

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**ESTUDO PARA CARACTERIZAÇÃO DE QUASICRISTAL
(AlCuFe) VISANDO APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO**

Autor: Angelo Menezes de Souza

Orientadores: Prof^ª Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

Prof^º Dr. Paulo Mário Machado de Araújo

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

S729e Souza, Angelo Menezes de

Estudo para Caracterização de Quasicristal (AlCuFe) visando Aplicação na Indústria do Petróleo / Angelo Menezes de Souza; orientadores Eliane Bezerra Cavalcanti, Paulo Mário Machado de Araújo – Aracaju, 2009.

120 p.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2009.

1. Indústria do petróleo. 2. Liga quasicristalina AlCuFe. 3. Corrosão.
4. Ensaio eletroquímico. I. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). II. Araújo, Paulo Mário Machado (orient.). III. Título

CDU 622.276

665.6/.7

ESTUDO PARA CARACTERIZAÇÃO DE QUASICRISTAL (AlCuFe) VISANDO
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Angelo Menezes de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS.

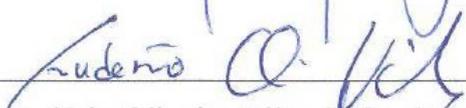
Aprovada por:



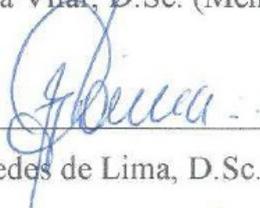
Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.



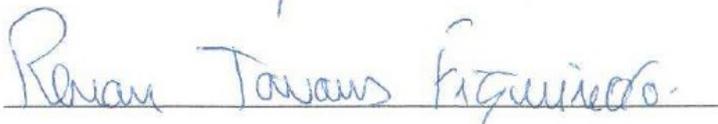
Paulo Mário Machado de Araújo, D.Sc.



Eudésio Oliveira Vilar, D.Sc. (Membro Externo)



Severino Jackson Guedes de Lima, D.Sc. (Membro Externo)



Renan Tavares Figueiredo, D.Sc. (Membro Interno)

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2009

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que são a minha referência de dignidade, respeito, honradez e honestidade.

À minha esposa, minha eterna namorada.

À terra dos altos coqueiros, Pernambuco, Imortal, Imortal!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:

À minha esposa Marli por todo apoio e compreensão, principalmente, nos momentos mais críticos;

Aos engenheiros Marcos de Oliveira Fonseca e Carlos Roberto Carvalho de Holleben por terem acreditado e apoiado a realização deste trabalho;

À consultora técnica Rita Menezes e o supervisor Jairo Maynard, respectivamente dos Laboratórios de Análise de Fluidos de Aracaju e de Carmópolis, pelo apoio prestado nas caracterizações da água produzida;

Ao técnico de manutenção Antonio Herberto Fontes de Menezes da Caldeiraria do Ativo Sergipe Terra pelo apoio e coordenação da confecção de alguns equipamentos utilizados nos ensaios de corrosão;

Ao técnico de operação Luiz Jorge Souza Mendonça da Caldeiraria do Ativo Sergipe Terra pelo apoio e assistência na condução das atividades da Caldeiraria, quando das minhas ausências motivadas pela pesquisa;

Aos professores Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti e Dr. Paulo Mário Machado de Araújo pela orientação deste trabalho e incentivo durante todo o período de pesquisa do mestrado, além da grande amizade formada;

Às alunas de graduação Andrea Elysa de Jesus Góis Pinto e Luciete da Paixão Souza pela condução dos trabalhos realizados no Laboratório de Energia e Materiais do ITP, que demandou muita dedicação e presteza de ambas;

Aos professores Dr. Severino Jackson e à Mestre Danielle Guedes pela fabricação e disponibilidade das amostras utilizadas nos ensaios;

Aos professores Dr. Álvaro Lima, Dr. Renan Tavares Figueiredo e Dra. Cleide Mara pelo apoio na preparação da apresentação final e pelas orientações, quando dos seminários;

Aos professores Dr. Severino Jackson e Dr. Eudésio Oliveira Vilar pela aceitação do convite em participar da banca examinadora, cuja participação em muito contribuiu para o engrandecimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ESTUDO PARA CARACTERIZAÇÃO DE QUASICRISTAL (AlCuFe) VISANDO APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Angelo Menezes de Souza

Os materiais quasicristalinos oferecem um novo desafio para os engenheiros de materiais e de produção. O seu enorme potencial de aplicação é principalmente devido às suas características incomuns, onde as suas propriedades apresentam semelhanças alternando entre os polímeros e os metais. Dentre todas as possíveis aplicações para os materiais quasicristalinos, a utilização como revestimento com uma ótima resistência à corrosão é uma das mais intrigantes e de maior potencial de aplicação na indústria do petróleo.

Os custos inerentes à intervenção de manutenção dos equipamentos estáticos do setor produtivo, além do impacto da descontinuidade operacional, já são por si só fortes razões para se pensar em soluções que promovam um maior tempo de vida dos equipamentos e menores intervenções. Dentre todas as ligas quasicristalinas, a liga quasicristalina AlCuFe é uma das que tem sido bastante estudadas devido à sua particular facilidade de construção e aplicação, além da resistência à corrosão em diversos meios corrosivos.

Esta dissertação contemplou um estudo para uma melhor caracterização a fim de analisar a resistência à corrosão desta liga quanto aos ambientes corrosivos mais comuns do setor de exploração e produção de petróleo, além de obter algumas propriedades mecânicas, tais como: a microdureza e o módulo de elasticidade. Para tal, foram realizados ensaios de módulo de elasticidade e de microdureza para a caracterização mecânica, além dos ensaios de potencial de circuito aberto, de polarização linear e de Tafel para a análise do comportamento corrosivo.

A faixa do módulo de elasticidade obtido da liga quasicristalina, entre 118 a 148GPa, foi superior à faixa do módulo de elasticidade obtido da liga cristalina, entre 40,5 a 92,1GPa. Os resultados dos ensaios de microdureza Vickers da liga quasicristalina ficaram dentro da faixa de 800 a 1000HV, ratificando os valores apresentados por Jenks *et al.* (1998). No entanto, a microdureza da liga quasicristalina não evidenciou um aumento significativo em relação à sua análoga cristalina. Através do ensaio de potencial de circuito aberto ao longo do tempo, concluiu-se que ambas as ligas de quasicristal e de cristal sofreram passivação, evidenciando-se que a formação da camada passivadora está mais relacionada à natureza química. Através dos ensaios de resistência de polarização linear e de Tafel, foi possível calcular a taxa de corrosão para a liga quasicristalina AlCuFe, onde foram obtidas taxas de corrosão de $2,1 \times 10^{-4}$ e de $1,26 \times 10^{-3}$ mm/ano. Foi realizado um planejamento experimental, onde se verificou as influências significativas do sulfeto, do sulfato, do bicarbonato, além das interações sulfeto-sulfato e sulfeto-sulfato-bicarbonato da água produzida no processo corrosivo.

Palavras-chave: liga quasicristalina AlCuFe, corrosão, ensaios eletroquímicos.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY FOR CHARACTERIZATION OF QUASICRYSTAL (AlCuFe) AIMING APPLICATION IN THE OIL INDUSTRY

Angelo Menezes de Souza

The quasicrystalline materials offer a new challenge for the production and materials engineers. The enormous potential of application is mainly due to its unusual characteristics, where its properties have similarities alternating between polymers and metals. Among all the possible applications for quasicrystalline materials their use as a coating with excellent resistance to corrosion is one of the most intriguing and greater potential for application in the petroleum industry.

The cost of intervention for static equipment maintenance of productive sector, in addition to the impact of discontinued operation, are in themselves good reasons to think of solutions that promote a longer service life for equipment and minor operations. Among all quasicrystalline alloys, the quasicrystalline alloy AlCuFe is one that has been widely studied because of their particular construction and ease of application, in addition to corrosion resistance in various corrosive media.

This work included a study to better characterize the corrosion resistance of this alloy, in the most common corrosive environments of oil exploration and production, and get some mechanical properties, such as the microhardness and modulus of elasticity. For this, tests were performed involving modulus of elasticity and microhardness for the mechanical characterization, in addition to testing the potential of open circuit, the linear polarization and Tafel for analyzing the corrosion behavior.

The range of modulus of elasticity of the quasicrystalline alloy was 118 to 148 GPa, above the range of modulus of elasticity obtained from the crystalline alloy, between 40.5 to 92.1 GPa. The test results of Vickers microhardness of the quasicrystalline alloy were within the range of 800 to 1000 HV, confirming the results reported by Jenks *et al.* (1998). However, the microhardness of the quasicrystalline alloy showed no significant increase in relation to their similar crystal. Through the testing of the open circuit potential over time, it was concluded that both quasicrystalline and crystal alloy suffered passivation, indicating that the formation of the passivated layer is more related to the chemical nature. Through the test of linear polarization resistance and Tafel, it was possible to calculate the rate of corrosion for the quasicrystalline AlCuFe, where corrosion rates were obtained from 2.1×10^{-4} and 1.26×10^{-3} mm/year. An experimental design was performed, where was realized the influence of sulfide, sulfate, bicarbonate, in addition to interactions sulfide-sulfate and sulfide-sulfate-bicarbonate in the water produced corrosion process.

Keywords: AlCuFe quasicrystalline alloy, corrosion, electrochemicals tests.

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 ABORDAGEM GERAL	1
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.2.1 Objetivo Geral	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	4
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO	5
2.1.1 Tanques de Armazenamento	5
2.1.2 Equipamentos de Processo	6
2.1.3 Tubulações Industriais	8
2.2 PRINCÍPIOS DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS	10
2.2.1 A Estrutura Cristalina	10
2.2.2 Os Quasicristais	13
2.2.3 A Liga Quasicristalina AlCuFe	17
2.2.4 Processamento da Liga Quasicristalina AlCuFe	19
2.3 CORROSÃO	20
2.3.1 Corrosão Eletroquímica	21
2.3.1.1 Polarização	24
2.3.1.2 Passivação	27
2.3.1.3 Tipos de Corrosão Eletroquímica	27
2.3.2 Meios Corrosivos da Água Produzida de Carmópolis	29
2.3.2.1 Corrosão por CO ₂	29
2.3.2.2 Corrosão por H ₂ S	30

2.3.2.3 Corrosão pela Água	31
2.3.2.4 Corrosão quanto à Temperatura e ao pH	32
2.3.2.5 Corrosão pelo Oxigênio	32
2.3.2.6 Corrosão pelo NaCl	33
2.3.3 Corrosão em Ligas Quasicristalinas AlCuFe	33
2.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA	34
2.4.1 Técnicas Para Caracterização Físico-Química Da Liga	34
2.4.1.1 Propriedades Físicas	35
2.4.1.2 Difração de Raios X	35
2.4.1.3 Microscopia Ótica	38
2.4.2 Técnicas Para Caracterização Das Propriedades Mecânicas	38
2.4.2.1 Módulo de Elasticidade	38
2.4.2.2 Microdureza e Dureza	39
2.4.2.2.1 Ensaio de Dureza Vickers	40
2.5 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA	41
2.5.1 Ensaio Eletroquímicos	41
2.5.2 Caracterização da Água Produzida de Carmópolis	44
2.5.3 Planejamento de Experimentos	45
CAPÍTULO I I I – MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1 ABORDAGEM GERAL	47
3.2 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA LIGA	48
3.3.1 Difração de Raios X e MEV	48
3.3.2 Caracterização das Propriedades Mecânicas	49
3.3.2.1 Microdureza	50
3.3.2.2 Modulo de Elasticidade	51
3.3.3 Caracterização da Resistência à Corrosão	53
3.3.3.1 Caracterização da Água Produzida	54
3.3.3.2 Ensaio de Corrosão em Laboratório	59
3.3.3.2.1 Ensaio de Acompanhamento do potencial de Circuito Aberto (PCA)	59
3.3.3.2.2 Ensaio Eletroquímicos	61
3.3.3.4 Planejamento Experimental	63

CAPÍTULO I V – RESULTADOS DOS ENSAIOS	66
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA LIGA	66
4.1.1 Difração de Raios X e MEV	66
4.1.2 Caracterização das Propriedades Mecânicas	70
4.1.2.1 Módulo de Elasticidade	70
4.1.2.2 Microdureza	71
4.1.3 Caracterização da Resistência à Corrosão	74
4.1.3.1 Caracterização da Água Produzida	74
4.1.3.2 Ensaio de Corrosão em Laboratório	76
4.1.3.2.1 Ensaio de Acompanhamento do Potencial de Circuito Aberto	76
4.1.3.2.2 Ensaio Eletroquímico/Corrosimetria	79
4.1.3.2.3 Planejamento Experimental	93
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO	99
CAPÍTULO IV – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	101
ANEXO 1	109
ANEXO 2	118

LISTA DE FIGURAS

Pág.

FIGURA 1 – Tanque de armazenamento de petróleo da UPGN da UN-SEAL da Petrobras.	6
FIGURA 2 – Equipamento de processo da UPGN da UN-SEAL da Petrobras.	7
FIGURA 3 – Sistema de tubulações industriais da Unidade de Negócio Sergipe e Alagoas da Petrobras.	9
FIGURA 4 – Representação espacial dos sistemas cristalinos	12
FIGURA 5 – Reticulado geral de referência.	13
FIGURA 6 – Liga icosaedral quasicristalina de $Al_{62.2}Cu_{25.5}Fe_{12.3}$	19
FIGURA 7 – Diagrama esquemático do rearranjo da estrutura local através da formação de um quasicristal.	19
FIGURA 8 – Modelo de difração eletrônica de um grão de um revestimento de quasicristal de AlCuFe de 300 nm de espessura.	20
FIGURA 9 – Modelo de arranjo atômico de um cristal	38
FIGURA 10 – Raios X incidentes em um plano cristalino	38
FIGURA 11 – Forno de indução de alta frequência da DEM/UFPB	51
FIGURA 12 – Lixas para polimento com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m utilizadas na politriz PL04E do LEM-ITP	53
FIGURA 13 – Microscópio ótico Opton do LEM-ITP	53
FIGURA 14 – Microdurômetro Shimadzu HMV-2	54
FIGURA 15 – Quadrilátero obtido na superfície da amostra após a penetração do indentador de base piramidal.	55
FIGURA 16 – Ultra-microdurômetro Shimadzu DUH-W201S	55
FIGURA 17 – Força x Tempo no teste de carga-descarga	56
FIGURA 18 – Exemplo de resultado do teste de carga-descarga	57
FIGURA 19 – Amostras de água produzida analisadas no laboratório de análise de água de Carmópolis	58
FIGURA 20 – Medidor de pH e agitador magnético do laboratório de análise de água de Carmópolis	60
FIGURA 21 – Bureta digital do laboratório de análise de água de Carmópolis	61
FIGURA 22 – Vidraria e filtro de membrana utilizados para a obtenção do TSS das amostras de água produzida.	62
FIGURA 24 – Ultrassom SPENCER para limpeza das amostras e dos eletrodos	63
FIGURA 25 – JAR-TEST modificado utilizado no ensaio de variação do potencial de circuito aberto	64
FIGURA 26 – Cortadora metalográfica CM70 da Teclago do LEM-ITP	65
FIGURA 27 – Célula eletroquímica utilizada com o potenciostato da Gamry nos ensaios eletroquímicos	66
FIGURA 28 – Cálculo de área através do Image Tool®	67
FIGURA 29 – Difractometria do efeito do tempo de moagem	72
FIGURA 30 – Microscopia eletrônica de varredura do pó moído por 30min tratados a 298K, 773K e 973K	73
FIGURA 31 – Microscopia eletrônica de varredura do pó moído por 10h tratados a 298K, 773K e 973K	73
FIGURA 32 – Microscopia eletrônica de varredura do pó moído por 20h tratados a 298K, 773K e 973K	74
FIGURA 33 – Difractometria de raios X do pó moído por 20 h tratados a 298K, 773K e 973K	74
FIGURA 34 – Comparação entre os resultados obtidos os ensaios de módulo de elasticidade dos quasicristais e cristais AlCuFe.	76

FIGURA 35 – Superfície de amostra de quasicristal AlCuFe antes dos ensaios de microdureza	77
FIGURA 36 – Superfície de amostra de quasicristal AlCuFe submetida a cargas de 10g, 25g e 50g, respectivamente, nos ensaios de microdureza	77
FIGURA 37 – Superfície de amostra de quasicristal AlCuFe submetida a cargas de 100g e 200g, respectivamente	78
FIGURA 38 – Superfície de amostra de quasicristal AlCuFe antes dos ensaios de microdureza	78
FIGURA 39 – Superfície de amostra de cristal AlCuFe submetida a cargas de 10g e 25g, respectivamente, nos ensaios de microdureza	78
FIGURA 40 – Superfície de amostra de cristal AlCuFe submetida a cargas de 50g, 100g e 200g, respectivamente	79
FIGURA 41 – Comparação da microdureza do quasicristal e cristal AlCuFe	80
FIGURA 42 – Variação do PCA da amostra 1 do quasicristal AlCuFe ao longo do tempo	83
FIGURA 43 – Variação do PCA da amostra 2 do quasicristal AlCuFe ao longo do tempo	83
FIGURA 44 – Variação do PCA da amostra 1 do cristal AlCuFe ao longo do tempo	84
FIGURA 45 – Variação do PCA da amostra 2 do cristal AlCuFe ao longo do tempo	84
FIGURA 46 – Eletrodo de trabalho com a liga quasicristalina AlCuFe utilizado no ensaio de acompanhamento do potencial de circuito aberto	85
FIGURA 47 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 1	86
FIGURA 48 – Micrografia ótica com a resolução de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 1 de resistência de polarização linear	86
FIGURA 49 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 2	87
FIGURA 50 – Micrografia ótica com a resolução de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 2 de resistência de polarização linear	88
FIGURA 51 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 3	88
FIGURA 52 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 3 de resistência de polarização linear	89
FIGURA 53 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 4	90
FIGURA 54 – Micrografias óticas com a resolução de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e após (b) a realização do ensaio 4 de resistência de polarização linear	90
FIGURA 55 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 5	91
FIGURA 56 – Micrografia ótica com a resolução de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 5 de resistência de polarização linear	92
FIGURA 57 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 6	92
FIGURA 58 – Foto do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 6 de resistência de polarização linear	93
FIGURA 59 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 7	94
FIGURA 60 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 7 de resistência de polarização linear	94
FIGURA 61 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 8	95

FIGURA 62 – Micrografia ótica com a resolução de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 8 de resistência de polarização linear	96
FIGURA 63 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 9	96
FIGURA 64 – Micrografia ótica com a resolução de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e após (b) a realização do ensaio 9 de resistência de polarização linear	97
FIGURA 65 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 10	97
FIGURA 66 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 10 de resistência de polarização linear	98
FIGURA 67 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 11	99
FIGURA 68 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 11 de resistência de polarização linear	99
FIGURA 69 – Superfície de resposta do planejamento experimental da interação sulfato-sulfeto	102
FIGURA 70 – Superfície de resposta do planejamento experimental da interação bicarbonato-sulfeto	102
FIGURA 71 – Superfície de resposta do planejamento experimental da interação sulfato-bicarbonato	103
FIGURA 72 – Curva de polarização anódica de Tafel para a liga quasicristalina AlCuFe	103
FIGURA 73 – Curva de polarização catódica de Tafel para a liga quasicristalina AlCuFe.	104
FIGURA 1.A – Força x Profundidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g	116
FIGURA 2.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g	117
FIGURA 3.A – Força x Profundidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g	118
FIGURA 4.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g	118
FIGURA 5.A – Força x Profundidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g	119
FIGURA 6.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g	120
FIGURA 7.A – Força x Profundidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g	121
FIGURA 8.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g	121
FIGURA 9.A – Força x Profundidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g	122
FIGURA 10.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g	123
FIGURA 11.A – Força x Profundidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g	124
FIGURA 12.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g	124

LISTA DE TABELAS

Pág.

TABELA 1 – Sistemas cristalinos e reticulado de Bravais	1
TABELA 2 – Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais	16
TABELA 3 – Condutividade térmica	17
TABELA 4 – Microdureza e coeficiente de fricção	18
TABELA 5 – Sumário de constituintes e método analítico adotados na análise da água produzida	59
TABELA 7 – Tabela dos ensaios do Planejamento experimental 2^3 com ponto central	70
TABELA 8 – Resultados dos cálculos do módulo de elasticidade	75
TABELA 9 – Resultados dos cálculos do módulo de elasticidade	79
TABELA 10 – Resultados dos cálculos do módulo de elasticidade	81
TABELA 11 – Parâmetros adotados para elaboração da água produzida sintetizada	82
TABELA 12 – Matriz do planejamento experimental 2^3 com repetição do ponto central	100
TABELA 13 – Dados da análise dos efeitos, erros-padrão e do teste t de Student do planejamento experimental dos ensaios eletroquímicos	101
TABELA 14 – Parâmetros para cálculo do equivalente-grama da liga quasicristalina AlCuFe	104
TABELA 15 – Parâmetros levantados nos ensaios eletroquímicos para determinação da taxa de corrosão da liga quasicristalina AlCuFe	105
TABELA 1.A – Módulo de elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g	116
TABELA 2.A – Módulo de elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g	117
TABELA 3.A – Módulo de elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g	119
TABELA 4.A – Módulo de elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g	120
TABELA 5.A – Módulo de elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g	122
TABELA 6.A – Módulo de elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g	123
TABELA 1.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Quasicristal com a aplicação das cargas de 50, 25 e 10g	125
TABELA 2.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Quasicristal com a aplicação da carga de 100g	125
TABELA 3.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação da carga de 200g	126
TABELA 4.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação das cargas de 50, 25 e 10g.	126
TABELA 5.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação da carga de 100g	127
TABELA 6.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação da carga de 200g	127

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 ABORDAGEM GERAL

A corrosão é um fenômeno de extrema importância na vida moderna devido à grande dependência da funcionalidade dos metais e suas ligas. São necessários custos vultosos para se manter a disponibilidade, o desempenho e a segurança das instalações devido ao fato dos problemas de corrosão ocorrerem nas mais variadas atividades e formas. A corrosão pode ser entendida como a deterioração do material em virtude de reações ou interações com o meio a que esteja exposto. No caso dos metais, essa deterioração é, na maioria das vezes, resultante de uma reação química e/ou eletroquímica, na qual há a dissolução do metal. Em alguns casos, essas reações podem resultar em produtos que agem como protetores do metal base e a este processo chamamos de passivação, onde normalmente há a formação de um óxido por semicondutores.

As perdas econômicas inerentes à corrosão podem ser classificadas em diretas e indiretas. As perdas diretas estão relacionadas aos custos de manutenção para substituição das peças ou dos equipamentos em si que sofreram corrosão, incluindo-se material e mão-de-obra, além dos custos dos processos de proteção. As perdas indiretas são mais difíceis de serem identificadas, avaliadas e mensuradas, podendo totalizar custos ainda mais elevados que os custos das perdas diretas. Essas últimas estão relacionadas à perda de eficiência dos equipamentos, perda de produto, paralisações acidentais, superdimensionamento nos projetos e contaminação dos produtos.

Estima-se o custo da corrosão em 3,5% do PIB mundial (GENTIL, 2003). Neste custo estão inclusos os custos devido às perdas diretas e indiretas, ou seja, não somente os gastos com reposição de materiais, mas também os gastos com prevenção de corrosão, como emprego de materiais mais resistentes aos processos corrosivos, medidas de prevenção e de proteção e com manutenção. A corrosão avança paralelamente ao desenvolvimento tecnológico e quanto mais tecnologicamente avançado for um país, mais elevado o custo de

corrosão de modo que as medidas para sua prevenção e combate possuem uma grande prioridade. Além das questões econômicas, a corrosão assume um papel altamente preocupante quanto às questões de segurança e poluição ambiental. Corrosão em tubulações ou em tanques de armazenamento de derivados de petróleo, e consequente vazamento do fluido de serviço, podem ser seguidos de incêndio ou explosões de grandes proporções com custos de recuperação exorbitantes, impacto ambiental incalculável e perda de vidas humanas.

Devido à agressividade dos fluidos produzidos aos materiais metálicos dos equipamentos da indústria de produção de petróleo e gás natural são disponibilizados grandes recursos para o monitoramento, a manutenção e a substituição de peças ou dos equipamentos como um todo. A sinergia entre sólidos suspensos, carregados junto com os hidrocarbonetos obtidos, sais dissolvidos e, principalmente, gases corrosivos resulta na deterioração desses materiais metálicos.

A reposição de metais e ligas faz com que a crescente extração das reservas naturais de minérios tendam ao esgotamento e, além disso, há uma agressão ao meio ambiente, pois áreas de minérios antes montanhosas ficam reduzidas a vales com acentuadas profundidades. Portanto, além da perda de reservas naturais, tem-se grande influência no meio ambiente, causa de grandes debates entre mineradoras e ambientalistas.

Dentre os métodos utilizados para a proteção contra a corrosão podem-se citar os revestimentos nos quais o princípio básico da proteção é impedir o contato do meio corrosivo com o material que se deseja proteger. Os mecanismos de proteção que o revestimento impõe ao sistema podem ser resumidos como: por proteção catódica, anódica ou por barreira. A técnica de utilização de revestimentos sobre componentes ou sobre produtos metálicos, também conhecida como engenharia do revestimento, está crescendo acentuadamente devido aos altos custos dos materiais estruturais avançados e aos crescentes requisitos de ciclo de vida dos sistemas de alto desempenho. Levando em consideração a variedade de revestimentos e a complexidade dos fatores ambientais, pode ser usado um material estrutural de custo mais baixo como substrato e sobre este aplicar um revestimento para protegê-lo do ambiente no qual se empregará. Essa lógica tem levado ao rápido desenvolvimento da tecnologia de revestimentos para uso como parte integrante do projeto, em diversas aplicações de engenharia.

Os materiais quasicristalinos AlCuFe apresentam excelentes propriedades mecânicas e superficiais, tais como: elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão, elevada resistência ao desgaste e, ainda, baixas condutividades elétrica e térmica. Os materiais quasicristalinos AlCuFe são bastante quebradiços, sendo por isto, frequentemente, utilizados em forma de pó como reforços em materiais compósitos ou para aplicação em revestimentos.

