2011). doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.034.
51. Caines, S., *et al.* 'Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate'. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 47, 72–84 (2017). doi: 10.1016/j.jlp.2017.02.023.
52. Cicek, V. 'Corrosion engineering'. *Scrivener Publishing, Wiley*. Beverly, MA (2014). doi: 10.1002/9781118720837.
53. Vernon Parry, K. D. 'Scanning electron microscopy: an introduction'. *III-Vs Review* 13, 40–44 (2000). doi: 10.1016/S0961-1290(00)80006-X.
54. Deshpande, K. B. 'Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques'. *Corrosion Science* 52, 2819–2826 (2010). doi: 10.1016/j.corsci.2010.04.023.
55. Niu, L. *et al.* 'Application of scanning electrochemical microscope in the study of corrosion of metals'. *J Mater Sci* 44, 4511–4521 (2009). doi: 10.1007/s10853-009-3654-x.
56. Wang, Y., *et al.* 'Effect of residual stress on corrosion sensitivity of carbon steel studied by SECM'. *Chem. Res. Chin. Univ.* 30, 1022–1027 (2014). doi: 10.1007/s40242-014-4099-6.
57. Laycock, N. J. and Newman, R. C. 'Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials'. *Corrosion Science* 39, 1771–1790 (1997). doi: 10.1016/S0010-938X(97)00049-8.
58. Strehblow, H. H. and Ives, M. B. 'On the electrochemical conditions within small pits'. *Corrosion Science* 16, 317–321 (1976). doi: 10.1016/0010-938X(76)90117-7.
59. Efir, K. D. 'Galvanic Corrosion in Oil and Gas Production'. *Galvanic Corrosion. American Society for Testing and Materials, ASTM*. Philadelphia, 260-282 (1988).
60. Li, W., *et al.* 'The role of hydrogen in the corrosion and cracking of steels - a review'. *Corrosion Communications* 4, 23–32 (2021).

61. Stratmann, M. and Müller, J. 'The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates'. *Corrosion Science* 36, 327–359 (1994). doi: 10.1016/0010-938X(94)90161-9.
62. Hasan, B. O. 'Galvanic corrosion of carbon steel–brass couple in chloride containing water and the effect of different parameters'. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 124, 137–145 (2014). doi: 10.1016/j.petrol.2014.09.036.
63. Standish, T. E., *et al.* 'Influence of Area Ratio and Chloride Concentration on the Galvanic Coupling of Copper and Carbon Steel'. *J. Electrochem. Soc.* 166, C3448–C3455 (2019). doi: 10.1149/2.0521911jes.
64. Jones, D. A. 'Polarization Studies of Brass - Steel Galvanic Couples'. *Corrosion* 40, 181–185 (1984). doi: 10.1016/j.petrol.2014.09.036.

9 APÊNDICE A – Curvas geradas em ensaios

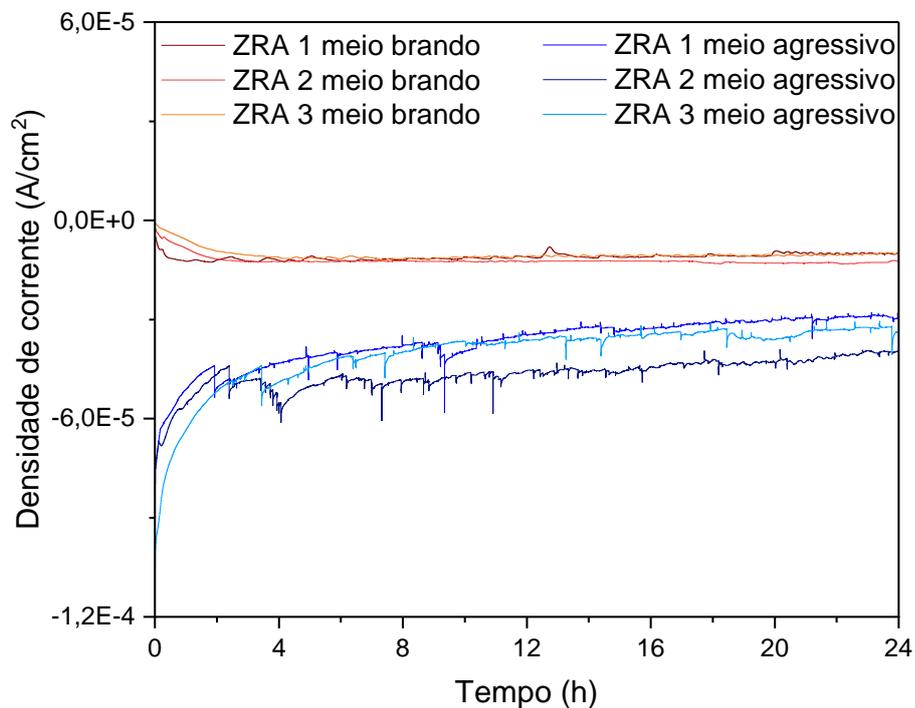


Figura 20: Compilado de curvas de densidade de corrente nos eletrólitos estudados pelo ensaio de ZRA.