Dentre todas as ligas quasicristalinas, a liga AlCuFe é uma das que tem sido bastante estudada devido à sua particular facilidade de construção e aplicação como revestimento através da aspersão térmica, além de resistência à corrosão em diversos meios corrosivos. No entanto, uma melhor caracterização se faz necessária para se entender qualitativamente sua resistência à corrosão quanto aos ambientes corrosivos mais comuns do setor de exploração e produção de petróleo.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a caracterização de algumas propriedades mecânicas e avaliação da resistência à corrosão da liga quasicristalina AlCuFe em ambientes corrosivos que simulem as condições mais graves do campo de exploração e produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliação da resistência à corrosão em ambientes corrosivos que simulem as condições mais graves dos fluidos de serviço do campo.
- ✓ A determinação de algumas propriedades mecânicas da liga (dureza, microdureza e módulo de elasticidade).
- ✓ Avaliação da degradação da liga quanto à microdureza.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

O capítulo I é uma introdução onde se pretende ressaltar a importância do trabalho e de seus objetivos.

No capítulo II, é realizada uma abordagem dos equipamentos utilizados para o armazenamento e produção na indústria do petróleo, uma breve revisão de engenharia dos materiais e de corrosão, dando enfoque à apresentação dos quasicristais, e uma revisão da literatura acerca das técnicas de caracterização físico-química e de resistência à corrosão.

No capítulo III, são descritos os materiais e métodos utilizados na caracterização mecânica e física da liga, ensaios de corrosão no laboratório e, também, o emprego do planejamento experimental.

O capítulo IV apresenta os resultados obtidos dos ensaios de caracterização mecânica e de corrosão, além da análise dos mesmos, tendo em vista valores das grandezas de ligas similares disponíveis na literatura científica.

No capítulo V são apresentadas as conclusões quanto à possibilidade de emprego na indústria do petróleo.

O capítulo VI apresenta as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO

2.1.1 Tanques de Armazenamento

Tanques de armazenamento são equipamentos de caldeiraria pesada, sujeitos à pressão aproximadamente atmosférica e destinados, principalmente, ao armazenamento de petróleo e seus derivados. Quanto à geometria são normalmente cilíndricos, dispostos verticalmente, não enterrados, de fabricação soldada e construídos com chapas de aço carbono. São equipamentos tipicamente encontrados em refinarias, terminais, oleodutos, bases de distribuição, parques industriais etc (BARROS, 2003; PETROBRAS N-0270, 2008).

Atualmente, os tanques de armazenamento convencional, ver Figura 1, projeto convencional e material de fabricação nacional, são construídos numa ampla faixa de capacidades, desde 100 barris (16m^3) até aproximadamente 550.000barris (87.500m^3). Como o custo do barril armazenado decresce com o aumento da capacidade do tanque, haverá, normalmente, o interesse na construção de tanques de armazenamento com capacidade cada vez maior. Desta forma, construções especiais permitem a construção de tanques de armazenamento com capacidade superior a 1.000.000barris (BARROS, 2003).

A construção de um tanque de armazenamento merece a mais cuidadosa atenção possível, principalmente devido aos seguintes motivos: elevado investimento de capital envolvido e por serem equipamentos imprescindíveis ao funcionamento de uma unidade operacional.



Figura 1 – Tanque de armazenamento de petróleo da Unidade de Negócio Sergipe e Alagoas da Petrobras.

2.1.2 Equipamentos de Processo

Denominam-se equipamentos de processo os equipamentos em indústrias de processo, que são as indústrias nas quais materiais sólidos ou fluidos sofrem transformações físico-químicas, ou as que se dedicam à armazenagem, manuseio ou distribuição de fluidos. Os equipamentos de processo estão sempre submetidos simultaneamente à pressão interna e externa, mesmo para aqueles submetidos ao vácuo, pois não existe o vácuo absoluto (TELLES, 2001; PETROBRAS N-0253, 2006).

Os equipamentos de processo são geralmente cilindros metálicos, ver Figura 2, feitos de chapas soldadas, com as extremidades fechadas por calotas semi-elípticas, torisféricas ou semi-esférica. Constituem não só os equipamentos mais importantes da maioria das indústrias de processo, como também, são geralmente os itens de maior tamanho, peso e custo unitário nessas indústrias, representando em média 60% do custo total dos materiais e equipamentos de uma unidade de processo (TELLES, 2001).

Os equipamentos de processo, sujeitos ou não à chama, são, como o próprio nome indica, os equipamentos onde há ou não a presença de fogo, embora os não sujeitos a chamas

possam, em muitos casos, trabalhar em elevadas temperaturas. De uma forma genérica, os equipamentos de processo não sujeitos à chama são empregados em três casos gerais de uso: armazenagem de gases sob pressão, processamento de gases e líquidos e acumulação intermediária de gases e líquidos em processos industriais (PETROBRAS N-0268, 2006).

A faixa de variação de pressões e de temperaturas de trabalho dos equipamentos de processo é muito extensa. Existem equipamentos de processo trabalhando desde pressões muito baixas até cerca de 4.000kgf/cm^2 ($=400\text{MPa}$), e desde temperaturas muito baixas até temperaturas da ordem de 1.500°C . Os equipamentos de processo podem ter grandes dimensões e pesos, havendo alguns com mais de 60m de comprimento, e outros com mais de 200 toneladas (TELLES, 2001; PETROBRAS N-0253, 2006).



Figura 2 – Equipamento de processo da Unidade de Processamento de Gás Natural da UN-SEAL da Petrobras.

Os processos corrosivos em equipamentos de processo dependem das condições de operação e geometria peculiares de cada tipo. Podem ser observados, por exemplo, os seguintes tipos:

- Corrosão atmosférica;
- Corrosão interna por compostos de enxofre H_2S ;

- Corrosão sob tensão devido a compostos de enxofre na parte interna;
- Corrosão química (oxidação a altas temperaturas) de tubos e suportes;
- Corrosão galvânica;
- Corrosão bacteriana;
- Corrosão-erosão devido à passagem de líquidos contendo sólidos em suspensão (DUTRA & NUNES, 2006; NUNES, 2007).

2.1.3 Tubulações Industriais

Tubulação é um conduto forçado constituído de diversos acessórios destinado ao transporte de fluidos. As tubulações são utilizadas para o transporte de todos os fluidos, ver Figura 3, materiais fluidos com sólidos em suspensão e sólidos fluidizados. A necessidade da existência das tubulações decorre principalmente do fato do ponto de geração ou de armazenamento dos fluidos está, em geral, distante do seu ponto de utilização (TELLES, 2004; DUTRA & NUNES, 2006; PETROBRAS N-0057, 2006).

As áreas de processo normalmente se caracterizam em serem áreas relativamente pequenas e com uma grande densidade de equipamentos e tubulações. Em algumas áreas de utilidades, que constituem apoio à área de processo, como, por exemplo, as centrais de geração de vapor e centrais de ar comprimido, há também um grande congestionamento de equipamentos e de tubulações em áreas relativamente pequenas, seguindo-se assim nessas áreas, os mesmos critérios de arranjo e detalhamento de tubulações das áreas de processo (ASME B31.3, 2006; TELLES, 2004).

Nas indústrias de processo, quer sejam químicas, petroquímicas ou do petróleo o valor das tubulações representa, em média, 20 a 25% do custo total da instalação industrial, a montagem das tubulações atinge, em média, 45 a 50% do custo total da montagem de todos os equipamentos, e o projeto das tubulações vale, em média, 20% do custo total do projeto da indústria. A importância da rede de tubulações é muito grande nessas indústrias, pois são os elementos físicos de ligação entre os equipamentos (vasos de pressão, reatores, tanques, permutadores etc.) (TELLES, 2004).



Figura 3 – Sistema de tubulações industriais da Unidade de Negócio Sergipe e Alagoas da Petrobras.

As tubulações industriais podem ser aéreas ou enterradas. As tubulações aéreas são utilizadas em unidades de processo e nos parques de armazenamento. Estas tubulações transportam petróleo, derivados, água, dentre outros. (PETROBRAS N-0057, 2006).

Os principais processos corrosivos observados são:

- Corrosão atmosférica;
- Corrosão pela água doce ou salgada, de refrigeração, água de incêndio, água de lastro, etc.;
- Corrosão bacteriana (DUTRA & NUNES, 2006; NUNES, 2007).

As tubulações enterradas são usadas em várias unidades e, principalmente, em parques de armazenamento de petróleo e derivados, e os principais processos corrosivos são:

- Corrosão pelo solo na parte externa;
- Corrosão pela água (doce e do mar) em tubulações de águas oleosas, águas de lastros, água de incêndio etc (DUTRA & NUNES, 2006; NUNES, 2007).

2.2 PRINCÍPIOS DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

2.2.1 A Estrutura Cristalina

Os metais, ao se solidificarem, cristalizam, ou seja, os seus átomos que, no estado líquido, estavam se movimentando e distribuídos a esmo, localizam-se em posições relativamente definidas e ordenadas, que se repetem em três dimensões, formando uma figura geométrica regular que é o cristal (CALLISTER, 2002; MEYERS & CHAWLA, 1995).

Existem sete sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, hexagonal, romboédrico, tetragonal e cúbico. De acordo com a disposição dos átomos, originam-se desses sistemas 14 possíveis distribuições, formando os chamados reticulados, designados com o nome de reticulados de Bravais (CHIAVERINI, 1986; MEYERS & CHAWLA, 1995; VAN VLACK, 1970). Esses 14 reticulados de Bravais são referidos a sistemas de eixos que nem sempre são distintos. Assim, há apenas sete sistemas de eixos que representam os 14 reticulados. A Tabela 1 mostra os sistemas cristalinos e os reticulados existentes.

Tabela 1 – Sistemas cristalinos e reticulados de Bravais

Sistema	Eixos e Ângulos	Reticulado de Bravais
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simples
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	Simples Base centrada
Ortorrômbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simples Base centrada Corpo centrado Face centrada
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Simples Corpo centrado
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Simples Corpo centrado Face centrada
Trigonal/Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Simples
Romboédrico	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Simples

A Figura 4 mostra a representação espacial utilizada para identificar os sistemas cristalinos. Cada cristal constituído por apenas um determinado grupo de átomos é chamado de célula unitária ou célula cristalina unitária. Um conjunto de células unitárias forma o “cristal” com contornos geométricos, o qual, ao adquirir os contornos irregulares pelo seu

crescimento e devido aos pontos de contato de cada conjunto, passa a chamar-se de grão. Em resumo, cada grão é constituído por milhares de células unitárias, as quais consistem em grupos de átomos que se dispuseram em posições fixas, formando figuras geométricas típicas. Essas disposições fixas dão origem aos reticulados (CALLISTER, 2002; VAN VLACK, 1970; CHIAVERINI, 1986).

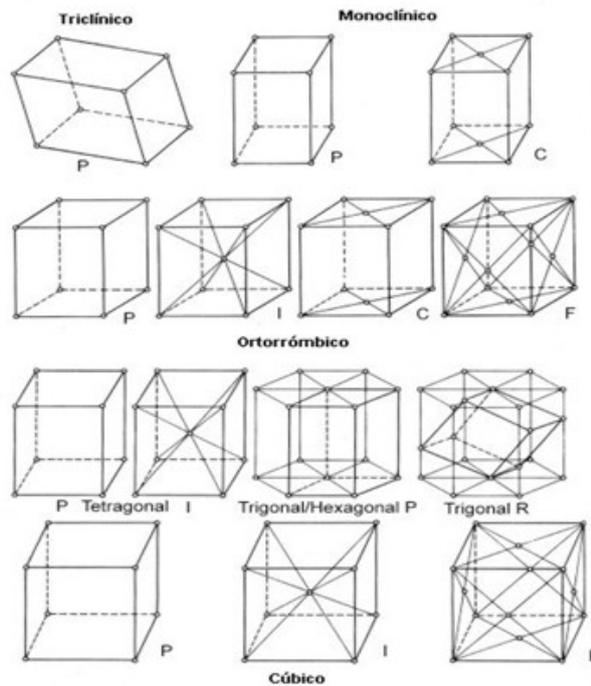


Figura 4 – Representação espacial dos sistemas cristalinos

Um cristal contém planos de átomos e estes planos influenciam as propriedades mecânicas do cristal, tais como: a resistência elástica, a ductilidade, a deformação plástica e outras. É, portanto, vantajoso identificar os vários planos atômicos que existem em um cristal (TILLEY, 2006). A especificação de direções e planos em reticulados cristalinos requer um sistema de notação adequado, sendo de aceitação universal o sistema de índices de Miller (MEYERS & CHAWLA, 1995).

A identificação dos planos desses reticulados é realizada admitindo-se arbitrariamente, na célula unitária, três eixos perpendiculares entre si de modo que a orientação desses planos possa ser designada por um conjunto de três números, chamados índices de Miller, representados por (hkl). Em outras palavras, os índices de Miller especificam os planos cristalográficos em termos de comprimento de suas intersecções com os três eixos, a partir da

origem (TILLEY, 2006). A Figura 5 mostra um reticulado geral, com os ângulos interaxiais (α , β , γ) e distâncias (a , b e c). Os pontos do reticulado correspondem a átomos.

A posição e orientação do plano de um cristal são determinadas por três pontos (do eixo cristalino) não colineares. Os índices de Miller não são exatamente o valor da intersecção dos planos com o eixo. Quando temos um plano que intercepta 3 eixos, nos pontos $(x,0,0)$, $(0,y,0)$ e $(0,0,z)$, representamos essas intersecções por x , y , z . O índice de Miller com 4 números ($hkil$) é usado nos sistemas cristalográficos hexagonal e romboédrico.

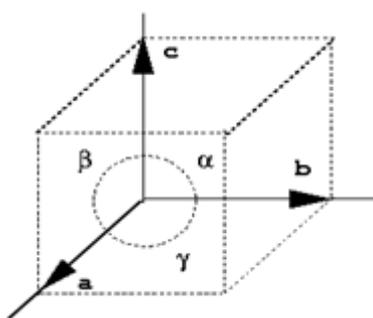


Figura 5 – Reticulado geral de referência.

Os cristais não são necessariamente perfeitos, ou seja, existem imperfeições de modo que os átomos nem sempre se dispõem regularmente para formar uma célula unitária ou conjunto de células. Muitas propriedades mecânicas estão associadas ao desvio da referência de estudo de um cristal perfeito.

Essas imperfeições cristalinas são, em princípio, de dois tipos: imperfeições de ponto e imperfeições de linha. As imperfeições de ponto correspondem à falta de um ou mais átomos, à presença de átomos extras ou ao deslocamento de átomos. As imperfeições de linha correspondem à ausência de átomos em linha de um plano de átomos. A mais importante é a discordância porque se atribui a esse defeito a principal responsabilidade pelo fenômeno da deformação plástica dos metais (TILLEY, 2006; MEYERS & CHAWLA, 1995; CHIAVERINI, 1986).

Além das imperfeições supracitadas, existem outras imperfeições relacionadas com as superfícies externas dos cristais ou com os cristais adjacentes, ou seja, com os contornos dos grãos. Os átomos da superfície não se encontram totalmente cercados por outros átomos,

como acontece no interior do reticulado, e por isso apresentam uma maior energia que os átomos interiores. O contorno de grão é caracterizado por ser uma zona de transição na qual os átomos não pertencem claramente a grão algum, ao contrário do que ocorre no interior do grão, e por isso possuem um nível energético maior de forma a serem mais sujeitos à ação de reagentes químicos (TILLEY, 2006; CALLISTER, 2002).

2.2.2 Os Quasicristais

Os quasicristais são materiais incomuns devido a diversos fatores, principalmente devido à peculiaridade da sua estrutura. Eles se constituem em uma classe intermediária entre os materiais amorfos e os cristalinos, quanto ao grau e característica de ordenamento. Um quasicristal pode ser relacionado como constituído de aglomerados icosaédricos de átomos metálicos, todos orientados da mesma forma, e separados por quantidades variáveis de materiais desordenados. As características dos quasicristais são bem distintas em relação às características dos metais convencionais. Eles também se caracterizam por uma baixa condutividade térmica e alta resistividade (TILLEY, 2006; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Os materiais quasicristalinos são atômicamente bem ordenados, porém, não se repetem a intervalos regulares, ou melhor, não apresentam periodicidade. Os quasicristais apresentam um ordenamento rotacional, mas não translacional como é estabelecido pela cristalografia clássica para a identificação de um material cristalino. A descoberta dos quasicristais se deu por Schechtman em 1984, com a liga AlMn (TILLEY, 2006; SHECHTMAN *et al.*, 1984; DUBOIS, 2000).

As ordens de simetria rotacional de um material quasicristalino podem ser 5, 8, 10 e 12, e em todas elas, os quasicristais resultantes irão apresentar modelos de difração bem definidos. Essas ordens de simetria podem ser denominadas como falsas simetrias, pois não resultarão em corpos simétricos, pois as operações de translação num espaço tridimensional não são aplicadas aos materiais quasicristalinos. Os quasicristais são compostos por unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais, ao invés de células unitárias comuns aos cristais (SAARIVIRTA, 2004).

Quasicristais estáveis termodinamicamente existem, na maioria, na forma de ligas ternárias (AlPdMn, AlCuFe, AlCuRu, etc.) e binárias (ZrPd, ZrPt, ZrBe, etc.). Os quasicristais

podem ser utilizados como aditivos e em revestimentos devido às suas propriedades de resistência e tribológicas, os quais não mudam a composição do objeto, mas significativamente aumentam a resistência ao desgaste, durabilidade quanto à corrosão, e a resistência mecânica de sua superfície. A maioria destas ligas forma quasicristais que irreversivelmente se transformam em cristais regulares quando do aquecimento a altas temperaturas (JENKS & THIEL, 1998; DUBOIS, 2000; MENUSHENKOV *et al.*, 2007).

Vários pesquisadores, no mundo, se voltaram para o estudo desses novos materiais e, já em 1986, ligas quasicristalinas, termodinamicamente estáveis, foram obtidas. Até a presente data, mais do que cem diferentes ligas quasicristalinas baseadas, por exemplo, em alumínio, magnésio, zinco, zircônio, cádmio e titânio têm sido obtidas e investigadas. Os quasicristais possuem propriedades que são de grande interesse para aplicações industriais, comerciais etc. Estas propriedades incluem um baixo coeficiente de atrito, alta dureza, resistência ao desgaste e oxidação, baixa condutividade térmica e elétrica (SHAITURA & ENALEEVA, 2007). A aplicação de quasicristais é limitada pela sua alta fragilidade e baixa deformação a temperatura ambiente. Estes empecilhos podem ser sobrepujados através do uso de quasicristais na forma de multifases e de materiais compostos ou como revestimentos. As ligas icosaedrais AlCuFe são de grande interesse comercial por apresentarem baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e boa resistência a temperatura ambiente. Essas ligas apresentam, ainda, baixo coeficiente de expansão térmica e elasticidade, caracterizada pelo Módulo de Young, próxima dos metais comuns, como pode ser visto na Tabela 2 (PRINCIPI *et al.*, 2005; JENKS & THIEL, 1998). Os componentes que entram na composição desta liga não são tóxicos, uma característica que expande a sua aplicação (DUBOIS, 2000; ISAEV & VEKILOV, 2007)

Os materiais quasicristalinos apresentam excelentes propriedades mecânicas e superficiais. O interesse pelos quasicristais advém, principalmente, dessas suas propriedades físico-químicas paradoxais, para sistemas metálicos, e de suas propriedades eletrônicas, além, evidentemente, de suas características microestruturais ímpares. Realmente, as ligas quasicristalinas mostram comportamentos fundamentalmente diferentes comparados às ligas metálicas cristalinas, com composições muito próximas, como reportado por quasicristais ricos em alumínio, por exemplo, tem condutividade elétrica muito baixa, quando comparada com ligas de base alumínio cristalinas ou amorfas a baixas temperaturas. Além do mais, essa condutividade diminui com o aumento da temperatura, contrariando o comportamento dos metais comuns. Em baixas temperaturas, as ligas quasicristalinas i-AlCuFe e i-AlPdMn têm

propriedade térmica semelhante a de alguns óxidos, tais como os de zircônia, que são considerados excelentes isolantes. Possuem boa resistência à corrosão e à oxidação (JENKS & THIEL, 1998; RUDIGER & KOSTER, 1999).

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais (JENKS & THIEL, 1998).

PROPRIEDADES	VALORES	MATERIAL
Dureza (HV)	6000 – 10000	Diamante
	750 – 1200	Sílica
	800 – 1000	Al-Cu-Fe (q)
	700 – 800	Al-Pd-Mn (q)
	70 – 200	Aço de baixo carbono
	40 – 105	Cobre
	25 – 45	Alumínio
Coeficiente de atrito (não lubrificado, atrito com diamante)	0,42	Cobre
	0,37	Ligas de alumínio
	0,32	Aço de baixo carbono
	0,05 – 0,2	Al-Cu-Fe (q)
Tenacidade na fratura(MPa m ^{1/2})	4	Alumina
	1,5	Sílica
	1	Al-Cu-Fe (q)
	0,3	Al-Pd-Mn (q)
Módulo de Young (10 ⁶ psi)	31	Aço inox
	29	Al-Pd-Mn (q)
	19	Cobre
	10	Alumínio
	9	Al-Cu-Fe (q)
Condutividade Térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	390	Cobre
	170	Alumínio
	50	Aço de baixo carbono
	2	Al-Cu-Fe (q)
Energia superficial (mJ/m ²)	2480	Ferro
	1830	Cobre
	50	Alumina
	24 – 25	Al-Pd-Mn (q)
	17 – 18	Teflon

A condutividade térmica dos quasicristais é menor do que a do cobre por um fator de 200, a qual é várias vezes menor do que a do aço inoxidável, e é comparável com a condutividade térmica da sílica fundida. Os modos vibracionais com energias excedendo a 100K estão fortemente acoplados nos quasicristais. Este efeito conduz a uma condutividade térmica muito baixa: cerca de 1 W/mK, que depende fracamente em temperaturas acima de 100K. Tais valores de condutividade térmica são comparáveis com as dos dielétricos (Tabela 3). A condutividade térmica muito baixa pode ser uma propriedade de valor, especialmente em combinação com um coeficiente de fricção baixo e plasticidade a altas temperaturas (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Tabela 3 – Condutividade térmica, $W m^{-1}K^{-1}$ (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Cobre	400
Ligas de alumínio	92-220
Aço inoxidável	14-88
i-Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	2
i-Al-Mn-Pd	1,6
i-Al-Pd-Re	0,8
Sílica fundida	1,36

A Tabela 4 demonstra que a microdureza dos revestimentos quasicristalinos das ligas Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, Al₆₄Cu₁₈Fe₈Cr₈ e Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅Cr_{10,5}Si₃ é muito próxima da microdureza dos materiais brutos de suas ligas. A investigação em amostras e revestimentos baseados em ligas quasicristalinas de diferentes composições mostrou que eles possuem uma boa combinação de microdureza, coeficiente de fricção e resistência ao desgaste. A depender do penetrador utilizado, o coeficiente de fricção pode variar, mas a média do coeficiente de fricção do quasicristal bruto é um valor que é menor do que o coeficiente de fricção da liga de alumínio. O coeficiente de fricção dos revestimentos quasicristalinos pode ser menor ou maior em comparação com os quasicristais brutos, mas não maior do que o coeficiente de fricção do aço e sempre menor do que o da liga de alumínio (GELLMAN *et al.*, 2005; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Investigações a respeito da fricção dos quasicristais em alto vácuo mostraram que uma superfície limpa de quasicristais tem um coeficiente de fricção mais alto em comparação com a superfície oxidada. No entanto, os quasicristais possuem um coeficiente de fricção mais baixo do que os seus análogos cristalinos (ZABINSKI & PHILLIPS, 2004; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Tabela 4 – Microdureza e coeficiente de fricção (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Material	Microdureza (HV, GPa)	Coeficiente de fricção	
		No Aço	No Diamante
Ligas de alumínio	0,87	0,55	0,23-0,37
Aço	1,2	0,22	0,11-0,32
Cobre	0,48	0,24	0,12-0,42
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, quasicristal	5,2	0,14	0,15-0,19
$Al_{64}Cu_{18}Fe_8Cr_8$, quasicristal	5,5	0,17	0,1-0,17
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}Cr_{10,5}Si_3$, quasicristal	7	0,13	0,09-0,17
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, revestimento quasicristalino	5,4	0,19	0,08-0,2
$Al_{64}Cu_{18}Fe_8Cr_8$, revestimento quasicristalino	5,5	0,22	0,07-0,22
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}Cr_{10,5}Si_3$, revestimento quasicristalino	5,8	0,19	0,07-0,23

2.2.3 A Liga Quasicristalina de AlCuFe

Nos dias atuais, uma centena de ligas quasicristalinas é conhecida, sendo a maioria de base alumínio. Entre essas, as mais estudadas são as de AlCuFe. O sucesso destas ligas pode ser justificado pelo seu baixo custo, baixa condutividade térmica, alta dureza, baixo coeficiente de fricção, estabilidade química, pela facilidade de obtenção e pela ausência de toxicidade. A Figura 6 apresenta um exemplo de uma liga icosaedral quasicristalina AlCuFe (CALVAYRAC *et al.*, 1998; YAKOVLEV *et al.*, 2006; DUBOIS, 2000; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

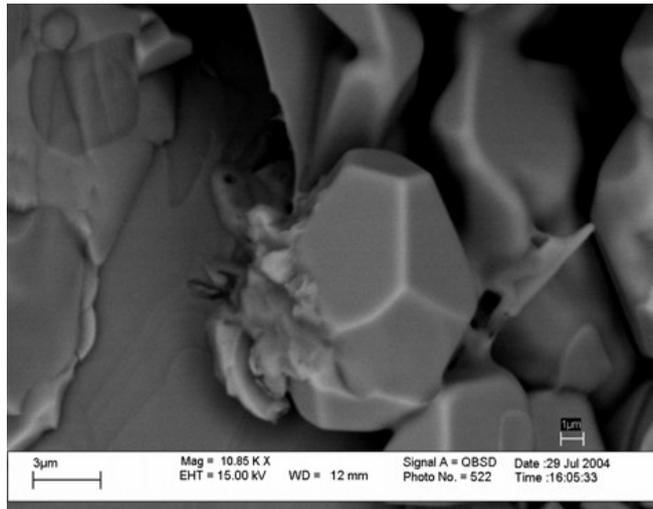


Figura 6 – Liga icosaedral quasicristalina de $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}$ (PASSOS, 2006).

A liga quasicristalina do $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ se forma através do seguinte mecanismo de ordenamento, obtido por análise de espectroscopia: durante a transição de um cristal para um quasicristal, a distância suavemente aumenta entre o átomo de cobre central e os átomos de cobre localizados na posição 3. Contudo, é muito maior o aumento na distância para os átomos de cobre nas posições 6. Com a conservação da simetria dos átomos de cobre ao redor da estrutura local, a mudança descrita nas distâncias pode ser causada pela rotação dos quadrados compostos de átomos de cobre em direção aos átomos de alumínio mais vizinhos. Desde que a distância do Cu-Al quase não muda durante a transição para a fase quasicristalina, os átomos de alumínio ao redor do cobre deslocam-se, seguindo os átomos de cobre, em relação ao ferro para formar um agrupamento icosaédrico de simetria pentagonal com um átomo de ferro no centro (Figura 7) (MENUSHENKOV *et al.*, 2007).

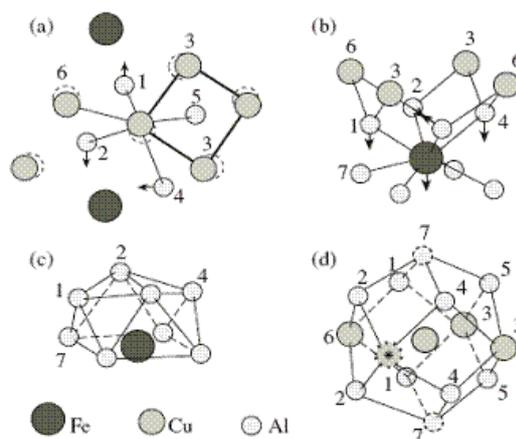


Figura 7 - Diagrama esquemático do rearranjo da estrutura local através da formação de um quasicristal (MENUSHENKOV *et al.*, 2007).

A dureza de materiais quasicristalinos de AlCuFe é cerca de 10% do módulo de elasticidade, enquanto que a resistividade é em torno de 3-10 mΩ.cm a temperatura de 4,2 K. (PRINCIPI *et al*, 2005; YAKOVLEV *et al.*, 2006). O comportamento da resistência quanto à temperatura é do tipo não metálica, ou seja, a resistência diminui com um aumento na temperatura. A resistência elétrica dos quasicristais é menor do que a de materiais isolantes e de semicondutores, porém maior do que a dos metais e dos cristais com a mesma composição de um quasicristal correspondente. Com um aumento na qualidade da estrutura, a resistência das ligas quasicristalinas baseadas em alumínio aumenta. A liga quasicristalina do AlCuFe é estável até a sua temperatura de fusão, ou seja, 862°C. A qualidade estrutural de quasicristais estáveis termodinamicamente com a estrutura icosaédrica de face centrada, a qual foi revelada em experimentos de difração de nêutrons e de raio-X, é a mesma encontrada em cristais convencionais de alta qualidade. A Figura 8 mostra o modelo de difração de um quasicristal de Al₆₆Cu₂₂Fe₁₂ (ISAEV & VEKILOV, 2007; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

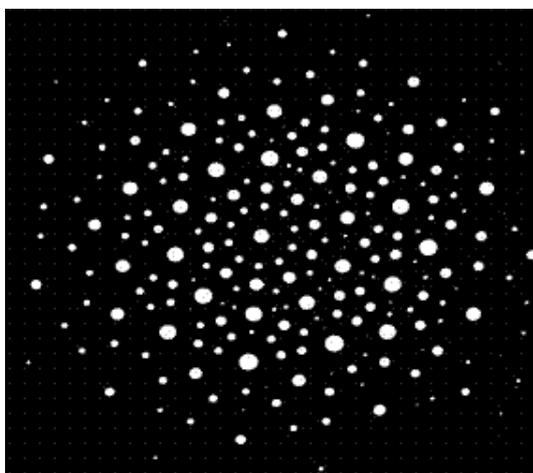


Figura 8 – Modelo de difração eletrônica de um grão de um revestimento de quasicristal de AlCuFe de 300 nm de espessura (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

2.2.4 Processamento da Liga Quasicristalina de AlCuFe

Fases estáveis de materiais quasicristalinos, ou seja, fases que obedecem a condições de formação reversíveis e a um equilíbrio termodinâmico, usualmente possuem uma faixa de composição não maior do que de 2 a 3 átomos percentuais de cada componente, implicando na necessidade da precisão nas condições técnicas do processo de produção e o uso restrito das técnicas metalúrgicas clássicas, o que também se caracterizaria em técnicas de baixo custo (PRINCIPI, 2005, *et al*; YAKOVLEV *et al.*, 2006).

A rota mais comum para a preparação de amostras em laboratório é a obtenção de lingotes a partir da fundição de constituintes puros sob condições de vácuo e atmosfera inerte e subsequente solidificação rápida ou lenta. Outras técnicas também conhecidas são a mecanossíntese e a deposição eletroquímica, dentre outras. Os materiais quasicristalinos são bastante quebradiços, sendo por isto, freqüentemente, utilizados em forma de pó como reforços em materiais compósitos ou para aplicação em camadas superficiais. Para as aplicações superficiais, a técnica de aspersão térmica a plasma já vem sendo empregada com sucesso (KANG *et al.*, 2005) .

Um outro método de processamento de amostras de quasicristais é através da metalurgia do pó usando duas técnicas. No primeiro caso, depois da mistura dos pós de metais eletroliticamente puros, a amostra é secada no ar e, então, cilindros são formados através de prensagem a frio. Posteriormente, esses cilindros são expostos a um processo de recozimento a vácuo e à temperatura de 800°C, durante duas horas. No segundo caso, um cristal pré-fase é preparado no primeiro estágio através de recozimento a vácuo e à temperatura de 500°C, durante 20 minutos. No segundo estágio, uma amostra quasicristalina é obtida como resultado do recozimento a vácuo e à temperatura de 700°C, durante 20 minutos (MENUSHENKOV & RAKSHUN, 2007). Para fabricar revestimentos a partir do pó, os métodos eletroquímicos e gás-temperatura são os mais utilizados. Vários métodos físicos de deposição de vapor químico são utilizados para se obter filmes como cobertura (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

O método de gás-atomização é largamente utilizado na indústria. Uma liga metálica com uma razão de elementos necessários é fundida em uma fornalha para formar uma fase líquida homogênea. O material fundido é pulverizado a uma taxa constante de fluxo de gás inerte. Pequenas gotas são resfriadas e solidificadas. A formação da fase quasicristalina depende da taxa de resfriamento. Quanto maior a pressão de gás, menor o tamanho da partícula. Para se obter pequenas partículas (< 1µm) de formato esférico é necessário uma centrífuga (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

2.3 Corrosão

A corrosão é um fenômeno que se manifesta através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material (GEMELLI, 2001). É

caracterizada pela deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a uma ação física (GENTIL, 2003; NUNES, 2007).

Sendo a corrosão um processo espontâneo, ela está constantemente transformando os materiais metálicos de modo a modificar a durabilidade e o desempenho dos mesmos. Pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal devolvendo-o a sua forma original de composto (DUTRA & NUNES, 2006; GENTIL, 2003).

O conceito de resistência à corrosão está intimamente relacionado ao de integridade, que por sua vez tem uma importante vinculação com os aspectos de confiabilidade operacional. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamento ou instalações é necessário que resistam à ação do meio, além de apresentar propriedades mecânicas e características de fabricação adequada.

2.3.1 Corrosão Eletroquímica

A corrosão eletroquímica constitui-se no processo de corrosão mais freqüente na natureza. Estes processos eletroquímicos realizam-se na presença da água líquida e devido à formação de pilhas ou células de corrosão e em temperatura abaixo do ponto de orvalho (NUNES, 2007). A reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido ou eletrólito sólido, como no caso da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal na reação de oxidação (GENTIL, 2003; WOLYNEC, 2003).

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal, pois há uma tendência natural da maioria dos metais a entrar em solução num eletrólito. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio, caracterizada pela formação da chamada dupla camada. Um metal que forma uma dupla

camada elétrica é chamado de eletrodo. O exame de uma dupla camada elétrica mostra que há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução, o que permite a definição do potencial de eletrodo (WOLYNEC, 2003; NUNES, 2007; GEMELLI, 2001).

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, dando origem a uma pilha de corrosão. Esse processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais:

- **região anódica** - passagem dos íons para a solução (eletrólito);
- **deslocamento dos elétrons e íons** - observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução (eletrólito);
- **região catódica** - recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução (eletrólito).

Portanto, a corrosão eletroquímica é caracterizada pela presença de duas reações eletroquímicas, ou seja, na região anódica, temos uma reação de oxidação, visto que elétrons são produtos na reação, enquanto que, na região catódica, temos uma reação de redução, onde esta reação ocorre graças aos elétrons que são gerados na região anódica.

A quantidade máxima de energia que se pode obter de uma reação química, sob forma de energia elétrica, é igual à variação de energia livre química. Sabe-se que, do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência de uma reação química está associada à variação da energia livre química, ΔG .

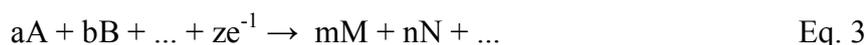
Para uma reação do tipo: $aA + bB + \dots \rightarrow mM + nN + \dots$ Eq. 1

a variação de energia livre química é dada por:

$$\Delta G = (mG_m + nG_n + \dots) - (aG_a + bG_b + \dots) \quad \text{Eq. 2}$$

onde $G_a, G_b, \dots, G_m, G_n, \dots$ são as energias livres químicas dos reagentes A, B, ... e dos produtos M, N, ..., respectivamente.

No caso de uma reação eletroquímica do tipo:



onde z é o número de elétrons transferidos.

A energia livre química de uma dada entidade química também possuirá uma energia elétrica, $q\phi$, se ela estiver carregada eletricamente, onde q é a carga elétrica e ϕ é o potencial elétrico no ponto em que esta carga se encontra. Assim, a energia total de uma entidade química carregada eletricamente será:

$$G_{el} = G + q\phi \quad \text{Eq. 4}$$

onde G_{el} é a energia livre eletroquímica.

A variação da energia livre química está relacionada com o potencial de eletrodo, E_e , através da seguinte relação (NATALIE, 1987; GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003):

$$\Delta G = -zFE_e \quad \text{Eq. 5}$$

onde F é a constante de Faraday.

Dessa forma, uma reação eletroquímica será dependente da variação de energia livre eletroquímica, de modo que:

Se $\Delta G_{el} < 0$, a reação será espontânea.

Se $\Delta G_{el} > 0$, a reação será espontânea no sentido oposto.

Se $\Delta G_{el} = 0$, a reação estará em equilíbrio.

O estado de equilíbrio de uma reação eletroquímica é caracterizado pela equação de Nernst que relaciona o potencial de eletrodo com as concentrações iônicas, das espécies presentes (NATALIE, 1987; GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003). Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial de eletrodo dado pela equação de Nernst (GENTIL, 2003).

$$E_e = E_o + (RT/zF) \ln [Ox/Red] \quad \text{Eq. 6}$$

onde E_o é o potencial de eletrodo padrão, R a constante universal dos gases, T a temperatura na qual ocorre a reação, $[Ox]=a_A^a \cdot a_B^b \dots$ e $[Red]=a_M^m \cdot a_N^n \dots$

Deve-se levar em consideração, porém, que um valor negativo de ΔG mede somente a espontaneidade de uma reação e não a velocidade dessa reação. Assim, um valor de ΔG muito negativo pode ou não ser acompanhado de uma velocidade elevada de reação, podendo esta ser rápida ou lenta.

A velocidade de corrosão pode se classificar em velocidade média e instantânea de corrosão. Com base na velocidade média pode-se estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura, a qual pode ser obtida pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico durante intervalo de tempo de exposição ao meio corrosivo. Com base na velocidade instantânea pode-se verificar a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor (DUTRA & NUNES, 2006; GENTIL, 2003).

2.3.1.1 Polarização

Na análise da cinética de processos eletroquímicos é necessário saber as características de polarização do sistema (DUTRA & NUNES, 2006; GENTIL, 2003). A polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, ativação, cristalização e resistência ôhmica (GENTIL, 2003; NUNES, 2007; WOLYNEC, 2003). A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, E_{eq} , é chamada de sobretensão, η (WOLYNEC, 2003), ou seja:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Eq. 7}$$

Se η for positivo tem-se uma polarização anódica e, se η for negativo, uma polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente.

As causas da polarização são as mais diversas. Além de contatos galvânicos, na prática, a polarização espontaneamente pode ocorrer:

- pela presença de meio oxidante;
- pela diferença de concentração iônica;
- pela diferença de temperatura;
- pela diferença de aeração;

Por uma fonte externa a polarização de um metal pode ser: polarização por concentração, por ativação, ôhmica (GENTIL, 2003; NUNES, 2007; WOLYNEC, 2003) e por cristalização (WOLYNEC, 2003).

Na polarização por concentração, as reações de eletrodo são retardadas por razões ligadas à concentração das espécies reagentes. Ocorre frequentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento. O efeito de polarização resulta do aumento de concentração de íons de metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial) e da rarefação de íons H^+ no entorno da área catódica. A polarização por concentração decresce com a agitação do eletrólito. É, portanto, um método eficiente para identificar a influência do fenômeno em um processo eletroquímico (NUNES, 2007; GENTIL, 2003).

A polarização por ativação se caracteriza pelo retardamento das reações ou de fases das reações na superfície de um eletrodo. Ocorre devido à sobrevoltagem de gases no entorno dos eletrodos. Os casos mais importantes no estudo da corrosão são aqueles em que há liberação de H_2 no entorno do catodo ou de O_2 no entorno do anodo. É decorrente de uma barreira energética à transferência de elétrons, a energia de ativação (NUNES, 2007; GENTIL, 2003).

A sobrevoltagem de um metal em corrosão, η , e a densidade de corrente, i , correspondente, independente do tipo de polarização anódica ou catódica é correlacionada na equação geral da cinética de eletrodo, conhecida também como equação de Butler-Volmer (WOLYNEC, 2003).

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta_c}{RT} \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Como a equação de Butler-Volmer é muito complexa, não permite que η seja expresso em função de i , é utilizada bastante a equação de Tafel, que é um caso particular da equação de Butler-Volmer para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 volts (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad \text{Eq. 9}$$

onde:

- para a polarização anódica:

$$\eta = a_a + b_a \cdot \log i_a \quad \text{Eq.10}$$

$$a_a = (-2,3 RT/\alpha nF) \cdot \log i_{\text{corr}}$$

$$b_a = 2,3 RT/\alpha nF$$

- para a polarização catódica:

$$\eta = a_c - b_c \cdot \log i_c \quad \text{Eq.11}$$

$$a_c = (2,3 RT/(1-\alpha)nF) \cdot \log i_{\text{corr}}$$

$$b_c = 2,3 RT/(1-\alpha)nF$$

Sendo:

R: a constante dos gases;

T: temperatura;

α : coeficiente de transferência;

n: número de oxidação da espécie;

F: constante de Faraday.

A polarização ôhmica é consequência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo. Ocorre devido à precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH no entorno das áreas catódicas. Resulta de uma queda de $i \times R$, onde i é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa qualquer resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, metal sob polarização.

A polarização por cristalização ocorre devido ao processo de eletrodeposição, onde um íon pode ser depositado em um sítio estável ou em um ativo. Quando a cinética do processo de

deposição não é muito grande, essa migração ou difusão superficial do íon pode passar a controlar o processo de deposição (WOLYNEC, 2003).

2.3.1.2 Passivação

Alguns metais, quando observados experimentalmente, podem apresentar comportamento diferente do que seria previsto pelas suas posições na tabela de potenciais. A modificação do potencial de um eletrodo no sentido de melhorar a atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película de produto de corrosão é denominada de passivação (NUNES, 2007; GENTIL, 2003). Alguns materiais metálicos, como alumínio, podem se tornar passivos em determinados meios (GENTIL, 2003).

A passivação melhora a resistência à corrosão e é conseguida por oxidação usando-se substâncias convenientes ou por polarização anódica. Em alguns casos, o filme de óxido formado pode ser facilmente destruído por um leve impacto.

A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogênios. Admite-se que a passivação seja causada por um filme muito fino de óxido na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impede o contato entre o metal e o meio corrosivo. As curvas de polarização anódicas são importantes auxiliares para o estudo e identificação de sistemas metal/meio passiváveis.

2.3.1.3 Tipos de Corrosão Eletroquímica

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas principalmente pela morfologia da superfície corroída, sendo as principais (GENTIL, 2003; DUTRA & NUNES, 2006):

Corrosão uniforme: quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam película protetora como resultados do ataque.

Exfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados.

Corrosão por placas: quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam películas inicialmente protetoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem a aderência, expondo o metal a novo ataque.

Corrosão alveolar: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras. É freqüente em metais formadores de películas semiprotetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.

Corrosão puntiforme ou por pite: quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é freqüente em metais formadores de películas protetoras e em geral passivadas, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa.

Corrosão intergranular: quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos, a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.

Corrosão transgranular: quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do metal, como no caso da corrosão sob tensão, a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perdendo suas propriedades mecânicas poderá fraturar à menor solicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão.

Corrosão filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento e, principalmente, quando a umidade relativa do ar é maior que 85%.

2.3.2 Meios Corrosivos da Água Produzida de Carmópolis

A corrosão também pode ser apresentada segundo o meio corrosivo, dos quais destacamos os seguintes:

2.3.2.1 Corrosão por CO₂

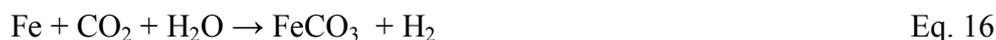
Em temperaturas normalmente encontradas em atmosferas ambientais, eles não costumam ser corrosivos para os materiais metálicos, embora o gás carbônico forme com água o ácido carbônico, H₂CO₃, que é um ácido fraco. Ela só ocorre na presença de uma fase aquosa em contato com a superfície do metal. As reações básicas da corrosão por CO₂ têm sido bem entendidas através de trabalhos e estudos realizados décadas atrás. A principal reação inclui a dissolução do CO₂ e hidratação para formar o ácido carbônico (GENTIL, 2003; LEE, 2004):



O qual é dissociado em bicarbonato e íons de carbonato em dois passos:



A corrosão por CO₂ é uma reação eletroquímica que ocorre geralmente com a reação:



Vários fatores afetam a taxa de corrosão uniforme causada pelo CO₂ no aço como a solução química, a velocidade do fluxo, temperatura, pressão, pH e etc.

Dessa forma, a corrosão por CO₂ leva a formação de um produto de corrosão, FeCO₃, que quando precipitado, pode formar uma película protetora ou não-protetora dependendo das condições do meio ambiente (LEE, 2004). A camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO₂. A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO₂ (ABRANTES & PONTE, 2007).

2.3.2.2 Corrosão por H₂S

Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis (petróleo, carvão e derivados) e em vários meios ocasionam processos corrosivos que, pela importância, merecem destaque especial. Tais processos são especialmente aqueles devido à formação de condensados ácidos em condutos de gases e em unidades de processo pela ação do H₂S e ácidos naftênicos (GENTIL, 2003; NUNES, 2007).

A ação do H₂S é bastante intensa na faixa de temperatura em que há umidade. O caso mais freqüente de corrosão por H₂S ocorre nas partes frias dos equipamentos em espaço de vapor devido à condensação de superfície metálica de vapor de água e H₂S. Um processo clássico de corrosão pelo H₂S é o que ocorre nas colunas de destilação atmosférica. Este processo ocorre devido à presença de HCl em temperaturas em que há condensação de umidade. Cloretos estão sempre presentes no petróleo, apesar da dessalinização (NUNES, 2007).

Quando o petróleo contém enxofre, o H₂S age no sentido de regenerar o HCl segundo as reações, deixando-o disponível para nova ação corrosiva:



Ácidos naftênicos são o nome genérico dado à mistura de ácidos orgânicos existentes no petróleo, são ácidos carboxílicos cicloparafínicos. A ação destes ácidos dá-se na mesma faixa de temperatura do H₂S (220° a 440°C), sendo comum atribuir-se somente ao H₂S a ação corrosiva. O enxofre e gases contendo enxofre formam sulfetos do metal, que são não-protetores e agravam o processo corrosivo por formarem eutéticos de baixo ponto de fusão com os óxidos de alguns metais (NUNES, 2007).

A presença de microorganismos (bactérias) pode influenciar bastante nas taxas de corrosão. Para que isso ocorra o meio ambiente deve ser propício ao seu crescimento e multiplicação. Bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem causar corrosão por H₂S mesmo em ausência de oxigênio (condição anaeróbica). Esses organismos utilizam o hidrogênio

formado pela corrosão eletroquímica durante o seu crescimento e reduzem sulfato (SO_4) para H_2S . Tanto a utilização do hidrogênio, quanto a formação de H_2S aumentam as taxas de corrosão (SUDBURY, 1958).

2.3.2.3 Corrosão pela Água

Designa-se corrosão pela água os processos corrosivos observados em estruturas submersas e sistemas que trabalham com água no seu interior. A presença de ácidos normalmente acelera o processo corrosivo, exceção para os metais anfóteros como o Zn e o Al (NUNES, 2007).

Quanto à resistividade, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, para valores até 3000ohm.cm, onde inclui-se a água do mar com resistividade média de 30 ohm.cm, corrosivas, para valores de 3000ohm.cm a 15000ohm.cm, e moderadamente corrosivas, para valores acima de 15000ohm.cm (GENTIL, 2003; NUNES, 2007).

As bactérias podem ser aeróbicas, geradoras de ácidos por fermentação de matérias orgânicas, ou anaeróbicas, que promovem despolarização catódica, como as redutoras de sulfato. Quanto à presença de bactérias, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, para solos com forte ação de bactérias, corrosivas, para águas com média ação, e pouco corrosivas, para águas com fraca ação. As bactérias podem acelerar os processos corrosivos (GENTIL, 2003; NUNES, 2007).

Os produtos químicos têm ação diretamente ligada ao processo de hidrólise com geração de ácido. Quanto à presença de produtos químicos, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, quando da hidrólise resultar um ácido forte, corrosivas, quando da hidrólise resultar um ácido moderado, e pouco corrosivas, quando da hidrólise resultar um ácido fraco.

2.3.2.4 Corrosão Quanto à Temperatura e ao pH

As temperaturas têm uma ação direta sobre a corrosividade, pois aceleram as reações de corrosão e causam despolarização; assim sendo, quanto à temperatura, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, para temperaturas baixas devido a maior dissolução de oxigênio, e corrosivas, para a temperatura ambiente (NUNES, 2007).

Quanto ao pH, as águas são consideradas muito corrosivas, para pH abaixo de quatro, corrosivas, para pH de quatro a sete, e pouco corrosivas, acima de sete. Acima de pH sete, as águas podem ser consideradas corrosivas para os metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb) (NUNES, 2007).

2.3.2.5 Corrosão pelo Oxigênio

Tanto para estruturas imersas em água doce como salgada as taxas de corrosão poderão ser diminuídas ou aumentadas de acordo com o teor de oxigênio dissolvido. Mesmo na presença de água salgada, uma estrutura de aço terá taxas de corrosão desprezíveis se o teor de oxigênio dissolvido for praticamente nulo (GENTIL, 2003).

Quanto ao grau de aeração, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, quando muito aeradas, corrosivas, para condições de média aeração, e pouco corrosivas, quando desaeradas; neste particular, a movimentação é fundamental, pois favorece a dissolução de oxigênio (GENTIL, 2003).

Apesar de não estar normalmente presente a profundidades maiores que 100m abaixo da superfície do solo, o oxigênio é, não obstante, responsável por grande parte do processo corrosivo encontrado na produção de óleo e gás. Entretanto, problemas de corrosão interna causada pelo oxigênio são maiores na produção de óleo, onde a maior parte do processo ocorre a pressões próximas da atmosférica, permitindo a contaminação com oxigênio através de selagem de bombas com vazamento e suspiros de processo. Diversas características do oxigênio contribuem para que o mesmo seja único como um agente corrosivo. O oxigênio é um forte oxidante, sendo prejudicial mesmo em baixíssimas concentrações. Além disso, a cinética da redução do oxigênio na superfície de um metal ou óxido condutor é relativamente rápida. Tudo isso, aliado à baixa solubilidade do oxigênio em água ou salmoura, tende a gerar

condições nas quais o transporte de massa de oxigênio se torne o processo limitante na corrosão de ligas metálicas, como o aço carbono, em meios não-ácidos (DUNLOP, 1987).

2.3.2.6 Corrosão pelo NaCl

A presença de sais acelera os processos, excetuando os que funcionam como inibidores e os de base forte e ácido fraco que hidrolisam, dando caráter básico à solução (NUNES, 2007).

As estruturas submersas em água salgada estão sempre sujeitas a grande taxa de corrosão, particularmente em meios aerados, que poderão ser ainda aumentados pela presença de poluentes (DUTRA & NUNES, 2006).

2.3.3 Corrosão em Ligas Quasicristalinas de AlCuFe

A oxidação em ligas quasicristalinas de alumínio conduz predominantemente à formação de óxido de alumínio. Investigações da oxidação de quasicristais, utilizando-se do eletrodo de referência Ag/AgCl no meio ácido e Hg/HgO em meio básico e de um capilar de Luggin, mostraram que este processo é significativamente bloqueado em comparação ao caso das fases cristalinas. O óxido de alumínio que aparece nos quasicristais é mais resistente do que aquele obtido nas fases cristalinas análogas, embora o filme de óxido formado seja mais fino do que o convencional (GELLMAN *et al*, 2005; RUDIGER & KOSTER, 1999).

As ligações interatômicas dos materiais quasicristalinos são altamente saturadas, mesmo na superfície, indicando um material com características de inerte e com baixa energia de superfície, o que resulta numa resistência à corrosão elevada. Não obstante, a resistência à oxidação é menos influenciada pela energia de superfície do que pela natureza química. (PRINCIPI *et al*, 2005; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Uma camada passivadora de óxido de alumínio puro é produzida devido à oxidação da superfície quasicristalina, em oxigênio puro ou em ar seco à temperatura ambiente, que contribui para a resistência à oxidação do material observada pela espectroscopia de raio X. A água ou a umidade aprofunda a camada de óxido e ataca os outros metais da liga. Se houver a pressão de oxigênio necessária, a oxidação a elevadas temperaturas aparenta ter um efeito semelhante e o oxigênio não migrará para o interior do material até que ele possa nuclear na

superfície. A passivação da superfície por uma camada de óxido de alumínio pura aparentemente ocorre para outras ligas ricas em alumínio, tais como as de NiAl (GELLMAN *et al.*, 2005; JENKS & THIEL, 1997).