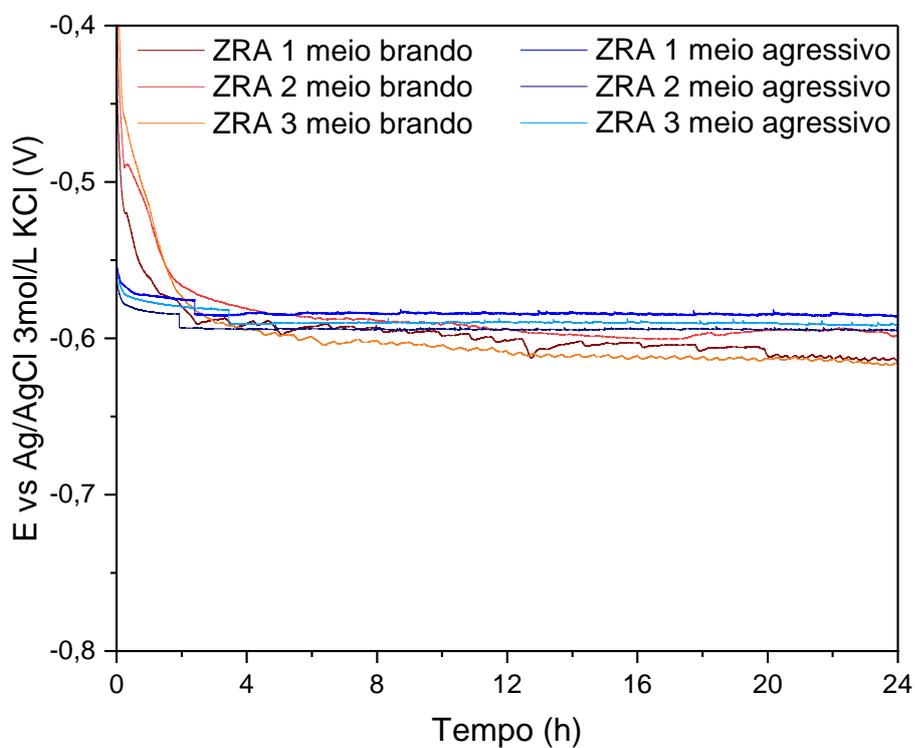


Figura 21: Compilado de curvas de potencial nos eletrólitos estudados pelo ensaio de ZRA.

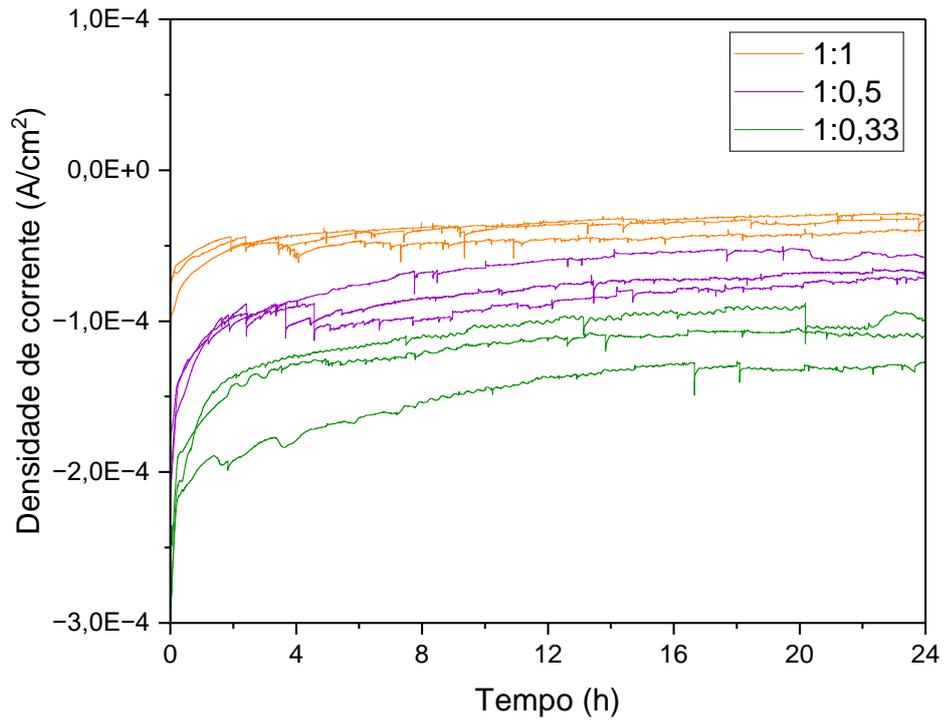


Figura 22: Compilado de curvas de densidade de corrente para as razões de área Inconel 625/Q125 em solução NACE.