Utilizando-se da configuração de três eletrodos, com o eletrodo de platina como contra-eletrodo e o eletrodo padrão de calomelano como referência, foi verificado que ligas quasicristalinas baseadas no alumínio possuem uma boa resistência à oxidação a temperaturas abaixo de 500°C. Acima dessa temperatura, o alumínio tem alcançado mobilidade e forma uma camada na superfície muito parecida com a camada passivadora dos metais puros. Os outros elementos da liga não participam da formação da camada oxidada devido à atuação do alumínio que não permite que o oxigênio se mova para dentro do material antes que haja uma nucleação na superfície. (BALBYSHEV *et al.*, 2003; RHEE *et al.*, 2001).

Estudos comparativos com difração de raios X indicam que os quasicristais se oxidam mais lentamente que os seus análogos cristalinos. Os quasicristais aparentam formar camadas de óxido de alumínio que são mais espessas e puras do que aquelas formadas pelos seus análogos cristalinos (ZABINSKI & PHILLIPS, 2004; JENKS & THIEL, 1997). Micrografias de tunelamento do material quasicristalino icosaédrico AlCuFe indicam que o óxido formado à temperatura ambiente consiste de pequenos nódulos, da ordem de 10Å de largura e 5Å de altura, organizadas em uma simetria que pode estar relacionada à natureza icosaedral do substrato o que demonstra a forte influência das ligações interatômicas dos átomos da superfície, apesar da baixa energia de superfície (ROUXEL & PIGEAT, 2006; JENKS & THIEL, 1997).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

2.4.1 Técnicas para Caracterização Físico-Química da Liga

A simetria dos aglomerados (em particular, o pentagonal) significativamente difere daquela estrutura inicial de cristal, um fato indicativo da formação de uma nova ordem de pequena escala (DUBOIS, 2000). O processo de ordenamento local dos átomos através da transição do estado cristalino para quasicristalino deve ser analisado quanto aos deslocamentos locais dos átomos formadores da estrutura. Esse processo pode ser estudado através de um método básico envolvendo a espectroscopia de estrutura fina por absorção de

raios X estendida com o uso da radiação síncroton para análise de sistemas quasicristalinos baseados na liga ternária de AlCuFe. Os métodos de difração de raios X e dispersão de nêutrons são pouco sensíveis para caracterizar a estrutura local. Esse método torna possível não apenas determinar os números de coordenação, distância, e tipo dos átomos na coordenação mais próxima do cobre e do ferro nos quasicristais, mas também permite um refinamento da característica, simetria, de seu arranjo mútuo (MENUSHENKOV & RAKSHUN, 2007).

Quanto à estrutura das amostras obtidas, análises de raios X desenvolvidas com radiação síncroton mostraram que não menos de 95% do volume da amostra cristalina, antes do recozimento, é ocupado com a fase tetragonal, ao passo que no caso das amostras quasicristalinas obtidas pelo processo de recozimento de dois estágios, não menos de 90% do volume é ocupado por uma fase com uma estrutura icosaédrica (MENUSHENKOV & RAKSHUN, 2007).

2.4.1.1 Propriedades Físicas

A seguir, são apresentadas algumas técnicas para caracterizar as propriedades físicas de materiais quasicristalinos.

2.4.1.2 Difração de Raios X

Os planos cristalográficos mais fáceis de identificar são os que constituem a célula unitária. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

As estruturas do reticulado são determinadas experimentalmente através de difração de raios X, que também revelam a estrutura cristalina. Quando um feixe de raios X é dirigido através de um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos ou íons dentro do cristal. O ângulo de difração depende do comprimento de onda dos raios X e das distâncias entre planos adjacentes (VAN VLACK, 1970)

A Figura 9 ilustra o arranjo atômico em um material cristalino. As esferas vermelhas representam os átomos. O material ilustrado apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CHIAVERINI, 1986). Um quasicristal, assim como um cristal, contém planos de átomos que constituem os planos cristalográficos e que exercem uma grande influência nas propriedades dos metais.

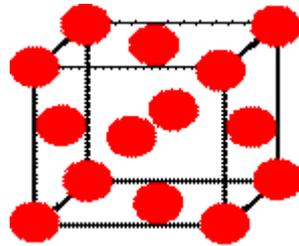


Figura 9 – Modelo de arranjo atômico de um cristal

Nessa estrutura, os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios X. Os cristais são formados quando bilhões e bilhões de estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias inferiores a 1nm (CALLISTER, 2002). A Figura 10 ilustra o arranjo experimental.

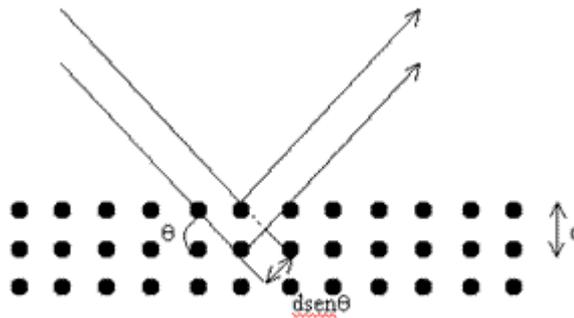


Figura 10 – Raios X incidentes em um plano cristalino

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Desde que a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, para que haja superposição construtiva (um feixe de raios X será observado). Caso contrário, haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios X. A condição para o máximo na intensidade de difração sugere a equação:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Eq. 19

onde θ é o ângulo definido no ensaio, λ o comprimento de onda do raio X monocromático, d o espaçamento entre dois planos do cristal e n a ordem dos máximos de intensidade da figura de difração (CALLISTER, 2002).

A expressão acima é conhecida como lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos. Quando a diferença de caminho ótico entre dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto significa que as ondas estão em fase, ou dito de outra forma, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, isto é, quando a diferença de caminho ótico não é um número inteiro de comprimentos de onda, as ondas estão fora de fase (SILVA & MEI, 2006).

Os raios X apresentam caráter ondulatório e produzem interferência construtiva e destrutiva. Para aparecerem máximos de intensidade em uma figura de difração, dois feixes luminosos devem estar defasados em um número inteiro do comprimento de onda. Mas, em um cristal, só poderemos obter tal efeito se os raios X forem espalhados por pontos fixos no cristal, que serão átomos, íons ou moléculas.

O fator que primeiro deve ser controlado é a temperatura, pois esta alterará o movimento vibracional dos átomos nos cristais ou moléculas, alterando o valor dos parâmetros geométricos de equilíbrio. Outro aspecto desfavorável do método de raios X é que, uma vez que esta técnica depende das camadas eletrônicas, átomos que possuem muitos elétrons dificultarão a detecção daqueles que apresentam menor número dos mesmos. Para cristais simples o método oferece distância intereletrônicas extremamente precisas. Para alguns materiais, entretanto, não tem sido possível estabelecer qualquer estrutura, uma vez que as aproximações utilizadas, principalmente no que diz respeito ao ângulo de fase, não convergem para a solução exata (SILVA & MEI, 2006).

O difratômetro é, portanto, um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas.

2.4.1.3 Microscopia Ótica

A microestrutura dos materiais pode ser analisada, dentre outros métodos, através da microscopia, das quais destacamos a microscopia ótica. Normalmente, preparos de superfície cuidadosos e meticolosos são necessários para revelar os detalhes importantes da microestrutura.

Através do microscópio, a microscopia ótica é utilizada para estudar a microestrutura dos materiais. Sistemas ópticos e de iluminação são os elementos básicos do equipamento. Para os metais, que são materiais opacos à luz visível, apenas a superfície do material está sujeita à observação, e o microscópio ótico deve ser usado em uma modalidade de reflexão. Os contrastes na imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. Essas análises são chamadas de metalográficas, pois os metais foram os primeiros materiais a serem examinados utilizando-se essa técnica.

2.4.2 Técnicas para Caracterização das Propriedades Mecânicas

Muitos materiais, quando em serviço, estão sujeitos a forças ou cargas. Em tais situações, torna-se necessário conhecer as características do material e selecionar o material adequado de forma que qualquer deformação resultante não seja excessiva e não ocorra a fratura.

2.4.2.1 Módulo de Elasticidade

O grau ao qual uma estrutura se deforma ou se esforça depende da magnitude da tensão imposta. (CALLISTER, 2002) Para a maioria dos metais que são submetidos a uma tensão de tração em níveis relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais entre si, de acordo com a relação:

$$\sigma = E \varepsilon \quad \text{Eq. 20}$$

Onde:

σ = tensão (força por unidade de área)

ε = deformação (percentual do comprimento original que foi deformado)

Essa relação é conhecida como a Lei de Hooke, e a constante de proporcionalidade E (em GPa ou psi) é o módulo de elasticidade, ou módulo de Young. Para a maioria dos metais típicos, a magnitude desse módulo varia entre 45GPa, para o magnésio, e 407 GPa, para o tungstênio. O valor do módulo de elasticidade é primordialmente determinado pela composição do material e é apenas indiretamente relacionado com as demais propriedades mecânicas (VAN VLACK, 1970).

O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de deformação elástica; um gráfico da tensão (ordenada) em função da deformação (abscissa) resulta em uma relação linear. A inclinação (coeficiente angular) deste segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade, E . Esse módulo pode ser considerado como sendo uma rigidez, ou uma resistência do material a deformação elástica.

Em uma escala atômica, a deformação elástica macroscópica é manifestada como pequenas alterações no espaçamento interatômico e na extensão de ligações interatômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade representa uma medida da resistência à separação de átomos adjacentes, isto é, as forças de ligação interatômicas.

2.4.2.2 Microdureza e Dureza

O conceito da propriedade mecânica denominada dureza depende da área de interesse. Para um metalurgista, significa a resistência à deformação plástica permanente. Para um técnico em usinagem de metais é uma medida de resistência ao corte do metal. No entanto, para um engenheiro mecânico é a resistência à penetração de um material duro num outro (SOUZA, 1982). Os primeiros ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da habilidade de um material em riscar um outro mais macio. Foi desenvolvido um sistema, um tanto qualitativo e um tanto arbitrário, de indexação da dureza conhecido por escala de Mohs, que varia entre 1 para o talco, isto é, pode ser riscado por todos os outros seguintes, até 10, para o diamante. Para os metais, essa escala não é conveniente porque os seus intervalos não são propriamente espaçados para eles.

Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da

profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual por sua vez é relacionada a um número índice de dureza; quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o número índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas, e deve-se tomar cuidado ao se comparar valores determinados segundo técnicas diferentes.

Os diversos ensaios de dureza existentes possibilitam uma excelente cobertura de todas as escalas usuais de durezas e dimensões encontradas nos aços. Além disso, é uma excelente ferramenta para o controle indireto das propriedades mecânicas (SILVA & MEI, 2006). Os ensaios mecânicos de dureza são realizados com mais frequência do que qualquer outro ensaio mecânico por: serem simples e baratos, os equipamentos de ensaio são relativamente baratos e normalmente nenhum corpo de prova especial precisa ser preparado, por não destruir o corpo de prova, a depender do controle de qualidade da superfície, além de que outras propriedades mecânicas podem ser estimadas a partir de dados obtidos por ensaios de dureza, tais como limite de resistência à tração e módulo de elasticidade.

2.4.2.2.1 Ensaio de Dureza Vickers

A determinação de dureza de constituintes individuais de uma microestrutura, de materiais frágeis, como é o caso do material quasicristalino AlCuFe, é geralmente solucionada pelo uso da microdureza. Os ensaios mecânicos de dureza Vickers são conhecidos como métodos de ensaio de microdureza com base na carga e no tamanho do penetrador (ASTM E92, 2003; ASTM E384, 2006). Nesses ensaios um penetrador de diamante, muito pequeno, com geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas são muito menores que as aplicadas nos ensaios Rockwell e Brinell, variando entre 1 e 1000g. A impressão resultante é observada sob um microscópio e medida; essa medição é então convertida em um número de índice de dureza. Os números de dureza Vickers são designados por HV (SOUZA, 1982).

A conversão de uma dureza medida em uma escala para um outro método de ensaio de dureza é bastante interessante para fins de comparação. Contudo, como a dureza não é uma propriedade bem definida dos materiais, e devido às diferenças experimentais entre as várias técnicas, não foi desenvolvido um sistema abrangente de conversão. Os dados de conversão foram obtidos experimentalmente e em sua maioria para as ligas de aço, sendo disponíveis no

ASTM E 140 *Standard Hardness Conversion Tables* tabelas e fórmulas de conversão detalhadas, no caso da liga de alumínio, apenas para o forjado.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Através do uso de métodos eletroquímicos pode-se verificar a termodinâmica e a cinética do processo de corrosão, inclusive obter-se informação a respeito da taxa de corrosão. Esses métodos têm-se revelado de grande utilidade para se predizer o desempenho dos materiais e a estratégia de mitigação da corrosão, na compreensão dos efeitos das mudanças no processo e das condições ambientais, e na avaliação da precisão das técnicas de acompanhamento da corrosão. Métodos eletroquímicos para corrosão, quando utilizados adequadamente, possuem muitas vantagens, dentre as quais: a velocidade, por serem ensaios não destrutivos e de boa precisão (BARGMANN *et al.*, 2007; KELLY *et al.*, 2002).

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo.

Para a avaliação da corrosão do revestimento quasicristalino de AlCuFe em fluido produzido em campo terrestre de petróleo são utilizados ensaios eletroquímicos e de imersão, em laboratório.

2.5.1 Ensaios Eletroquímicos

A corrosão eletroquímica requer a existência de anodos e catodos em contato elétrico e um caminho condutor de íons através de um eletrólito. O processo eletroquímico inclui o fluxo de elétrons entre as áreas anódicas e catódicas: a taxa deste fluxo corresponde às taxas das reações de oxidação e redução que ocorrem nas superfícies. O monitoramento deste fluxo de elétrons permite estudar a cinética do processo corrosivo, não apenas as tendências termodinâmicas para o processo ocorrer espontaneamente, tão pouco simplesmente registrar a perda de massa acumulada ao final do teste (WANG & BRADFORD, 1992; WOLYNEC, 2003).

As técnicas eletroquímicas tornaram-se atrativas pela possibilidade de emprego como ferramenta não-destrutiva para a avaliação do fenômeno corrosivo e das taxas de reação através de investigação em laboratório ou de campo (KUMAR *et al.*, 1992). Logo, as técnicas eletroquímicas podem ser usadas para avaliar taxas de corrosão sem a remoção de corpos de prova do meio ou alteração da amostra. Esta capacidade oferece vantagens distintas sobre os ensaios de perda de massa e de inspeção visual por permitir o estudo quantitativo da cinética do processo corrosivo e, também, pela facilidade e conveniência do ensaio. A maioria, senão todas, das formas típicas de corrosão, incluindo corrosão uniforme, corrosão localizada, corrosão galvânica, corrosão seletiva, corrosão sob tensão e dano induzido pelo hidrogênio, podem ser investigadas pelas técnicas eletroquímicas, as quais também possibilitam o estudo dos fenômenos de passivação, anodização, proteção catódica e anódica e revestimento de proteção de sacrifício ou por barreira de substratos metálicos (MARTINEZ *et al.*, 2007).

Dentre os métodos eletroquímicos adequados ao estudo de algumas das formas de corrosão apresentadas destacam-se:

- Métodos da extrapolação de Tafel e da resistência de polarização, para estudo da corrosão uniforme (SCULLY & TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003);
- Método da polarização potenciodinâmica cíclica, método potencioestático ou galvanostático (SCULLY & TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003) e ruído eletroquímico (ROTHWELL & EDEN, 1992), para a corrosão localizada.

Nas técnicas eletroquímicas, a polarização do metal é efetuada por uma fonte de corrente, ou seja, um potencioestato. Assim, a corrente é fornecida ao eletrodo de trabalho e o potencial entre este e um eletrodo de referência é monitorado ou fixado em um valor constante, conforme o teste.

Os métodos de polarização são convenientemente utilizados para medida de taxa de corrosão porque fornecem resultados de forma bastante rápida. Geralmente, são requeridos apenas alguns minutos para se determinar a taxa de corrosão por resistência à polarização, enquanto são necessários vários dias para realizar uma medida por perda de massa (MARSHALL & SPEIRS, 1992; KAEFER, 2004).

A técnica de resistência de polarização linear é uma técnica em tempo real e o seu princípio é a variação do potencial em torno do potencial de circuito aberto regularizado pela norma ASTM G59. A corrente necessária para manter um deslocamento específico do potencial de repouso está diretamente relacionada à corrosão na superfície do eletrodo. A técnica de resistência de polarização linear é particularmente útil em sistemas aquosos. O método de resistência à polarização linear é aplicável para obtenção da resistência de polarização e determinar o potencial e a densidade de corrente de corrosão (WANG & BRADFORD, 1992).

A técnica de resistência de polarização linear envolve a obtenção de dados de corrente à medida que o potencial varia (polarização) em torno do potencial de corrosão. Normalmente, variações de ± 10 mV (SCULLY & TAYLOR, 1987) a ± 20 mV (KAEFER, 2004) em relação ao potencial de corrosão são realizadas.

A resistência de polarização (R_p) é obtida, então, da tangente à curva de polarização (potencial versus corrente) no potencial de corrosão. Conhecendo-se os valores de R_p e das constantes de Tafel é possível calcular a corrente de corrosão pela relação (KAEFER, 2004; SCULLY & TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003):

$$i_{corr} = \frac{10^6 \beta_a \beta_c}{2,303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. 21}$$

A taxa de corrosão (TC) pode ser obtida a partir da densidade de corrente de corrosão i_{corr} pela equação:

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde TC é dada em mm.ano^{-1} , ρ em g.cm^{-3} , $3,27 \times 10^{-3}$ é um fator para conversão de unidades e a massa equivalente (EW) é dado em g. A massa equivalente do elemento é a massa molar dividida pelo número de oxidação, que é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (KAEFER, 2004). No caso da liga quasicristalina de AlCuFe, seria determinado através da equação:

$$EW = 100x \left[\left(\frac{\%Al}{MA_{Al}} \right) x Nox_{Al} + \left(\frac{\%Cu}{MA_{Cu}} \right) x Nox_{Cu} + \left(\frac{\%Fe}{MA_{Fe}} \right) x Nox_{Fe} \right] \quad \text{Eq. 23}$$

onde % Al é percentual de alumínio na liga, MA_{Al} é a massa atômica do alumínio, Nox_{Al} é o número de oxidação do alumínio, %Cu é percentual de cobre na liga, MA_{Cu} é a massa atômica do cobre, Nox_{Cu} é o número de oxidação do cobre, % Fe é percentual de ferro na liga, MA_{Fe} é a massa atômica do ferro e Nox_{Fe} é o número de oxidação do ferro.

2.5.2 Caracterização da Água Produzida de Carmópolis

Para a caracterização da água produzida do campo de produção de petróleo de Carmópolis são adotadas a norma API RP 45 – *Recommended Practice for Analysis of Oilfield Water* e a norma Petrobras N-1467 – Determinação de dióxido de carbono livre em água.

A produção de petróleo está inevitavelmente associada à presença de água com volumes crescentes à medida que os reservatórios vão sendo depletados. Os problemas associados à produção de água estão relacionados às exigências ambientais cada vez mais restritivas para seu descarte tornando os custos de tratamento altamente elevados. Neste cenário, a solução para o problema é a reinjeção da água no campo produtor. A principal desvantagem desta água é sua característica corrosiva e incrustante. É bastante comum a produção de água em reservatório de petróleo junto a hidrocarbonetos. A água produzida pode ter origem em acumulações de água chamadas aquíferos, que podem estar adjacentes às formações portadoras de hidrocarbonetos, ou pode ser devida à água injetada para aumento da recuperação de óleo. A quantidade de água produzida vai depender das condições em que ela se apresenta no meio poroso do reservatório (DÓREA *et al.*, 2007; THOMAS, 2001). Ainda que a composição dessas águas subterrâneas varie de uma locação a outra, a concentração de espécies dissolvidas geralmente aumenta com a profundidade. Sua composição é complexa, sendo freqüentemente uma mistura dos íons sódio (Na^+), cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}),

cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), bem como traços de outros íons (POLAN, 1987).

A principal finalidade das análises de água produzida em campo de petróleo tem sido o estudo da corrosão e incrustação, incluindo a monitoração e a predição deste fenômeno. O conhecimento dos teores de oxigênio dissolvido, dióxido de carbono, ferro, manganês, sulfeto, sulfato, bicarbonato, cloretos e pH da água tem sido importante ferramenta de monitoração e prevenção.

Os sistemas a serem amostrados devem estar operando em condições normais, a não ser que se deseje analisar o sistema em condições anormais de operação. A análise imediata das amostras é ideal; a estocagem a baixas temperaturas (em torno de 4°C) por menos de 24 horas é próxima do ideal, mas nem sempre possível. Portanto, freqüentemente é necessária alguma medida de preservação das amostras, caso a análise tenha que ser feita em local distante da coleta. Porém, mesmo as melhores técnicas de preservação podem somente retardar alterações químicas ou biológicas que acontecem após a coleta da amostra. Além disso, quase todos os agentes preservativos interferem em alguns testes, logo, uma única amostra, normalmente, não pode ser utilizada para todas as análises requeridas. Algumas propriedades e componentes da água produzida em campos de petróleo mudam rapidamente e, portanto, devem ser determinadas o mais rápido possível no campo. Tais propriedades e componentes são: pH, temperatura, alcalinidade, oxigênio dissolvido, CO_2 , H_2S , ferro total e solúvel e total de sólidos suspensos (API RP 45, 1998).

2.5.3 Planejamento de Experimentos

Toda observação experimental é uma resposta obtida de uma das possíveis combinações dos níveis de seus fatores experimentais, onde a depender do número de fatores e correspondentes níveis podemos ter um grande número de combinações e, por conseguinte, a necessidade de aplicação de grandes recursos. O planejamento de experimentos é uma técnica aplicada às mais variadas atividades científicas e industriais devido à redução de recursos, tais como os custos e os trabalhos exploratórios. Através dessa técnica, podem-se determinar as variáveis que exercem maior influência de um determinado processo ou produto, assim como os limites inferior e superior dessas variáveis, tendo como resultado:

redução do tempo do processo, redução dos custos envolvidos, melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Na experimentação que é parte do processo científico, geralmente se toma dados através de experimentos planejados. O experimento delineado ou planejado é um teste ou uma série de testes em que mudanças propositais são feitas nas variáveis de entrada, independentes ou de classificação, de um processo ou sistema de modo que se possa observar e identificar as razões para variações de saída, variável resposta ou dependente.

Os princípios básicos de um planejamento de experimentos são replicação, aleatoriedade e blocagem. O uso da técnica de réplicas permite obter o erro experimental e uma estimativa mais precisa de um determinado fator no experimento. Os experimentos devem ser realizados de forma aleatória de modo a garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados. A blocagem permite aumentar a precisão de um experimento através do controle e avaliação da variabilidade resultante da presença de fatores que perturbam o sistema, mas que ainda assim não é de interesse o seu estudo (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

O uso de fatores codificados, ao invés dos fatores naturais, facilita a construção dos planejamentos experimentais. A codificação remove as unidades de medida dos fatores do experimento e as distâncias ao longo dos eixos. Os fatores codificados no espaço k-dimensional são padronizados ou definidos na mesma métrica. A resposta estudada é uma quantidade mensurável, cujo valor é afetado por mudanças nos níveis dos fatores. Os níveis dos fatores são os valores que devem ser otimizados (BARROS NETTO *et al.*, 1995).

Na maioria das vezes, torna-se interessante aperfeiçoar as respostas quando as variáveis de resposta são influenciadas por muitas variáveis independentes, ou seja, obter a região formada pelos fatores em que o modelo, para a resposta estudada, deverá ser ajustado e no relacionamento existente entre os fatores e a resposta (CALADO & MONTGOMERY, 2003; BARROS NETO *et al.*, 1995).

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ABORDAGEM GERAL

Neste capítulo são descritos os equipamentos e os ensaios utilizados para a caracterização mecânica e de resistência à corrosão da liga quasicristalina AlCuFe. Também são descritos os métodos empregados para a caracterização dos fluidos produzidos do campo de produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil, e o planejamento dos ensaios de corrosão efetuados em laboratório.

3.2 A FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de analisar o comportamento de resistência à corrosão e realizar a caracterização mecânica da estrutura quasicristalina de AlCuFe, foram confeccionados dois conjuntos de amostras da liga AlCuFe. O primeiro conjunto constituiu-se de amostras cristalinas da liga AlCuFe, enquanto que, o segundo conjunto constituiu-se em amostras quasicristalinas.

A fabricação das amostras foi realizada no laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Foram utilizados elementos de liga com 99,9% de pureza e utilizada a balança SHIMADZU Modelo Ay 220, com precisão da ordem 10^{-4} g, para garantir a proporção desejada de constituintes da composição nominal da liga. A fundição das ligas foi realizada num forno de indução de soleira fria equipado de um cadinho de cobre e um gerador de alta frequência de 40kVA. Realizou-se a inertização do ambiente com a introdução do gás argônio 5.0 até uma pressão de 10^{-3} torr, com o objetivo de minimizar o oxigênio no forno. Foram realizadas 3 fundições para assegurar a completa dissolução dos componentes e a melhor homogeneização da fase quasicristalina (CAVALCANTE, 2007).



Figura 11 – Forno de indução de alta frequência da DEM/UFPB (MELO *et al.*, 2006).

Durante o processo de solidificação no forno, ocorreu o surgimento de uma liga heterogênea constituída de uma fase quasicristalina com outra cristalina. A depender da estrutura desejada, quasicristalina ou cristalina, do conjunto de amostras, foram feitos tratamentos térmicos para aumentar a proporção da fase quasicristalina na liga. Nos tratamentos térmicos foi utilizado um forno de resistência da marca Nabertherm, onde se manteve cada amostra por 24h à temperatura de 750°C (CAVALCANTE, 2007). Os procedimentos de elaboração da liga e tratamento térmico foram realizados de acordo com os procedimentos seguidos por PASSOS (2006).

3.3 A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA LIGA

3.3.1 Difração de Raios X e MEV

Durante a moagem, foi realizada a difratometria de raios X para acompanhar a evolução das fases quasicristalinas e cristalinas. Neste ensaio, utilizou-se o difratômetro de raios X da SIEMMENS D5000, sendo empregada a radiação $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. Os ensaios foram realizados à temperatura de 298K, com tensão de 40kV, corrente de 30mA, passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 3s e o ângulo 2θ variando de 20 a 120 graus (CAVALCANTE, 2007).

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1430, acoplado a uma sonda OXFORD para EDS modelos 7353, do Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba, a fim de se realizar a análise da morfologia do pó. Inicialmente, os pós moídos foram postos em dispersão em solução de álcool isopropílico e, posteriormente, a solução foi colocada em um aparelho de ultrassom, DABI ATLANTE – cabo ultrassônico 3L, a fim de permitir a desaglomeração dos pós (CAVALCANTE, 2007).

3.3.2 Caracterização das Propriedades Mecânicas

Foram realizados ensaios de Microdureza e Módulo de Elasticidade para a caracterização das propriedades mecânicas da liga quasicristalina AlCuFe.

As amostras sofreram lixamento, como tratamento de superfície, utilizando-se de lixa de desbaste 120 e de acabamento 600, seguido de um polimento com lixas com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m. Posteriormente, foram limpas utilizando-se álcool isopropílico a 99,5% e o ultrassom Spencer do Laboratório de Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes (LEM-ITP/UNIT) com tempo de residência de 30 minutos.

Com o objetivo de evitar defeitos de superfície que pudessem interferir nos valores obtidos dos ensaios, a qualidade do tratamento da superfície e da limpeza das amostras era sempre confirmada no microscópio ótico Opton modelo TNMO7Y PL do LEM-ITP/UNIT, antes de serem submetidas aos ensaios de microdureza.

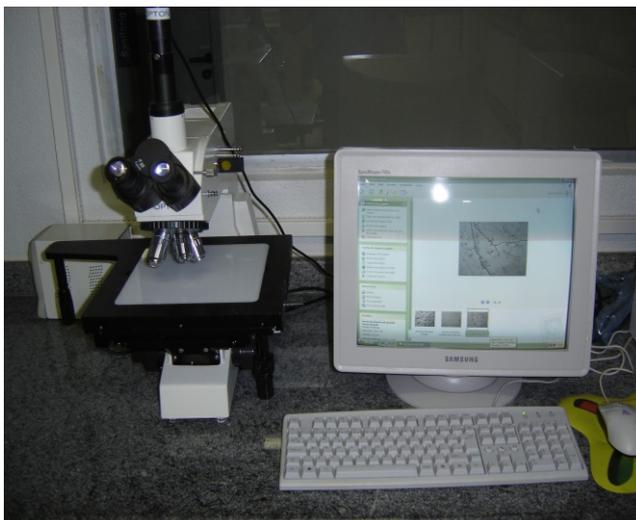


Figura 12 – Microscópio óptico Opton do LEM-ITP/UNIT.

3.3.2.1 Microdureza

Para a caracterização da microdureza e da dureza das amostras das ligas quasicristalinas e cristalinas AlCuFe foram utilizadas amostras das ligas embutidas em um cilindro de resina, utilizado como suporte, havendo a preocupação que a resina não revestisse por completo a parte inferior da amostra a fim de que a deformação da resina não interferisse nos resultados dos ensaios.

Foram realizados ensaios Vickers, com um diamante piramidal de base quadrada utilizado como penetrador, com cargas de 10g, 25g, 50g, 100g e 200g, no microdurômetro de marca Shimadzu, modelo HMV-2 instalado no LEM-ITP/UNIT.



Figura 13 – Microdurômetro Shimadzu HMV-2 do LEM-ITP/UNIT.

A dureza Vickers foi calculada a partir da força de teste e da área de superfície penetrada obtida a partir dos comprimentos das diagonais do quadrilátero formado. A fórmula de cálculo utilizada foi:

$$HV = 189,10 \times P/L^2 \quad \text{Eq. 24}$$

onde:

HV : dureza Vickers

P : força de teste (mN)

L : valor médio do comprimento das diagonais obtidas (μm), ou seja, $L=(L_1+L_2)/2$

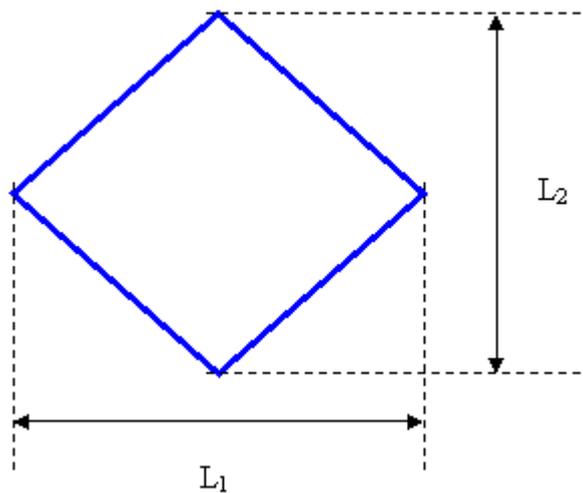


Figura 14 – Quadrilátero obtido na superfície da amostra após a penetração do indentador de base piramidal.

3.3.2.2 Módulo de Elasticidade

O Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe foi medido utilizando um ultramicrodurômetro da marca Shimadzu, modelo DUH-W201S, instalado no LEM-ITP/UNIT.

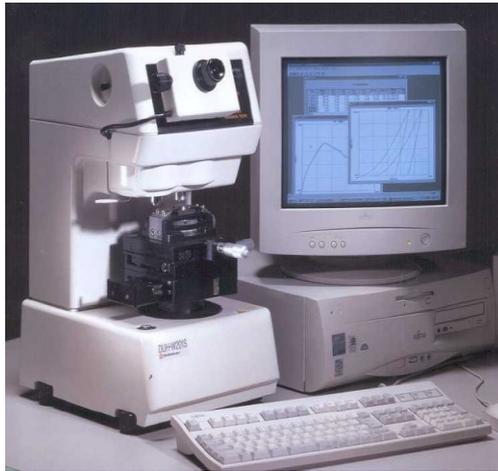


Figura 15 – Ultramicrodurômetro Shimadzu DUH-W201S do LEM-ITP/UNIT.

No ensaio com o ultramicrodurômetro, foram utilizadas amostras embutidas em um cilindro de resina, utilizado como suporte, havendo a preocupação que a resina não revestisse por completo a parte inferior da amostra a fim de que a deformação da resina não interferisse os resultados dos ensaios. O módulo de elasticidade da liga quasicristalina e cristalina AlCuFe é calculado após um teste de carregamento e descarregamento, representado na Figura 16, no qual uma determinada força é aplicada na amostra durante um intervalo de tempo, sendo retirada após esse tempo. Esse teste permite calcular a deformação elástica e plástica da amostra, como pode ser observado na Figura 17.

Nos ensaios para a obtenção do módulo de elasticidade foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Força de teste = 100 mN;
- Velocidade de carregamento = 13,238978 mN/s
- Tempo de manutenção do carregamento = 5s
- Penetrador = Vickers (piramidal)
- Lente objetiva = 50
- Cargas = 10g, 25g e 50g

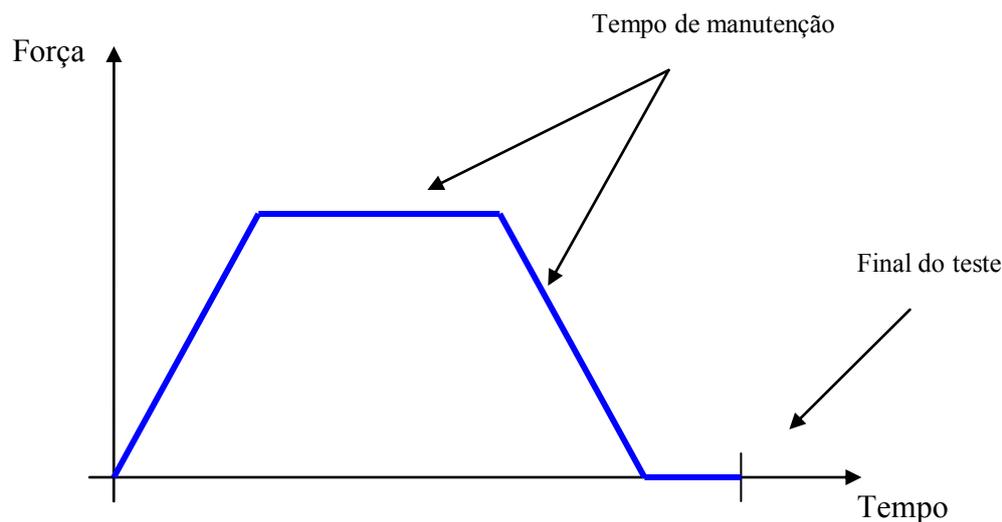


Figura 16 – Força x Tempo no teste de carga-descarga.

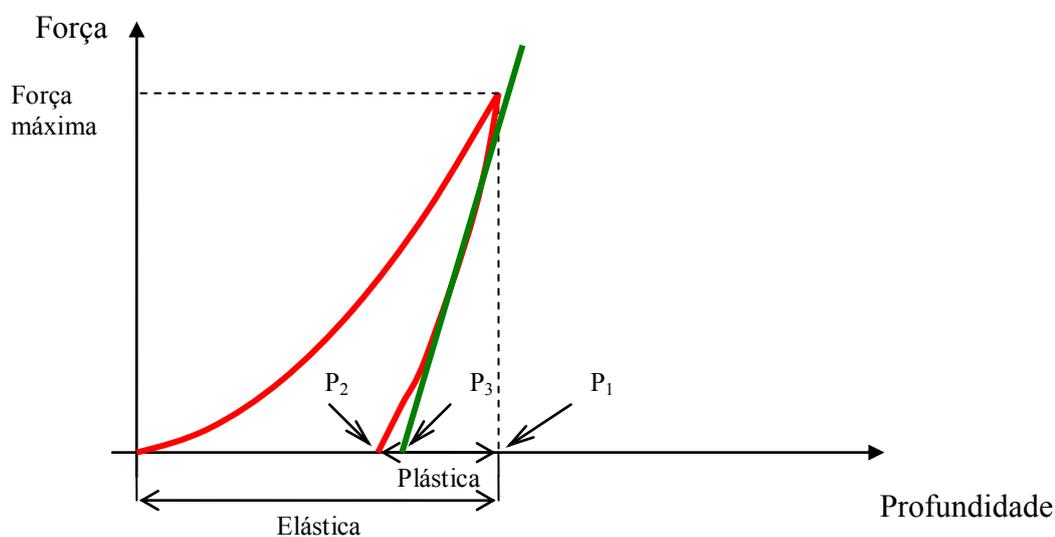


Figura 17 – Exemplo de resultado do teste de carga-descarga.

3.3.3 Caracterização da Resistência à Corrosão

No estudo de caracterização da resistência à corrosão da liga quasicristalina AlCuFe, amostras de quasicristal e de cristal de AlCuFe foram expostas diretamente a uma solução sintética que simulava as condições mais graves da água produzida do campo de exploração e produção da Bacia Sergipe-Alagoas. Utilizando essa água produzida sintética como eletrólito, foram realizados ensaios de corrosão em laboratório.

O registro fotográfico das amostras e eletrodos fabricados para os ensaios de corrosão foi realizado com uma máquina fotográfica digital Sony, modelo Cybershot 5.1 megapixels e com o microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT.

3.3.3.1 Caracterização da Água Produzida

A caracterização da água produzida dos poços selecionados, a saber, CP 0453, CP 0635, CP 0647 e CP 0763, foi realizada nos laboratórios de análise de água da Petrobras instalados nas bases de Carmópolis e de Aracaju, Sergipe, Brasil. Todos os ensaios seguiram a metodologia da norma API RP 45 – *Recommended Practice for Analysis of Oilfield Water*, a norma Petrobras N-1467 – Determinação de dióxido de carbono livre em água e Eaton *et al.* (2005).



Figura 18 – Amostras de água produzida analisadas no laboratório de análise de água de Carmópolis.

Para a caracterização da água produzida coletada dos poços de produção de petróleo utilizados como referência nos ensaios de corrosão em laboratório foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Um analisador de pH portátil, marca Ultrabasic, modelo UP-10, da Denver Instruments;
- Um analisador de pH de bancada, marca Metrohm, modelo 827 pH lab;

- Um analisador de alcalinidade, marca Metrohm, modelo 775 Dosimat;
- Um analisador de salinidade total, marca Hirschmann;
- Um analisador de cloretos, marca Brand, modelo Dispensette;
- Uma bureta digital, marca Brand, modelo Easy Calibration;
- Um agitador magnético, marca Ika Works, modelo Ceramag Midi;
- Um sistema de filtração a vácuo, marca Milipore, com bomba de vácuo marca Buchi e balança analítica de quatro casas decimais marca Metler-Toledo, para determinação do teor de sólidos suspensos;

Tabela 5 – Sumário de constituintes e método analítico adotados na análise da água produzida.

Constituinte	Método Adotado
Dióxido de carbono	Titrimétrico e potenciométrico
pH	Medidor de pH convencional
Sulfeto	Iodométrico
Sulfato	Cromatografia
Bicarbonato	Indicador
NaCl	Cromatografia
Oxigênio	Titrimétrico e medidor de O ₂ dissolvido
Alcalinidade	Indicador
TSS	Procedimento específico

A presença do gás carbônico na água influencia na alcalinidade e na tendência à incrustação e da corrosão (API RP 45, 1998; EATON *et al.*, 2005). Para a determinação do teor de gás carbônico livre, dois métodos são bastante utilizados: o método titrimétrico e o potenciométrico.

O método titrimétrico é recomendado pela norma API RP 45 (1998) para a determinação do teor de gás carbônico, que consiste na reação do gás carbônico livre com hidróxido de sódio para formar bicarbonato de sódio. Através do indicador de fenolftaleína, que desenvolve uma coloração rósea característica quando o pH atinge o valor de 8,3, o final da reação pode ser identificado visualmente. Deve-se observar a limitação quanto à aplicação do método no que se refere ao teor de ferro total na amostra que não pode ultrapassar o valor de 1 mg.L⁻¹ (API RP 45, 1998; EATON *et al.*, 2005; PETROBRAS N-1467, 2005). O método titrimétrico é o método utilizado atualmente nos laboratórios de análise de água da Petrobras

instalados nas bases de Carmópolis e de Aracaju e, portanto, este foi o método utilizado neste trabalho. Todavia, o valor obtido do teor de gás carbônico livre foi comprometido pela presença do teor de ferro total que foi superior ao limite recomendado.

Santos *et al.* (2006), em estudo comparando os métodos potenciométrico e o método titrimétrico, por indicação visual com fenolftaleína, concluiu que o ensaio mais adequado para água produzida em campo terrestre de petróleo é realmente o de indicação visual com fenolftaleína, por causa das dificuldades de preservação da amostra. No entanto, a norma PETROBRAS N-1467 (2005) recomenda, além do método de titulação com o indicador visual de fenolftaleína, a utilização também do método de titulação potenciométrico. Neste método, o gás carbônico livre reage com carbonato ou hidróxido de sódio para formar bicarbonato de sódio. O final da reação é indicado, potenciometricamente, pela inflexão da curva num pH igual a 8,3.



Figura 19 – Medidor de pH e agitador magnético do laboratório de análise de água de Carmópolis.

A determinação exata de pequenas porções de sulfeto é difícil, não tendo sido publicado, até o momento, nenhum método inteiramente aplicável a todos os tipos de água. O sulfeto é encontrado em águas subterrâneas e ocorre freqüentemente em águas residuárias, e é oriundo de despejos industriais, da decomposição de matéria orgânica ou da redução de sulfatos. Mesmo em concentrações muito baixas já causa odores na água e no ar. É muito tóxico, ataca metais diretamente, além de corroer tubulações porque é oxidado a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações (CHERNICHARO *et al.*, 2006).

O gás sulfídrico e outros sulfetos estão presentes em algumas águas produzidas e se formam onde compostos sulfurosos se decompueram sob condições anaeróbicas. A

dificuldade desta determinação se deve ao fato dos sulfetos oxidarem-se para formar enxofre quando na presença de ar (ou oxigênio).

No método iodométrico, que foi utilizado neste trabalho, o sulfeto é oxidado quantitativamente pelo iodo a enxofre elementar. O excesso de iodo é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato usando um indicador de fim de reação. Este método pode indicar uma quantidade a mais de sulfeto se outros materiais oxidáveis por iodo estiverem presentes na água (API RP 45, 1998; EATON *et al.*, 2005).



Figura 20 – Bureta digital do laboratório de análise de água de Carmópolis.

A alcalinidade pode ser definida como uma medida da capacidade dos componentes de uma amostra de reagirem com íons hidrogênio oriundos de um ácido adicionado (API RP 45, 1998). A alcalinidade de águas produzidas em campos de petróleo é causada pela presença de diferentes íons, mas geralmente é atribuída à presença de íons bicarbonato (HCO_3^{-1}), carbonato (CO_3^{-2}) e hidroxila (OH^{-1}). É possível determinar a alcalinidade pelo método eletrométrico, onde um eletrotitulado ou medidor de pH é usado para determinar a quantidade de ácido necessária para se atingir um pH igual a 8,1 e 4,5. Estes valores de pH aproximam os pontos onde os íons hidroxila e bicarbonato são neutralizados, respectivamente (API RP 45, 1998; EATON *et al.*, 2005).

O peso total de componentes minerais dissolvidos na água por unidade de volume ou de peso da amostra de água é denominado como o Total de Sólidos Suspensos (TSS). Estes

sólidos podem afetar de várias maneiras a qualidade da água e, conseqüentemente, o desempenho de equipamentos de exploração e transporte de petróleo. Em relação a processos corrosivos, os sólidos em suspensão podem atuar como agente abrasivo (BARGMANN *et al.*, 2007). A técnica é relativamente demorada e como todas as técnicas de sólidos, a cápsula não deve ser tocada de maneira alguma. Uma porção homogênea de amostra de volume adequado é transferida quantitativamente para uma cápsula de evaporação tarada, evaporada em banho-maria e seca em estufa à temperatura de 103 a 105 °C. O aumento de peso em relação ao peso da cápsula vazia corresponde a sólidos totais. O aumento no peso do filtro representa o total de sólidos suspensos.

$$\text{Sólidos Totais (mg/l)} = \frac{(P_1 - P) \times 10^6}{V_{\text{amostra(ml)}}} \quad \text{Eq. 28}$$

Onde:

P = Peso, em gramas, da cápsula vazia

P₁ = Peso, em gramas, da cápsula com resíduo.



Figura 21 – Vidraria e filtro de membrana utilizados para a obtenção do TSS das amostras de água produzida.

3.3.3.2 Ensaaios de Corrosão em Laboratório

Os ensaios de corrosão em laboratório objetivaram estudar o comportamento à corrosão da liga quasicristalina AlCuFe em um fluido que simulou a água produzida dos poços do campo de produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil. Os ensaios em laboratório consistiram em ensaios de imersão e eletroquímicos.

Os ensaios foram realizados em dois tipos de amostras:

Amostra 1: Cristal de AlCuFe

Amostra 2: Quasicristal de AlCuFe

3.3.3.2.1 Ensaaios de Acompanhamento do Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Os ensaios de acompanhamento do potencial de circuito aberto tiveram por objetivo a obtenção da variação do potencial de corrosão da liga quasicristalina e cristalina AlCuFe. Foram realizados em pares de amostras cristalinas e quasicristalinas imersos em um eletrólito de água produzida sintética em laboratório.

Foram confeccionados eletrodos das amostras quasicristalinas e cristalinas através do embutimento das amostras das ligas em resina e verificação da manutenção do contato elétrico com um fio de cobre através do uso do multímetro modelo UT30B da CE. Antes da realização dos ensaios, as amostras sofreram lixamento de modo a se utilizar amostras sem incrustações. Foram utilizadas lixas abrasivas de granulometria de 220 μ m e 1500 μ m e direções de lixamento diferentes do lixamento anterior e, posteriormente, foram limpas utilizando-se álcool isopropílico a 99,5% e o ultrassom Spencer do LEM-ITP, ver Figura 22, com tempo de residência de 30 minutos. A eficácia da limpeza foi verificada no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT.



Figura 22 – Ultrassom SPENCER para limpeza das amostras e dos eletrodos.

Com o objetivo de simular o escoamento característico da água produzida nas linhas de produção do campo de exploração, foram realizados ensaios de rotação no JAR-TEST do LEM-ITP/UNIT, modificado para este objetivo, e operando com a rotação de 90rpm. Todos os eletrodos foram confeccionados de modo a terem a parte exposta da amostra em direção paralela ao fundo do béquer a fim de simular um escoamento do eletrólito.

A caracterização do processo corrosivo do ensaio de acompanhamento do potencial de circuito aberto foi realizado através do registro diário do potencial de circuito aberto dos eletrodos das ligas quasicristalinas e cristalinas AlCuFe, durante o intervalo de 45 dias, através do multímetro.



Figura 23 – JAR-TEST modificado utilizado no ensaio de variação do potencial de circuito aberto do LEM-ITP/UNIT.

No entanto, devido à instabilidade dos eletrodos no JAR-TEST, ver Figura 23, quando em altas rotações, optou-se em limitar a rotação no valor de 90rpm de modo a não permitir danos à estrutura do eletrodo e a descontinuidade inesperada dos ensaios. Foram utilizados quatro béqueres contendo 200ml de eletrólito para imersão de dois eletrodos de quasicristal e de dois eletrodos de cristal AlCuFe em uma solução que representou uma condição bastante corrosiva da água produzida.

Quando do processo de corte das ligas cristalinas e quasicristalinas AlCuFe para a confecção dos eletrodos, as amostras obtidas do Laboratório de Materiais da UFPB apresentaram-se extremamente frágeis de modo que os cortes foram realizados na serra da cortadora metalográfica CM70 da Teclago com extremo cuidado a fim de não esfacelar as amostras. Todavia, não foi possível realizar cortes de modo a se obter geometrias bem definidas para o dimensionamento das áreas expostas dos eletrodos através dos métodos tradicionais de medição.

3.3.3.2 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Energia e Materiais (LEM), no Instituto de Tecnologia de Processo (ITP) de Aracaju, Sergipe, utilizando-se do potenciostato da GAMRY Instruments, modelo G300.

Foi realizado o ensaio de Potencial de Circuito Aberto, utilizando-se a norma ASTM G5(2004) como referência, com o objetivo de medir o potencial de corrosão. Para tal, utilizou-se de uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de platina como referência. Esses ensaios foram realizados em todas as amostras, as mesmas amostras que, posteriormente, foram utilizadas para os ensaios de resistência de polarização linear e potenciodinâmicos.

Para os ensaios eletroquímicos de corrosão em laboratório foram utilizados:

- ✓ Um potenciostato marca Gamry, modelo G300;
- ✓ Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, constituída de um corpo de borossilicato, com capacidade de 200 mL e uma tampa confeccionada em teflon, montada numa capela com exaustão.
- ✓ Um eletrodo de trabalho construído com uma liga quasicristalina AlCuFe;

- ✓ Um eletrodo de referência na forma espiral e um contraeletrodo de placa 2 cm x 2 cm, ambos de platina.
- ✓ Amostras de água produzida sintética em laboratório, utilizada como eletrólito.

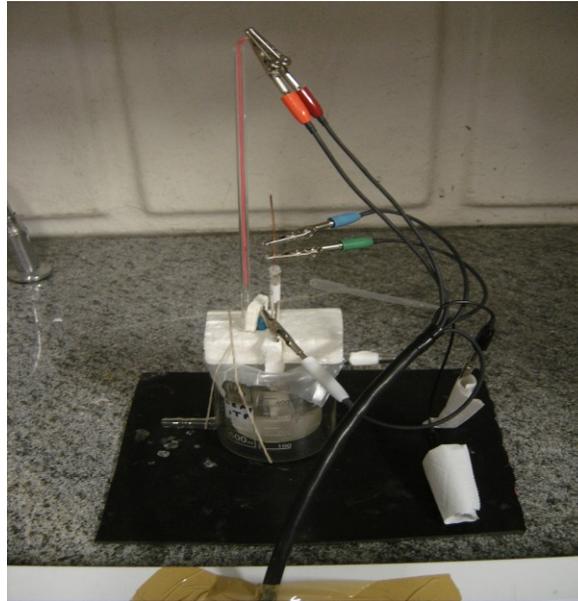


Figura 24 – Célula eletroquímica utilizada com o potenciostato da Gamry nos ensaios eletroquímicos.

Os eletrodos das amostras da liga quasicristalina AlCuFe foram confeccionados através do embutimento das amostras em resina e com a preocupação da manutenção do contato elétrico com um fio de cobre. Posteriormente, através da utilização do aplicativo *Image Tool for Windows v.2.0* da UTHSCSA foi medida a área da superfície exposta do eletrodo. Medições foram realizadas antes e após os ensaios para cada eletrodo devido à variação das superfícies dos eletrodos provocada pelos lixamentos entre os ensaios realizados.



Figura 25 – Cálculo de área através do Image Tool®.

Antes da realização dos ensaios, as amostras sofreram lixamento de modo a se utilizar de amostras sem incrustações. Foram utilizadas lixas abrasivas de granulometria de 220 μm e 1200 μm e direções de lixamento diferente do lixamento anterior. Após o lixamento, as amostras foram limpas utilizando-se álcool isopropílico a 99,5% e pela residência das amostras no ultrassom Spencer do LEM-ITP durante o tempo mínimo de 30 minutos. Com o objetivo de confirmar a eficácia da limpeza, a amostra era submetida à análise no microscópio eletrônico de varredura do LEM-ITP/UNIT.

Foram realizados os ensaios de Resistência de Polarização Linear e corrosimetria, utilizando-se a norma ASTM G59 como referência, com o objetivo de medir a velocidade de corrosão. Para tal, realizou-se a varredura de potencial em torno do potencial de circuito aberto.