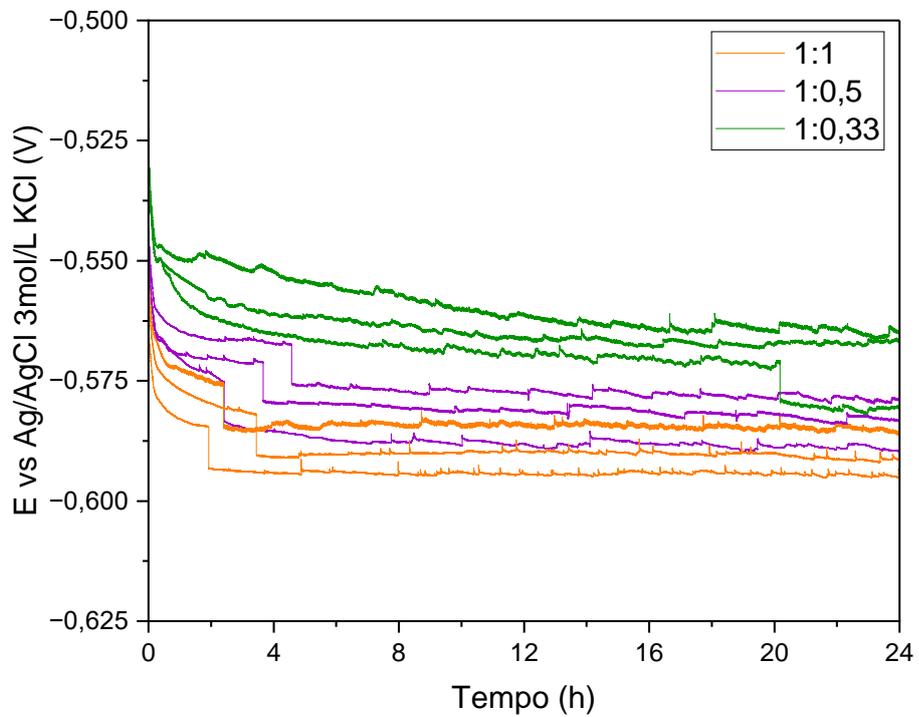


Figura 23: Compilado de curvas de potencial para as razões de área Inconel 625/Q125 em solução NACE.

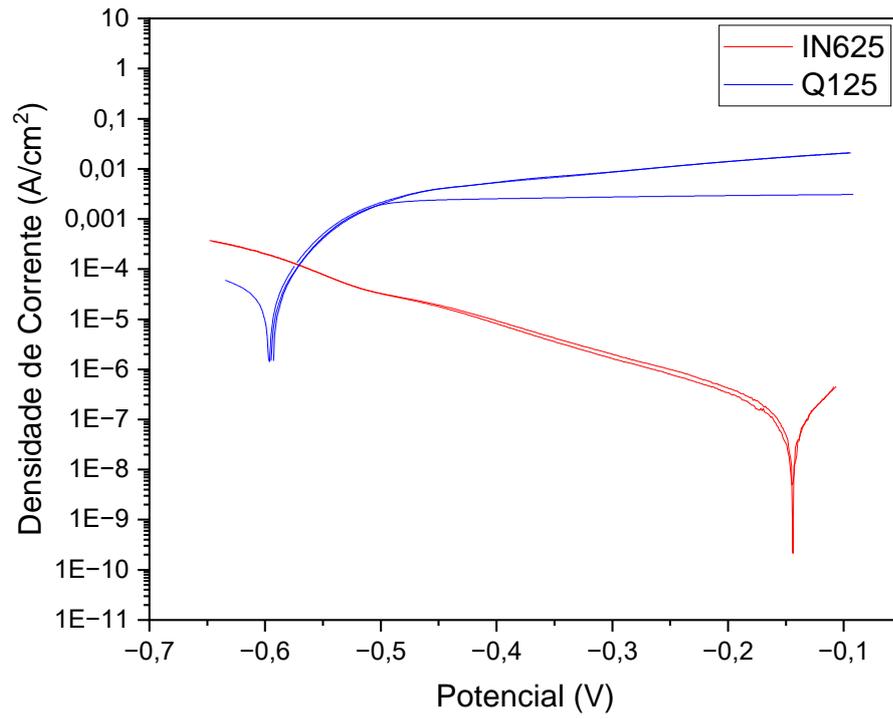


Figura 24: Compilado de curvas de polarização potencioestática.