Foram adotados os seguintes parâmetros nos ensaios eletroquímicos:

Potencial de Circuito Aberto:

- ✓ Tempo de aquisição: 3.300s (55min)

Resistência de Polarização Linear:

- ✓ Potencial Inicial: - 0,02V vs Epca
- ✓ Potencial Final: 0,02V vs Epca
- ✓ Taxa de varredura: 0,2 mV/s
- ✓ Área média utilizada dos eletrodos de quasicristal: 0,78 cm²
- ✓ Densidade da amostra: 5,4 g/cm³

Também foi realizado o ensaio Potenciodinâmico com o objetivo de se obter as curvas de polarização anódica e catódica, além dos declives de Tafel β_a e β_c . Foi realizado na amostra após o ensaio de resistência de polarização linear. O eletrólito constituiu-se apenas pelas variáveis mais importantes da análise do ensaio de resistência de polarização linear.

3.3.3.4 Planejamento Experimental

No caso do ensaio de imersão para obtenção da taxa de corrosão, o eletrólito utilizado foi obtido através da adoção dos compostos e das concentrações mais agressivas da água produzida, tendo como referência os compostos identificados e os valores obtidos dos ensaios

da análise da água produzida do campo de produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil, ver Tabela 10. Portanto, foram utilizados os seguintes parâmetros:

$$\text{pH} = 7,7$$

$$T_{\text{amb}} = 24^{\circ}\text{C}$$

$$[\text{NaCl}] = 22.800\text{ppm}$$

$$[\text{NaHCO}_3] = 1200\text{ppm}$$

$$[\text{Na}_2\text{S}] = 30\text{ppm}$$

$$[\text{MgSO}_4] = 80\text{ppm}$$

Devido à fugacidade do sulfeto, a cada 24h, o eletrólito era substituído por uma nova solução com a mesma composição original do início do ensaio de maneira a permitir a contribuição constante do sulfeto na taxa de corrosão, recomendado pelo ASTM G31(2004).

O fenômeno de produção de um filme protetor, devido à passivação, é observado em muitos materiais resistentes à corrosão e previsto na liga quasicristalina AlCuFe, como mencionado no capítulo anterior. Ademais, testes de curta duração podem indicar erroneamente altas taxas de corrosão. Conseqüentemente, recomenda-se a adoção de ensaios longos de forma a permitir a observação da geração da camada passivadora ASTM G31(2004). Com o objetivo de permitir uma melhor caracterização e pela falta de taxas de corrosão que pudessem facilitar a estimativa do tempo necessário, o ensaio de imersão foi realizado com a duração mínima de 45 dias ininterruptos.

Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados adotando-se no planejamento experimental as seguintes variáveis independentes:

- ✓ NaHCO_3 (para o fornecimento de CO_2),
- ✓ Na_2S (para o fornecimento de H_2S),
- ✓ MgSO_4 (para o fornecimento de sulfato).

Em todos os ensaios potenciodinâmicos, o pH foi mantido no valor de 7,7 para facilitar a formação de H_2S . A temperatura ambiente foi mantida em 24°C e para se verificar a contribuição dos efeitos do cloro, foi utilizado 22.800ppm de NaCl na obtenção do eletrólito dos ensaios.

Foram utilizadas as seguintes variáveis dependentes:

- ✓ Coeficientes de Tafel,
- ✓ Resistência à polarização, e
- ✓ Taxa de corrosão.

Tabela 6 – Valores das variáveis independentes do Planejamento experimental 2^3 com ponto central.

	Variáveis Experimentais	Composto	Unidade	Mínimo	Médio	Máximo
X2	Sulfeto	Na ₂ S	mg/L	10	20	30
X3	Sulfato	MgSO ₄	mg/L	5	42,5	80
X4	Bicarbonato	NaHCO ₃	mg/L	160	690	1.220

Foi adotado o planejamento com valor central e valores de nível mínimo e máximo, a depender dos quatro poços selecionados CP453, CP635, CP647 e CP763, conforme a Tabela 6. Adotou-se o planejamento experimental 2^3 com ponto central e a ordem aleatória da Tabela 7.

Tabela 7 – Tabela dos ensaios do Planejamento experimental 2^3 com ponto central.

Ensaio	[S ⁻²]	[SO ₄ ⁻²]	[HCO ₃ ⁻¹]	Ordem
1	10	5	160	3
2	30	5	160	10
3	10	80	160	5
4	30	80	160	9
5	10	5	1220	1
6	30	5	1220	2
7	10	80	1220	8
8	30	80	1220	11
9	20	42,50	690	7
10	20	42,50	690	4
11	20	42,50	690	6

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DOS ENSAIOS

Neste capítulo são apresentados e comentados os resultados da caracterização mecânica e física da liga quasicristalina AlCuFe, das análises realizadas da água produzida pelos poços selecionados do campo de produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, utilizadas como parâmetros para o estudo da corrosão, e os resultados dos ensaios de corrosão realizados em laboratório.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA LIGA

4.1.1 Difração de Raios X e MEV

A fabricação e caracterização físico-química das amostras de cristal e quasicristal foram realizadas pelo Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB. Foi visto que a síntese dos quasicristais e os métodos para processá-los têm influência direta sobre as suas características estruturais. Um quasicristal pode ser dito estável se sua formação, a partir do estado líquido, segue, por um lado, um caminho reversível de solidificação e se, por outro lado, suas propriedades não evoluem com o tempo (JANOT, DUBOIS, 1998).

As curvas dos difratogramas apresentadas na Figura 26 mostram a evolução de fases dos pós moídos, à temperatura ambiente, nos tempos de 0,5h, 2h, 5h e 10h. No caso das curvas de DRX da Figura 29, não foi detectada nenhuma alteração significativa de fases nos pós moídos até 10h, ou seja, pós moídos até 10h não sofreram nenhum tipo de desestabilização. O resultado evidenciou o controle da contaminação que representa um papel fundamental na estabilidade dos materiais quasicristalinos, onde uma pequena quantidade de impureza, quando penetra na rede quasicristalina, pode conduzir a uma mudança de estrutura (CAVALCANTE, 2007).

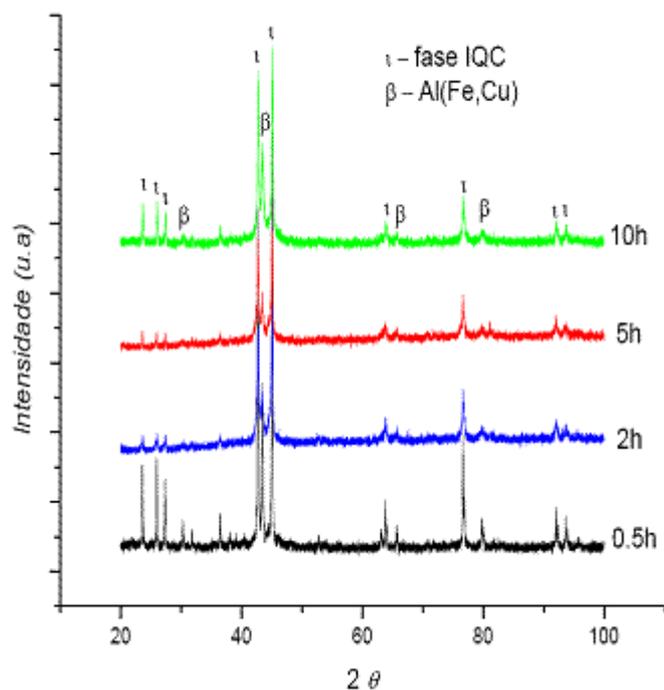


Figura 26 – Difractometria do efeito do tempo de moagem (CAVALCANTE, 2007).

A oxidação de filmes finos de quasicristal causam a transformação do material, enquanto que filmes mais espessos, sob as mesmas condições, mantêm suas características estruturais inalteradas (WEHNER *et al.*, 2000). Por dedução, imagina-se que a cinética de oxidação depende da área de contato do material com o oxigênio. Desse modo, é razoável inferir que a oxidação depende do tamanho das partículas, sendo mais intensa em partículas menores. As reações de oxidação dos metais, de uma maneira geral, são aceleradas em altas temperaturas devido a um aumento na difusão do oxigênio. No caso dos quasicristais, foi observado que esse comportamento era similar. Levando-se em consideração os conceitos anteriormente citados, a oxidação é acelerada em altas temperaturas, dependendo da atmosfera e da granulometria do pó (CAVALCANTE, 2007).

A liga quasicristalina de composição AlCuFe e estrutura icosaedral obtida em forno à indução, foi submetida a cominuição, por moagem mecânica, a 240rpm, ambas sob atmosfera de argônio, durante 0,5h; 2,0h; 5,0h; 10,0h e 20,0h. Os pós obtidos, em cada moagem, foram analisados quanto a sua estabilidade microestrutural através de Difração de Raios X, com e sem aquecimento, e Microscopia Eletrônica de Varredura (CAVALCANTE, 2007).

Os pós moídos por 5h apresentam partículas irregulares de tamanho médios da ordem de 18 μm , Figura 27. O pó apresentou fratura frágil, comprovando a fragilidade do material.

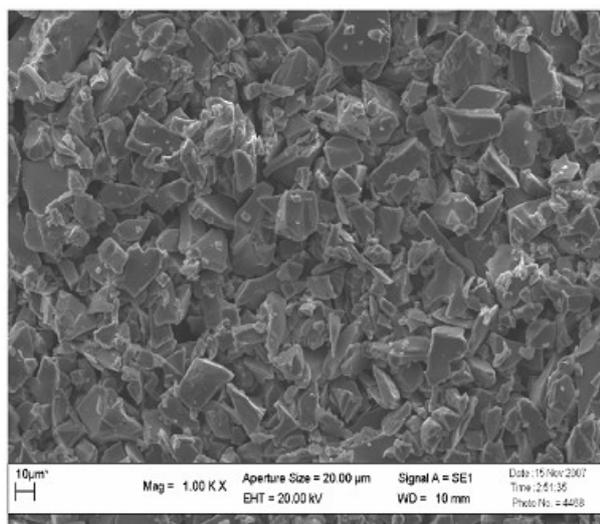


Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura do pó moído por 30min tratados a 298K, 773K e 973K (CAVALCANTE, 2007).

Quando o pó quasicristalino é moído por 10h, Figura 28, as intensidades da fase quasicristalina (IQC) começam a diminuir, aproximadamente, na mesma razão que a intensidade do pico da fase cristalina β aumenta.

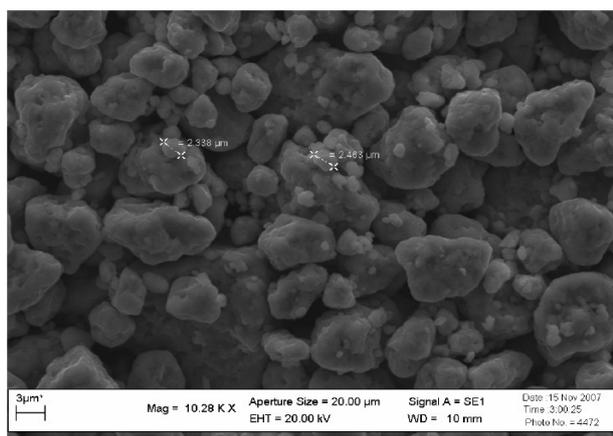


Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura do pó moído por 10 h tratados a 298K, 773K e 973K (CAVALCANTE, 2007).

No caso do pó moído por 20h, as partículas atingem tamanhos inferiores a aproximadamente 800nm, como mostrado na Figura 29. Observa-se igualmente nesta foto que as partículas do pó têm larga distribuição de tamanho e apresentam tendência à aglomeração.

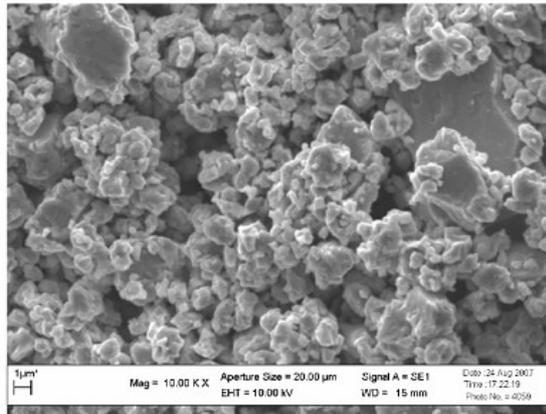


Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura do pó moído por 20 h tratados a 298K, 773K e 973K (CAVALCANTE, 2007).

Neste caso, a transformação da fase quasicristalina (IQC) em fase β é logo evidenciada, à temperatura ambiente, imediatamente após a moagem. Na Figura 30 observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, a fase IQC vai se decompondo, e a 973K se torna praticamente inexistente. Estes resultados sugerem que a transformação da fase quasicristalina para uma fase β é um fenômeno regido pelo aumento área específica da superfície, que conduz a uma maior razão de oxidação ou maior introdução de defeitos durante a moagem. Existe um tamanho crítico de partícula, na qual a camada superficial de óxido começa a desempenhar um papel muito importante na desestabilidade do quasicristal. Neste caso, a desestabilidade do quasicristal ocorre mesmo à temperatura ambiente, como se pode observar nos pós moídos por 20h (CAVALCANTE, 2007).

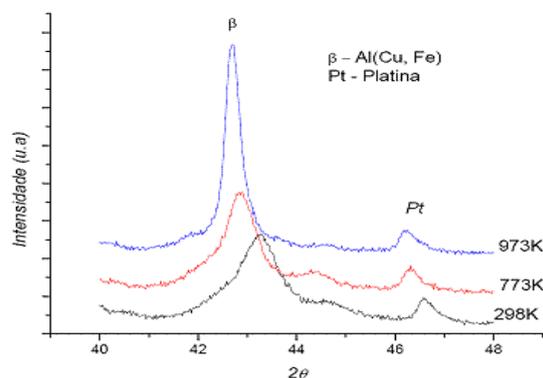


Figura 30 – Difratometria de raios X do pó moído por 20 h tratados a 298K, 773K e 973K (CAVALCANTE, 2007).

A platina é o material da placa de aquecimento, a qual, ao mesmo tempo, funciona como porta amostra da câmara de aquecimento do difratômetro.

4.1.2 Caracterização das Propriedades Mecânicas

A seguir são apresentados os resultados da caracterização de algumas propriedades mecânicas da liga quasicristalina e cristalina AlCuFe.

4.1.2.1 Módulo de Elasticidade

As Tabelas de 1.A a 6.A, além das Figuras de 1.A a 12.A, do anexo 1 apresentam os resultados dos ensaios do módulo de elasticidade da liga quasicristalina e cristalina AlCuFe realizadas com cargas de 10g, 25g e 50g.

De acordo com os resultados obtidos dos ensaios para a obtenção dos módulos de elasticidade da liga quasicristalina e cristalina AlCuFe, mostrados na Tabela 8 e na Figura 31, pode-se observar que a liga com maior módulo de elasticidade foi a liga quasicristalina AlCuFe. Os valores obtidos foram superiores aos valores das amostras de cristais submetidas às mesmas cargas. Ainda, independentemente das cargas utilizadas, o módulo de elasticidade obtido foi bem superior ao que foi obtido em outras ligas quasicristalinas AlCuFe de composição de elementos diferentes (PRINCIPI *et al.*, 2005; JENKS & THIEL, 1998).

Tabela 8 – Resultados dos cálculos do módulo de elasticidade.

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)
Quasicristal (carga de 10g)	148
Quasicristal (carga de 25g)	133
Quasicristal (carga de 50g)	118
Cristal (carga de 10g)	92,1
Cristal (carga de 25g)	56,8
Cristal (carga de 50g)	40,5
AlCuFe (composição diferente) (JENKS & THIEL, 1998)	61,3
AlPdMn (JENKS & THIEL, 1998)	199

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da resistência de um corpo elástico à deflexão ou deformação por uma força aplicada. Em geral, os quasicristais possuem alta fragilidade e baixa deformação à temperatura ambiente (DUBOIS, 2000; ISAEV *et al.*, 2007), apesar de normalmente serem constituídos de elementos de liga de alta elasticidade. Portanto, a expectativa era que fossem

obtidos módulos de elasticidade das amostras de quasicristais inferiores aos dos correspondentes cristais.

O processo de fabricação dos quasicristais, conduzido pela Universidade Federal da Paraíba (CAVALCANTI, 2007), o qual contemplou a obtenção de estruturas mais finas seguidas por um tratamento térmico específico destinado a manter a fase quasicristalina e diminuir os defeitos da estrutura, teve também como consequência a obtenção de uma liga quasicristalina com uma elasticidade superior ao seu análogo cristalino. Como nos metais, estruturas de grãos pequenos e com poucos defeitos influenciam positivamente na elasticidade da liga, credita-se ao processo de fabricação específico das amostras quasicristalinas a obtenção de um módulo de elasticidade atípico.

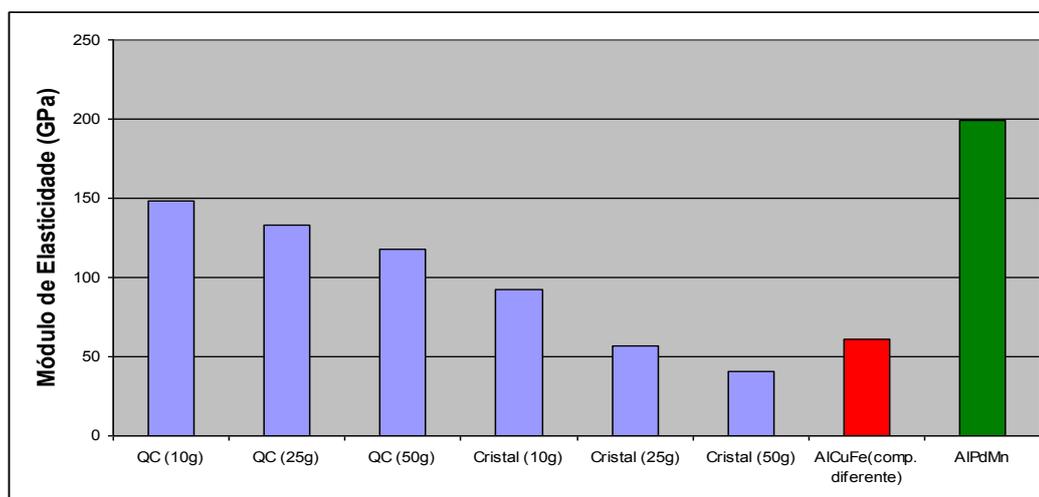


Figura 31 – Comparação entre os resultados obtidos nos ensaios de módulo de elasticidade dos quasicristais e cristais AlCuFe. A figura também contempla os módulos de elasticidade de outras ligas (AlCuFe de composição diferente e o AlPdMn).

4.1.2.2 Microdureza

As Tabelas de 1.B a 6.B do anexo 2 apresentam os resultados obtidos das medições de dureza Vickers das amostras das ligas quasicristalina e cristalina AlCuFe obtidos com cargas de 10g, 25g, 50g, 100g e 200g. Os resultados obtidos para a liga quasicristalina com as cargas de 100g e 200g foram desconsiderados, pois houve o aparecimento de trinca quando da penetração ou falta de penetração total do penetrador de base piramidal. Assim como, os resultados obtidos para a liga cristalina com as cargas de 50g, 100g e 200g.

A Figura 32 apresenta as marcas da indentações dos ensaios de microdureza com as cargas de 10g, 25 e 50g na liga quasicristalina, que serviram de referência para a obtenção da microdureza da liga.

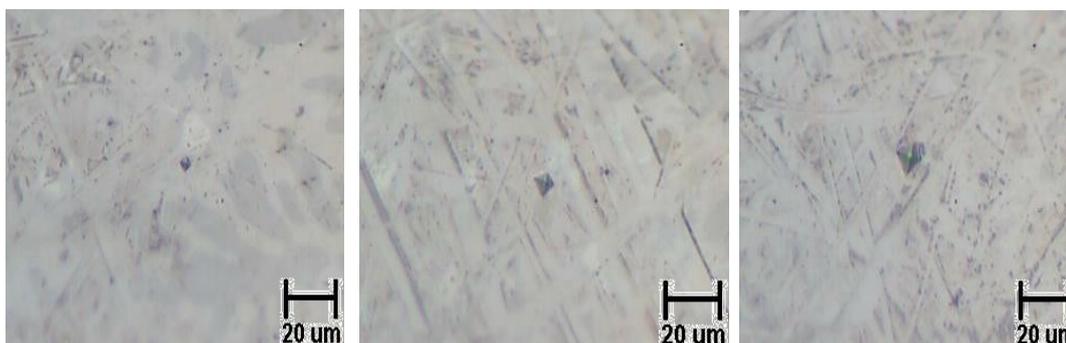


Figura 32 – Superfície de amostra de quasicristal AlCuFe submetida a cargas de 10g, 25g e 50g, respectivamente, nos ensaios de microdureza.

A Figura 33 apresenta as marcas de penetração obtidas no ensaios de microdureza com as cargas de 100g e 200g na liga quasicristalina onde podem ser vistas as trincas, as quais desclassificaram os testes realizados.

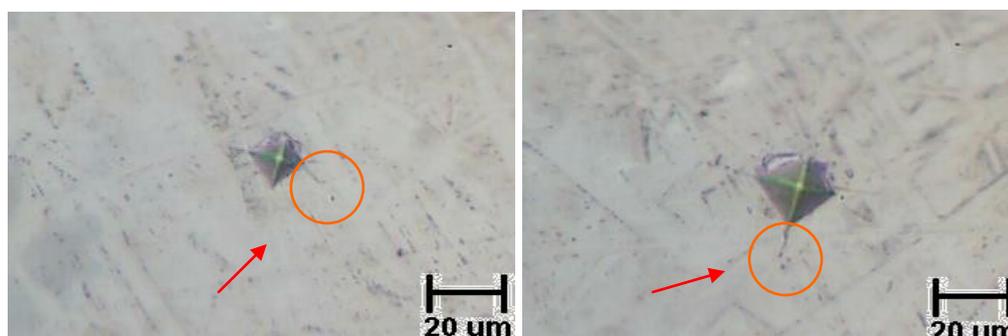


Figura 33 – Superfície de amostra de quasicristal AlCuFe submetida a cargas de 100g e 200g, respectivamente.

A Figura 34 apresenta as marcas da indentações dos ensaios de microdureza com as cargas de 10g, e 25g na liga cristalina, que serviram de referência para a obtenção da microdureza da liga.

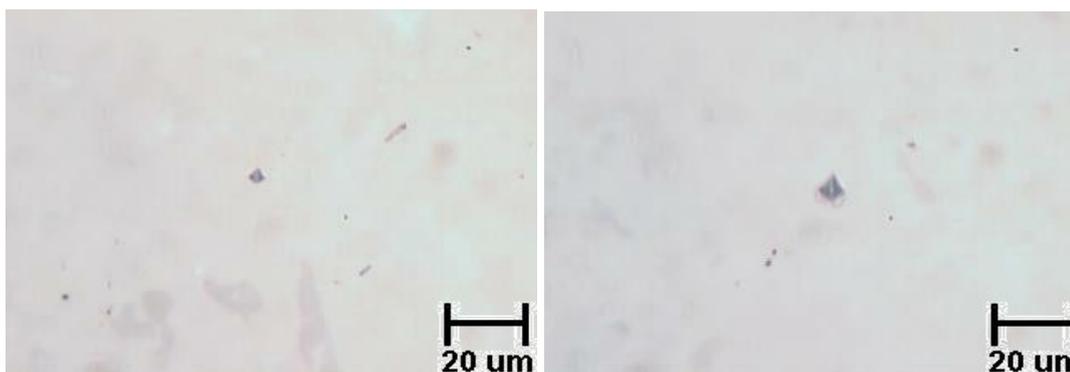


Figura 34 – Superfície de amostra de cristal AlCuFe submetida a cargas de 10g e 25g, respectivamente, nos ensaios de microdureza.

A Figura 35 apresenta as marcas de penetração obtidas nos ensaios de microdureza com as cargas de 50g, 100g e 200g na liga cristalina onde podem ser vistas as trincas e a falta de penetração total pela carga de 200g, os quais desclassificaram os testes realizados.

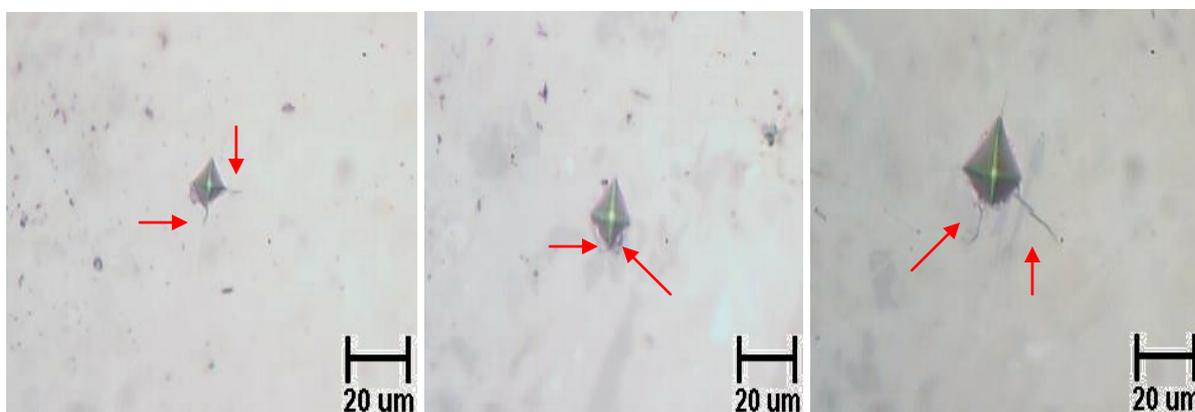


Figura 35 – Superfície de amostra de cristal AlCuFe submetida a cargas de 50g, 100g e 200g, respectivamente.

Os valores obtidos da microdureza Vickers da liga quasicristalina ficaram dentro da faixa esperada obtida dos valores apresentados por Jenks *et al.* (1998). No entanto, a microdureza da liga quasicristalina não evidenciou um aumento significativo em relação à sua análoga cristalina.

Tabela 9 – Resultados dos cálculos de microdureza.

Material	Microdureza (HV)
Quasicristal (carga de 10g)	796
Quasicristal (carga de 25g)	846
Quasicristal (carga de 50g)	811
Quasicristal (carga de 100g) (DESCCLASSIFICADO)	754
Quasicristal (carga de 200g) (DESCCLASSIFICADO)	734
Cristal (carga de 10g)	797
Cristal (carga de 25g)	780
Cristal (carga de 50g) (DESCCLASSIFICADO)	831
Cristal (carga de 100g) (DESCCLASSIFICADO)	761
Cristal (carga de 200g) (DESCCLASSIFICADO)	716

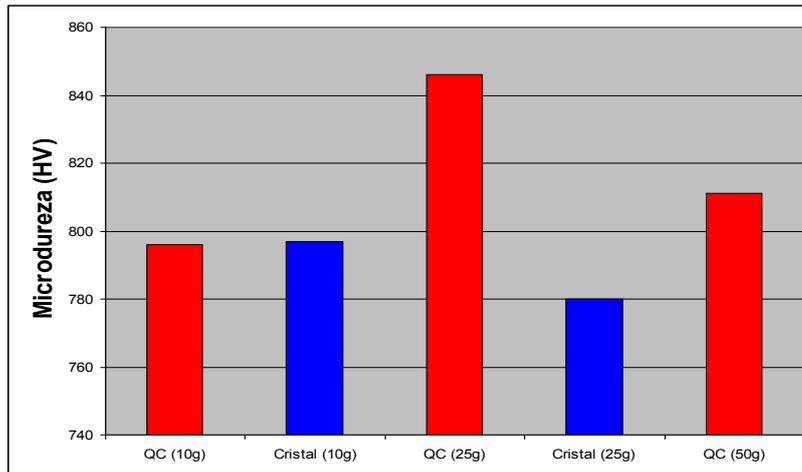


Figura 36 – Comparação da microdureza do quasicrsital e cristal AlCuFe.

4.1.3 Caracterização da Resistência à Corrosão

4.1.3.1 Caracterização da Água Produzida

Foram realizadas coletas periódicas de amostras da água produzida dos poços CP0453, CP0635, CP0647 e CP0763 para a caracterização de alguns parâmetros físico-químicos considerados importantes para o processo corrosivo. Alguns desses parâmetros (bicarbonato, sulfeto e sulfato) foram utilizados como referência nos ensaios de corrosão em laboratório.

Os resultados da caracterização dos poços de petróleo são apresentados na Tabela 10. Os valores apresentados são a média aritmética e o desvio padrão da amostragem obtida no período de junho a novembro de 2008. Todos os parâmetros foram avaliados através de cinco coletas de amostra para os poços CP0453, CP0647 e CP0763 e três coletas para o poço CP0635, devido à indisponibilidade deste último por motivos de descontinuidade operacional.

Tabela 10 – Resultados dos parâmetros levantados da água produzida.

PARÂMETROS	CP- 0453		CP- 0635		CP- 0647		CP- 0763	
	MÉDIA	Desvio Padrão	MÉDIA	Desvio Padrão	MÉDIA	Desvio Padrão	MÉDIA	Desvio Padrão
pH	7,34	2,76%	6,97	3,13%	7,7	6,96%	6,67	2,76%
Temperatura (°C)	38,7	7,46%	42,5	9,63%	132,5	4,61%	74,1	8,50%
Densidade	1,005	1,01%	1,01	1,12%	1	1,27%	1	1,07%
TSS (mg/l)	18,4	5,63%	201,6	6,89%	71,4	3,88%	198,5	9,12%
Cloretos (mg/l)	9.827,14	3,33%	13.809,76	4,17%	4.634,62	8,77%	3.481,85	4,56%
Salinidade (mg NaCl/l)	16.214,79	2,24%	22.786,10	3,40%	7.47,12	2,27%	5.745,05	4,42%
Dureza Total (mg/l)	1.291,45	17,89%	2.854,26	11,43%	566,95	11,90%	399,62	7,09%
Cálcio (mg/l)	371,80	9,57%	793,82	4,11%	156,6	2,53%	152,28	7,56%
Magnésio (mg/l)	88,52	7,89%	212,54	4,67%	42,87	8,90%	4,83	11,51%
Sulfeto (mg/l)	10,95	34,56%	16,84	17,43%	13,45	28,97%	29,92	6,06%
Bicarbonato (mg/l)	293,4	19,09%	1220,47	8,67%	282,16	8,90%	155,19	7,81%
Alcalinidade (mg/l)	240,49	73,98%	1000,38	45,29%	231,28	45,88%	127,2	33,17%
Sulfato (mg/l)	66,9	9,40%	< 5	8,91%	11	4,44%	79,3	6,15%

O poço CP0647 apresentou o maior pH, além do maior desvio padrão, no valor de 6,96%. As densidades obtidas foram bastante próximas de um poço para outro, além dos valores obtidos em cada poço, caracterizadas pelo pequeno desvio padrão, em torno de 1%. O teor de sólidos suspensos nos poços CP0635 e CP0763 apresentaram valores bem superiores aos dos outros dois poços. O TSS dos poços CP0635 e CP0763 podem ter sido influenciados por atividades em reservatório de poços vizinhos que ocorreram no mesmo período das coletas, visto que os valores apresentados contrastam com o histórico de tais poços. O parâmetro salinidade teve a menor dispersão relativa verificada nos poços CP0453 e CP0647. O teor de cloretos teve a maior dispersão relativa verificada no poço CP0453. Os parâmetros de salinidade e de cloretos apresentaram os maiores valores no poço CP0635. Assim como, para os parâmetros de dureza total e cálcio.

As médias dos parâmetros de magnésio e bicarbonato do CP0635 apresentaram os maiores valores, apesar dos desvios padrões relativamente melhores do que os dos demais poços. Outra vez, esses valores são creditados às intervenções em poços vizinhos intercomunicados. Os teores de sulfeto e de sulfato foram obtidos através de três levantamentos dos poços CP0453 e CP0647 e cinco dos outros dois, CP0635 e CP0763.

A alcalinidade apresentou uma grande dispersão, a qual teve a maior dispersão para o poço CP0435, no valor de 73,98%. A temperatura dos poços foi obtida através dos registros operacionais do período da coleta de informações no sistema de monitoração dos poços de Carmópolis.

4.1.3.2 Ensaios de Corrosão em Laboratório

Os ensaios de corrosão em laboratório objetivaram estudar o comportamento à corrosão da liga quasicristalina AlCuFe em um fluido que simulou a água produzida dos poços do campo de produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil. Os ensaios foram planejados e executados em laboratório e consistiram em ensaios de acompanhamento da variação do Potencial de Circuito Aberto (PCA) e eletroquímicos, tendo como variáveis independentes o sulfeto, sulfato e o bicarbonato.

A água produzida utilizada nos ensaios eletroquímicos foi sintetizada em laboratório com os parâmetros definidos, tendo como referência a caracterização dos poços selecionados. Na Tabela 11, encontram-se os valores adotados para a elaboração da água produzida sintética.

Tabela 11 – Parâmetros adotados para elaboração da água produzida sintetizada.

Parâmetro	Unidade	Valor		
T	°C	24		
pH	adimensional	7,7		
NaCl	mg/L	22.800		
Parâmetro	Unidade	Mínimo	Médio	Máximo
Na ₂ S	mg/L	10	20	30
MgSO ₄	mg/L	5	42,5	80
NaHCO ₃	mg/L	160	690	1.220

4.1.3.2.1 Ensaios de Acompanhamento do Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito aberto, ou potencial de corrosão, é um parâmetro que permite avaliar, para um determinado meio, quão nobre, ou mais resistente ao início da corrosão, é um material em relação a outro. É também uma medida qualitativa da energia necessária para iniciar o processo corrosivo do material.

A caracterização do processo corrosivo do ensaio para acompanhamento da variação do potencial de circuito aberto (PCA) foi realizado através do registro diário do PCA dos eletrodos das ligas quasicristalinas e cristalinas AlCuFe, durante intervalos superiores a 45 dias.

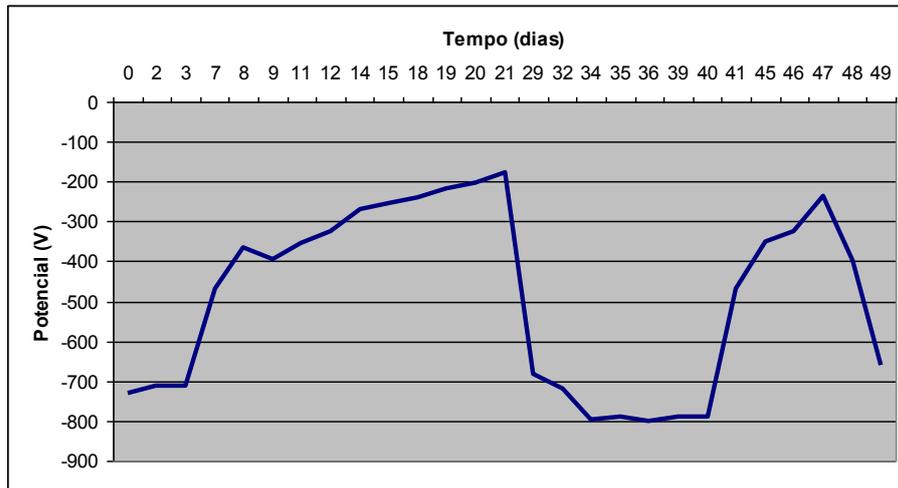


Figura 37 – Variação do PCA da amostra 1 do quasicristal AlCuFe ao longo do tempo.

Através da análise das Figuras 37 e 38, verifica-se que as amostras de quasicristal apresentaram comportamentos análogos para a mesma condição de ensaio, adotando-se os valores máximos das variáveis independentes e reposição diária do sulfeto. Durante determinados intervalos, em ambas as curvas, houve um aumento do PCA caracterizando a formação de uma camada passivadora (BALBYSHEV *et al.*, 2003; RHEE *et al.*, 2001).

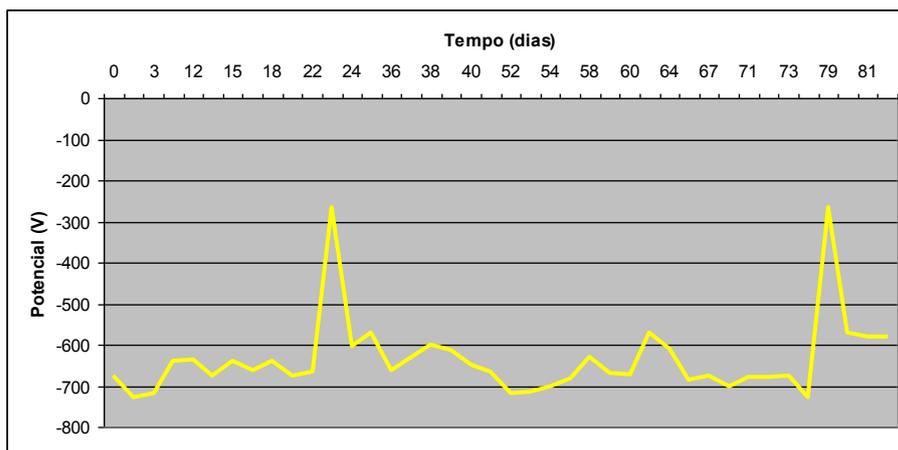


Figura 38 – Variação do PCA da amostra 2 do quasicristal AlCuFe ao longo do tempo.

Através da análise das Figuras 39 e 40, verifica-se que as amostras de cristal não apresentaram comportamentos análogos para a mesma condição de ensaio, adotando-se os valores máximos das variáveis independentes e reposição diária do sulfeto. A Figura 39, da amostra 1 do cristal, apresentou um aumento do PCA que se manteve relativamente estável até o final do ensaio.

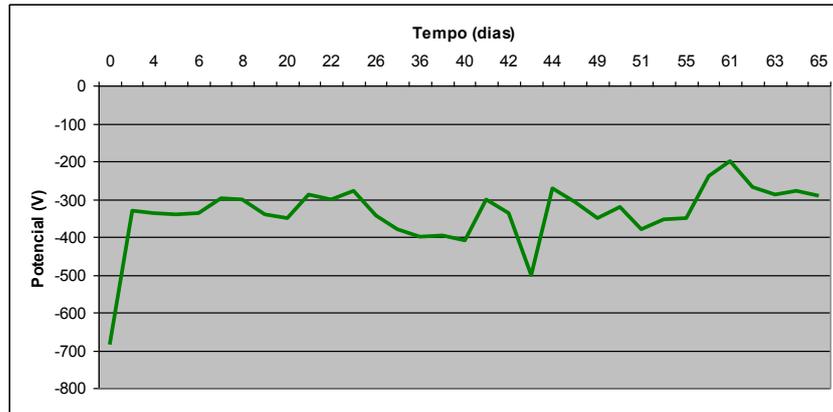


Figura 39 – Variação do PCA da amostra 1 do cristal AlCuFe ao longo do tempo.

A Figura 40, da amostra 2 do cristal, apresentou uma grande variação do valor do PCA ao longo do tempo, porém com intervalos apresentando um aumento significativo do PCA com a posterior diminuição com a continuidade do ensaio. Foi verificado que tanto nas amostras de quasicristal quanto nas de cristal, houve a formação da camada passivadora, evidenciando-se que sua formação está mais relacionada à natureza química do que à energia de superfície (PRINCIPI *et al*, 2005; SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

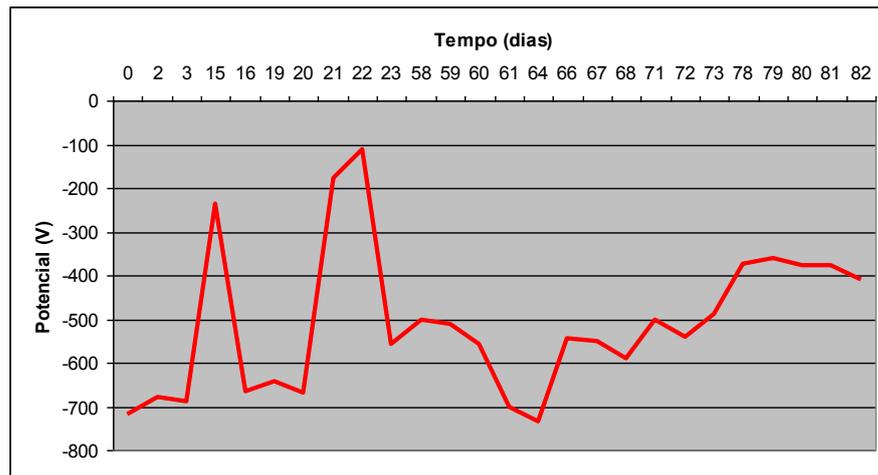


Figura 40 – Variação do PCA da amostra 2 do cristal AlCuFe ao longo do tempo.

A Figura 41 apresenta uma das amostras, amostra 1 do quasicristal AlCuFe, utilizadas no ensaio para acompanhamento da variação do PCA e o ataque corrosivo ocorrido ao longo do ensaio.



Figura 41 – Eletrodo de trabalho com a liga quasicristalina AlCuFe utilizado no ensaio de acompanhamento do potencial de circuito aberto.

4.1.3.2.2 Ensaios Eletroquímicos/Corrosimetria

A resistência de polarização linear foi obtida através da tangente à curva de polarização no potencial de corrosão, no gráfico potencial versus corrente. Inicialmente, para cada ensaio, foi obtida a curva potencial de circuito aberto versus tempo, adotando-se o tempo de 55 minutos, de acordo com a norma ASTM G59, para que o sistema ficasse em equilíbrio e a obtenção do potencial de corrosão estabilizado.

As curvas de polarização foram obtidas através da variação da tensão de ± 20 mV (KAEFER, 2004) em relação ao potencial de corrosão. Para cada ensaio, foram obtidas 48 ou 52 curvas de polarização. No entanto, algumas curvas não permitiram uma análise confiável para a obtenção da resistência de polarização, de modo que se optou em não utilizá-las, pois poderiam incorrer em erros, prejudicando uma análise mais confiável da resistência de polarização linear das ligas.

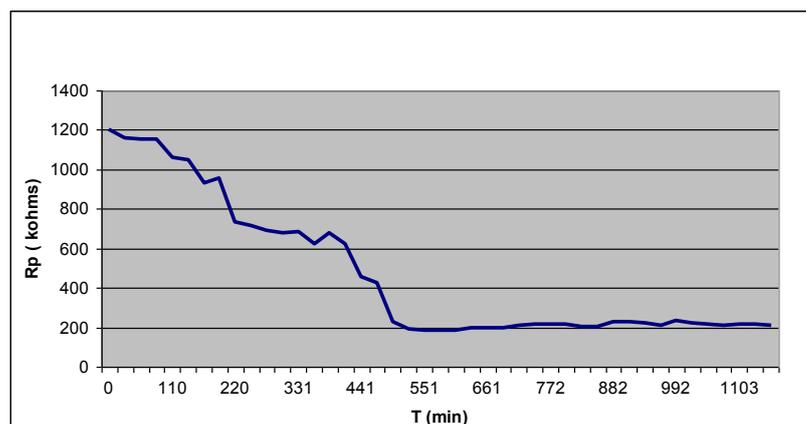


Figura 42 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento

A Figura 42 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 1. Neste experimento, foram descartadas 5 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma diminuição da resistência de polarização ao longo dos 550 minutos iniciais do ensaio. Representando a fase em que o material sofreu o maior desgaste corrosivo devido à susceptibilidade passiva da liga, evidenciada pela queda acentuada da resistência, conforme apresentada na Figura 42. Por volta do minuto 551 até o final do ensaio, constatou-se que a resistência de polarização apresentou uma leve variação, mantendo-se uma resistência de polarização em torno de 200kohms.

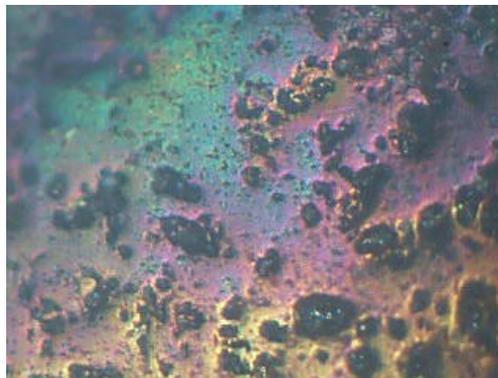


Figura 43 – Micrografia ótica com aumento de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 1 de resistência de polarização linear.

A Figura 43 apresenta a micrografia ótica com aumento de 10x, obtida no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT, da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 1. Apesar da estabilização da resistência de polarização da liga em torno do potencial de 200kohms no minuto 551, não foi identificada a formação da camada passivadora (GELLMAN *et al*, 2005; JENKS & THIEL, 1997). Ademais, a micrografia apresentou a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro e o óxido ferroso, por exemplo, e a coloração azul-esverdeada típica da corrosão do cobre, não evidenciando as conclusões de Balbyshev *et al* (2003) e Rhee *et al* (2001), onde os outros elementos da liga não participariam da formação da camada oxidada devido à atuação do alumínio que não permitiria que o oxigênio migrasse para dentro do material antes que houvesse uma nucleação na superfície.

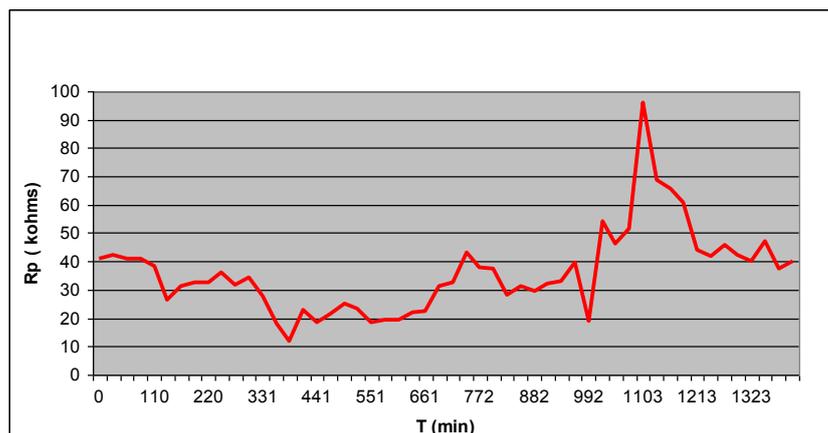


Figura 44 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 2.

A Figura 44 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 2. Neste experimento, não foram descartadas nenhuma das curvas obtidas. O ensaio durou 1406 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que apesar da grande variação da resistência de polarização ao longo dos 1406 minutos do ensaio a resistência de polarização no final apresentou um valor muito próximo do valor no início do ensaio. Novamente, não se constatou a formação da camada passivadora do óxido de alumínio (GELLMAN *et al*, 2005; JENKS & THIEL, 1997).

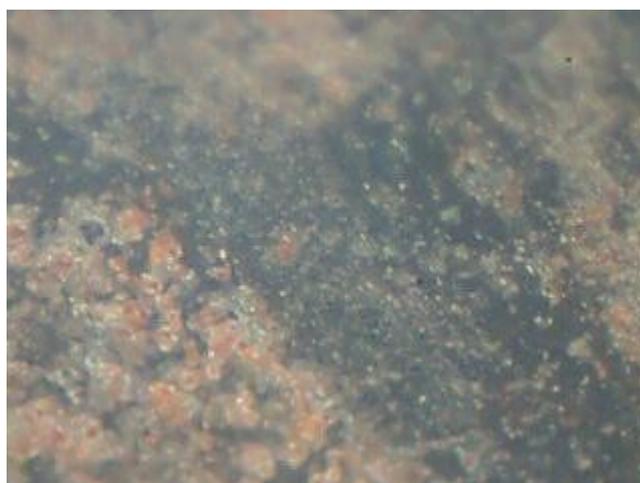


Figura 45 – Micrografia óptica com aumento de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 2 de resistência de polarização linear.

A Figura 45 apresenta a micrografia ótica com aumento de 10x, obtida no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT, da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 2. A micrografia apresentou a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro e o óxido ferroso, de maneira que a oxidação do alumínio não impediu a corrosão dos outros elementos da liga.

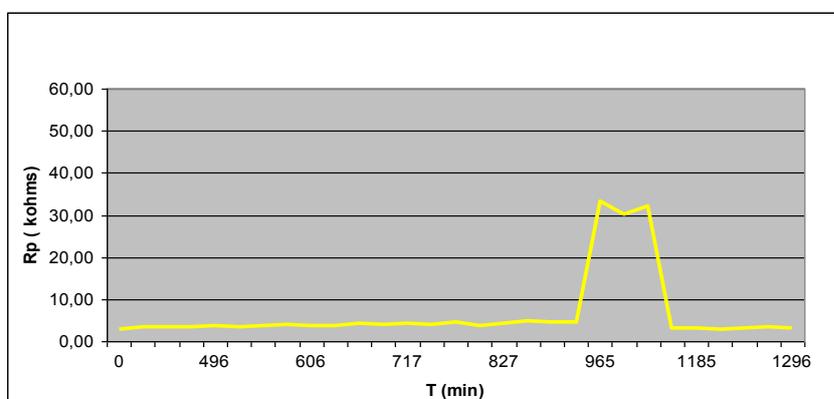


Figura 46 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 3.

A Figura 46 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 3. Neste experimento, foram descartadas 19 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1296 minutos do ensaio. Durante o intervalo do minuto 910 ao minuto 1048, foi evidenciado um aumento substancial da resistência de polarização. Este aumento pode ter sido devido à formação de uma camada passivadora de alumínio que, posteriormente, teria sido degradada com a continuação do ensaio.

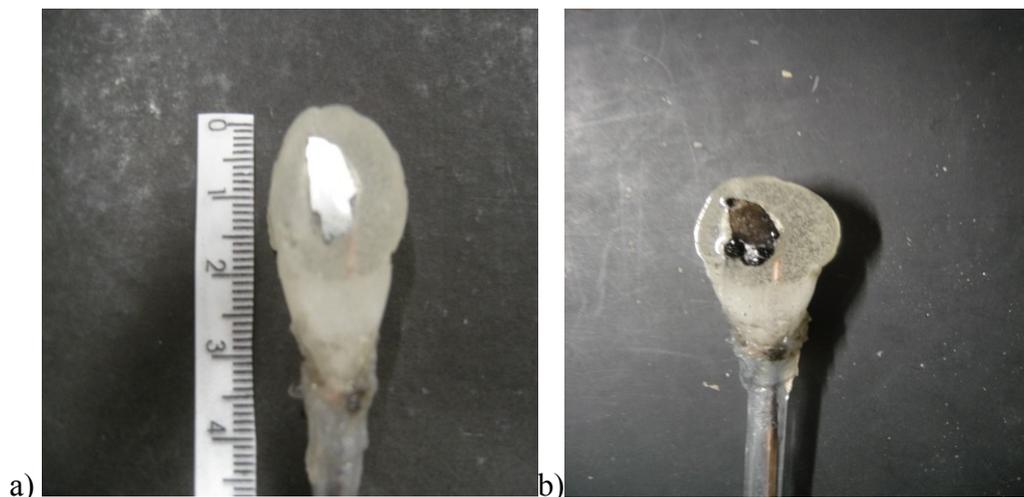


Figura 47 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 3 de resistência de polarização linear.

A Figura 47 apresenta as fotos da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes e após a realização do ensaio 3. Na região da superfície do eletrodo que não se obteve um acabamento especular aconteceu o maior ataque corrosivo motivado principalmente pela concentração de energia característica de superfícies com irregularidades e com mudança de geometria. Foi observada a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro e o óxido ferroso, de maneira que a oxidação do alumínio não impediu a corrosão dos outros elementos da liga.

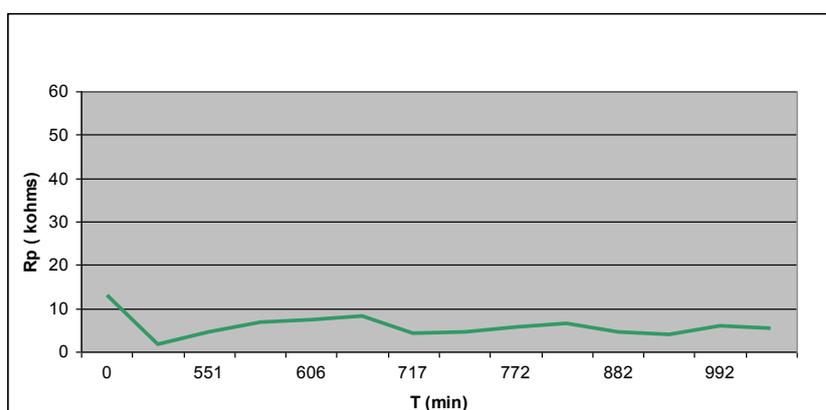


Figura 48 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 4.

A Figura 48 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 4. Neste experimento, foram descartadas 34 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização

no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1296 minutos do ensaio. O valor da resistência de polarização final foi inferior ao valor original, mas com uma pequena diferença. Devido à leve variação da resistência de polarização ao longo do ensaio, não se constatou a formação de uma camada passivadora de alumínio.

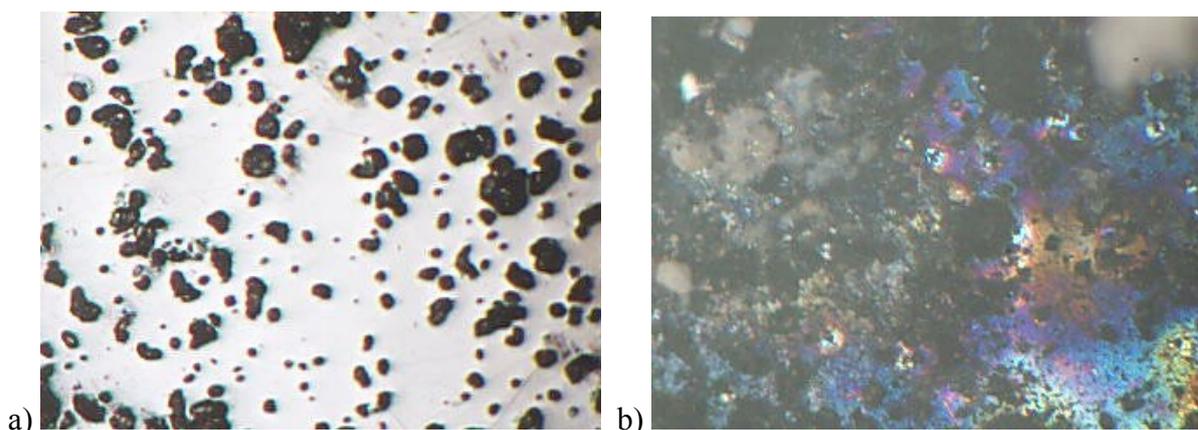


Figura 49 – Micrografias óticas com aumento de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e após (b) a realização do ensaio 4 de resistência de polarização linear.

A Figura 49 apresenta a micrografia ótica com aumento de 10x, obtida no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT, da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes e após a realização do ensaio 4. As micrografias apresentaram a formação de produto de corrosão provavelmente do Fe, o sulfeto de ferro, e a coloração azul-esverdeada típica da corrosão do cobre, não evidenciando as conclusões de Balbyshev *et al* (2003) e Rhee *et al* (2001), de maneira que a oxidação do alumínio não impediu a corrosão dos outros elementos da liga.

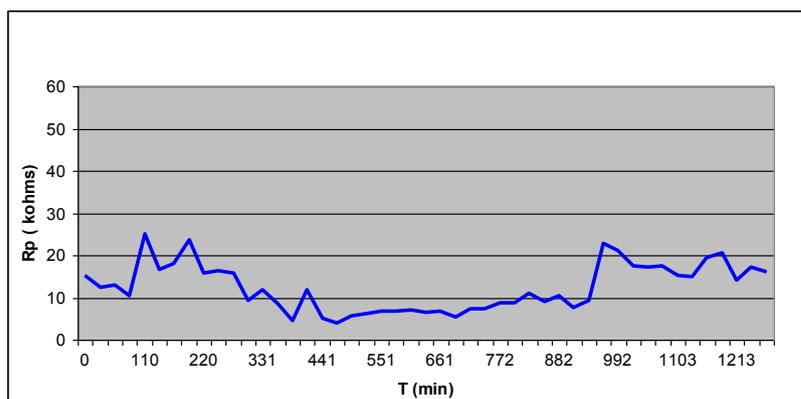


Figura 50 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento

A Figura 50 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 5. Neste experimento, foi descartada apenas 1 das 48 curvas obtidas, pois não permitiu a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que apesar da grande variação da resistência de polarização, ao longo dos 1296 minutos do ensaio, a resistência de polarização no final apresentou um valor muito próximo do valor no início do ensaio. Novamente, não se constatou a formação da camada passivadora do óxido de alumínio (GELLMAN *et al*, 2005; JENKS & THIEL, 1997).

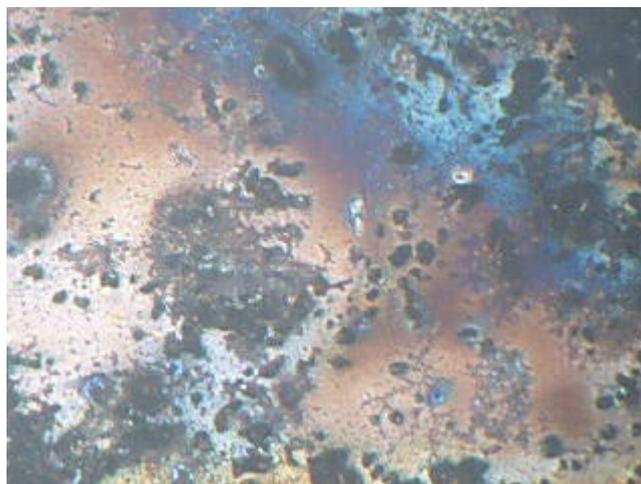


Figura 51 – Micrografia ótica com aumento de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 5 de resistência de polarização linear.

A Figura 51 apresenta a micrografia ótica com a resolução de 10x, obtida no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT, da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 5. A micrografia apresenta a formação de produto de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro, e a coloração azul-esverdeada típica da corrosão do cobre de maneira que a oxidação do alumínio não impediu a corrosão dos outros elementos da liga.

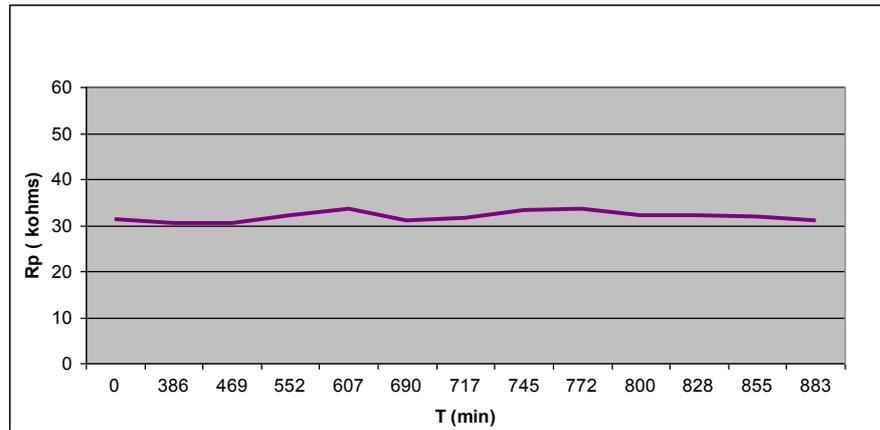


Figura 52 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 6.

A Figura 52 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 6. Neste experimento, foram descartadas 35 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1296 minutos do ensaio. O valor da resistência de polarização final foi próximo ao valor do início do ensaio. Devido à leve variação da resistência de polarização ao longo do ensaio, não se constatou a formação de uma camada passivadora de alumínio.



Figura 53 – Foto do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 6 de resistência de polarização linear.

A Figura 53 apresenta a foto da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 6. Constatou-se um ataque corrosivo uniforme em toda superfície, não se limitando principalmente à região da superfície do eletrodo que não se obteve um acabamento especular. Foi observada a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro, de maneira que a oxidação do alumínio não impediu a corrosão dos outros elementos da liga.

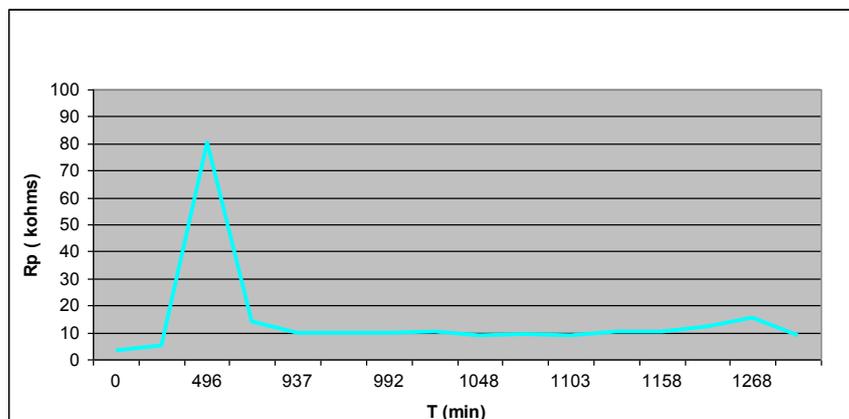


Figura 54 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 7.

A Figura 54 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 7. Neste experimento, foram descartadas 32 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1296 minutos do ensaio. Durante o intervalo do minuto 248 ao minuto 937, foi evidenciado um aumento substancial da resistência de polarização. Este aumento pode ter sido devido à formação de uma camada passivadora de alumínio que, posteriormente, teria sido degradada com a continuação do ensaio.

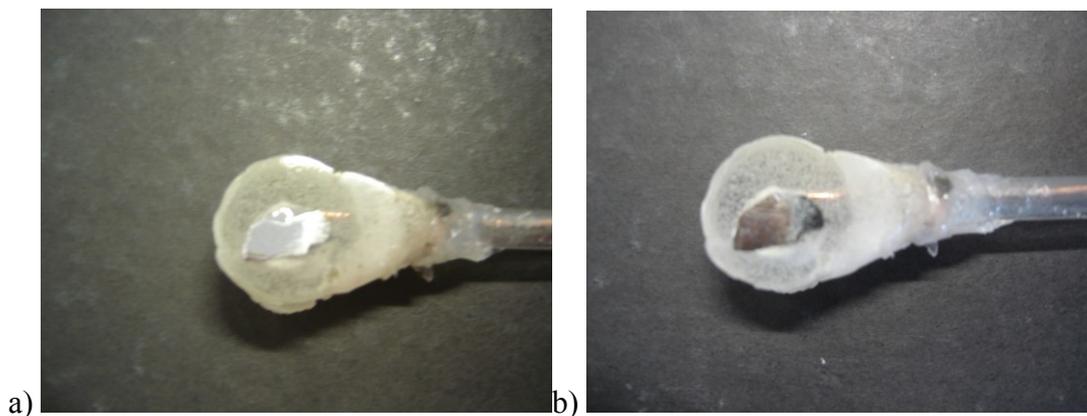


Figura 55 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 7 de resistência de polarização linear.

A Figura 55 apresenta as fotos da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes e após a realização do ensaio 7. Na região da superfície do eletrodo que não se obteve um acabamento especular aconteceu o maior ataque corrosivo motivado principalmente pela concentração de energia característica de superfícies com irregularidades e com mudança de geometria. Foi observada a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro e o óxido ferroso, de maneira que a oxidação do alumínio não impediu a corrosão dos outros elementos da liga.

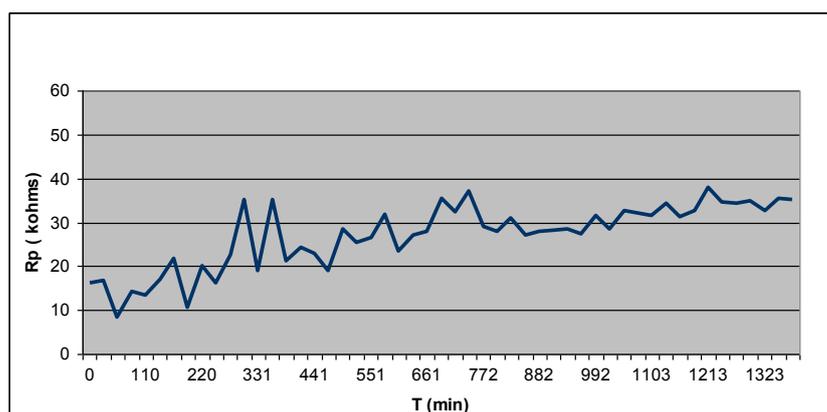


Figura 56 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 8.

A Figura 56 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 8. Neste experimento, foi descartada apenas 1 das 48 curvas obtidas, pois não permitiu a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1378 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que apesar da grande variação da resistência de polarização, ao longo dos 1378 minutos do ensaio, a resistência de polarização no final apresentou um valor superior ao valor no início do ensaio. Este aumento pode ter sido devido à formação de uma camada passivadora de alumínio que, posteriormente, teria sido degradada com a continuação do ensaio (GELLMAN *et al*, 2005; JENKS & THIEL, 1997).

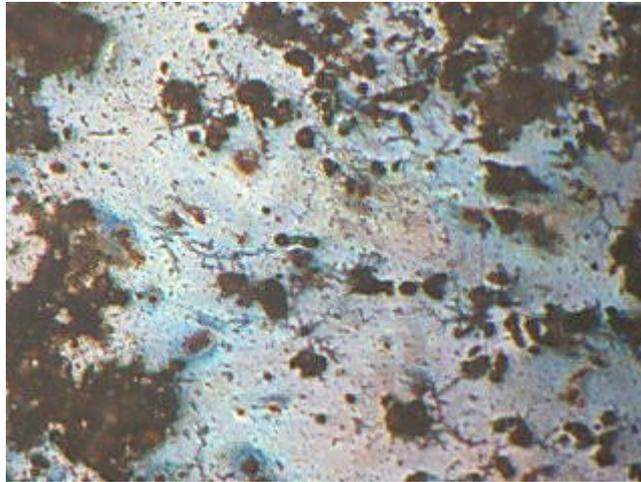


Figura 57 – Micrografia ótica com aumento de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 8 de resistência de polarização linear.

A Figura 57 apresenta a micrografia ótica com a resolução de 10x, obtida no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT, da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe após a realização do ensaio 8. A micrografia apresenta um pequeno ataque corrosivo com a formação de produto de corrosão do Fe, o sulfeto de ferro, e a coloração azul-esverdeada típica da corrosão do cobre de maneira que a oxidação do alumínio influenciou na corrosão dos outros elementos da liga.

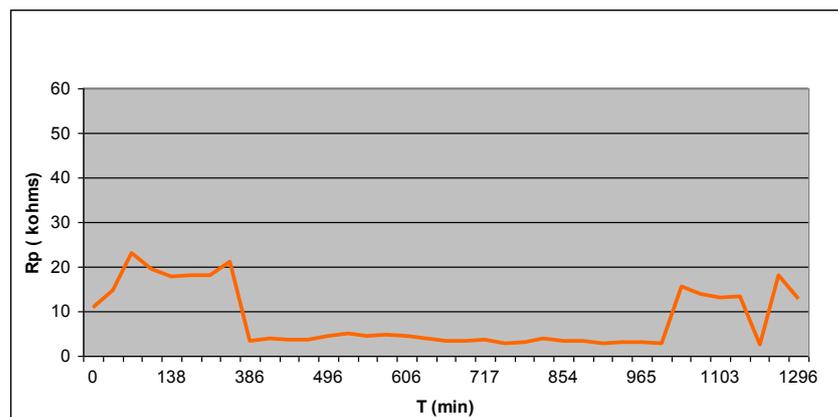


Figura 58 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento

A Figura 58 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 9. Neste experimento, foram descartadas 11 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1296 minutos do ensaio. Durante os intervalos do minuto inicial ao minuto 386 e no intervalo do minuto 992 até o minuto final, com uma rápida queda no minuto 1241, foi evidenciado um aumento substancial da resistência de polarização. Este aumento pode ter sido devido à formação de uma camada passivadora de alumínio que foi degradada e, posteriormente, voltou a ser formada com a continuação do ensaio.

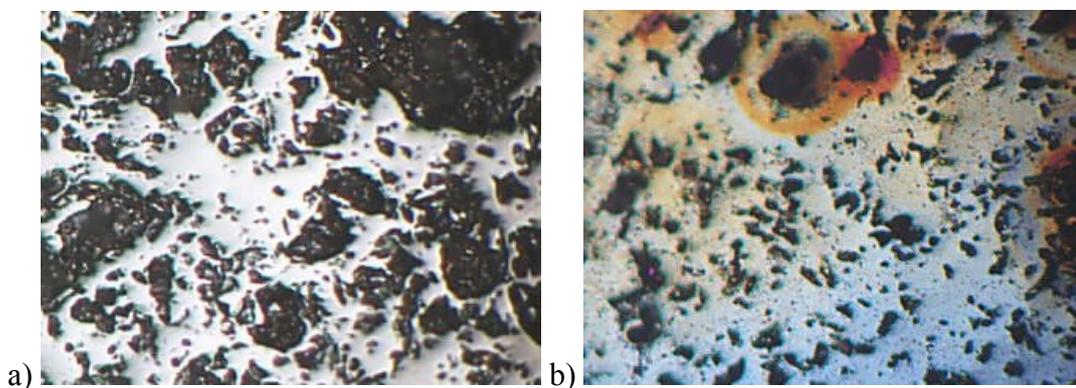


Figura 59 – Micrografia ótica com aumento de 10x da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e após (b) a realização do ensaio 9 de resistência de polarização linear.

A Figura 59 apresenta as micrografias óticas com a resolução de 10x, obtida no microscópio ótico do LEM-ITP/UNIT, da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes e após a realização do ensaio 9. As micrografias apresentam o que se acredita ser a formação esparsa do produto de corrosão do Fe, o óxido ferroso, e uma leve formação do óxido de alumínio na maioria da superfície.

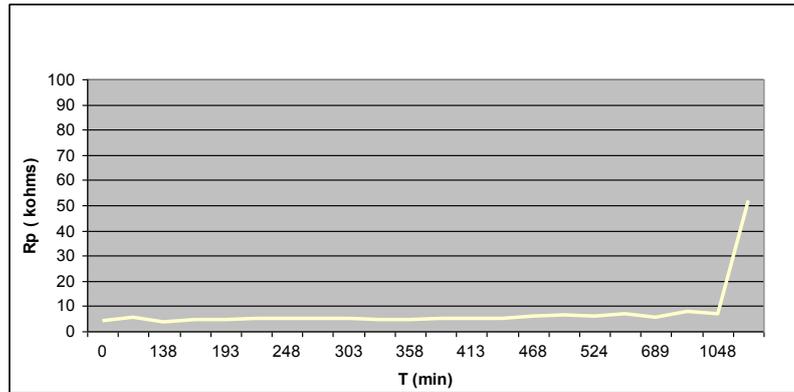


Figura 60 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 10.

A Figura 60 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 10. Neste experimento, foram descartadas 26 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1048 minutos iniciais do ensaio. Após o minuto 1048, houve um acréscimo substancial da resistência de polarização creditado à formação de uma camada passivadora de alumínio (GELLMAN *et al*, 2005; JENKS & THIEL, 1997).

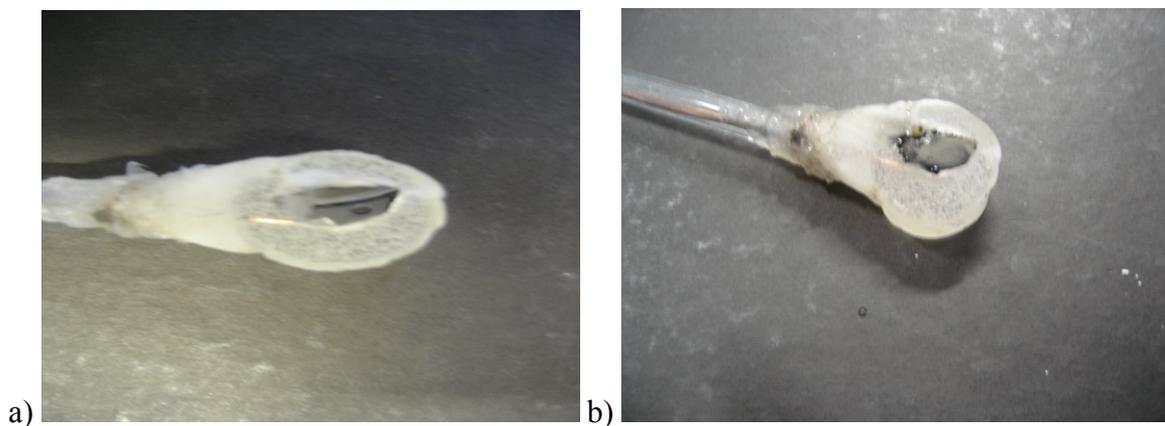


Figura 61 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 10 de resistência de polarização linear.

A Figura 61 apresenta as fotos da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes e após a realização do ensaio 10. Na região da superfície do eletrodo que não se obteve um acabamento especular aconteceu o maior ataque corrosivo motivado principalmente pela concentração de energia característica de superfícies com irregularidades e com mudança de

geometria e foi observada a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro, porém no restante da superfície houve uma leve formação do óxido de alumínio.

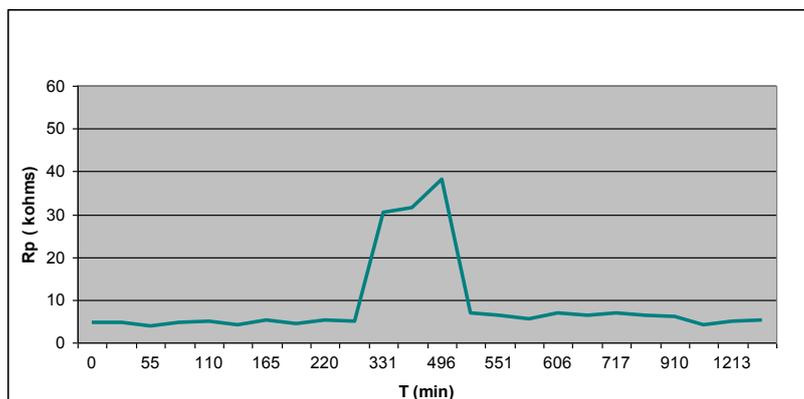


Figura 62 – Variação da resistência de polarização linear do quasicristal AlCuFe durante o experimento 11.

A figura 62 apresenta a variação da resistência de polarização linear da liga quasicristalina AlCuFe obtida durante o experimento 11. Neste experimento, foram descartadas 24 das 48 curvas obtidas, pois não permitiram a obtenção da tangente da curva de polarização no ponto do potencial de corrosão versus corrente de corrosão nula. O ensaio durou 1296 minutos, além dos 55 minutos para a obtenção do potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que houve uma leve variação da resistência de polarização ao longo de boa parte dos 1296 minutos do ensaio. Durante o intervalo do minuto 275 ao minuto 524, foi evidenciado um aumento substancial da resistência de polarização. Este aumento pode ter sido devido à formação de uma camada passivadora de alumínio que, posteriormente, teria sido degradada com a continuação do ensaio.

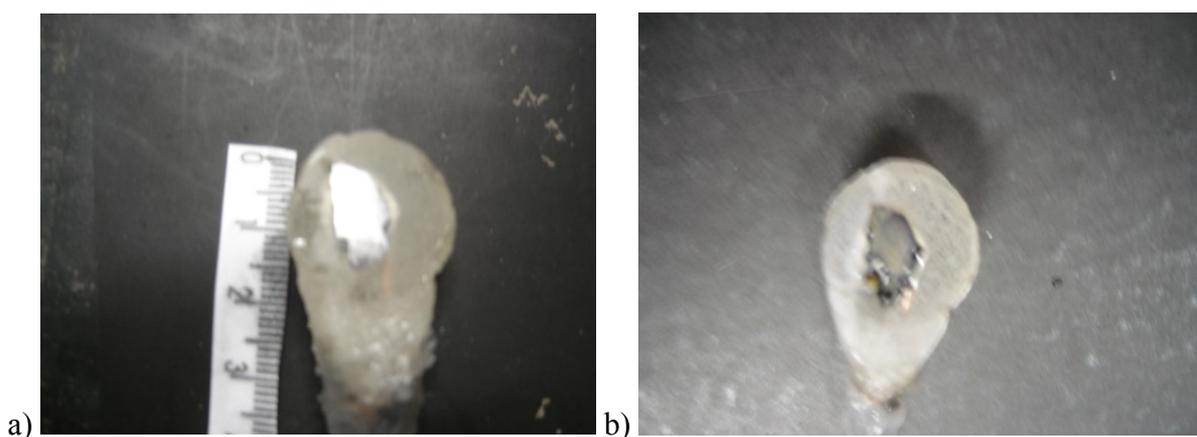


Figura 63 – Fotos do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes (a) e depois (b) da realização do ensaio 11 de resistência de polarização linear.

A Figura 63 apresenta as fotos da superfície do eletrodo de quasicristal AlCuFe antes e após a realização do ensaio 11. Foi observada a formação de produtos de corrosão provavelmente do Fe, como o sulfeto de ferro, na região da superfície do eletrodo que não se obteve um acabamento especular e onde aconteceu o maior ataque corrosivo, porém no restante da superfície houve uma leve formação do óxido de alumínio.

É importante observar que as curvas de variação da resistência de polarização dos ensaios 9, 10 e 11 apresentaram comportamentos semelhantes, ou seja, percebe-se intervalos com aumento de resistência, creditado à formação de uma película passivadora, e uma variação bastante suave em torno de um valor próximo a 5kohm, ao longo do intervalo restante dos ensaios. Tais comportamentos eram esperados pelo fato dos ensaios de 9 a 11 terem sido conduzidos com as variáveis utilizando os seus pontos centrais.

4.1.3.2.3 Planejamento Experimental

Foi realizado o planejamento experimental com três variáveis independentes (fatores), tendo sido adotadas: sulfeto, sulfato e bicarbonato; objetivando identificar as variáveis e a combinação de fatores mais influentes. Para cada variável foram adotados dois níveis, além da utilização de três pontos centrais, conforme apresentado na Tabela 12. Todos os experimentos foram realizados mantendo-se constante a temperatura, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,7$ e $[\text{NaCl}]=22.400\text{ppm}$.

Tabela 12 – Matriz fatores e efeito do planejamento experimental.

Sulfeto	Sulfato	Bicarbonato	Rp
-1	-1	-1	-973,8
1	-1	-1	-11,32
-1	1	-1	1,53
1	1	-1	-8,45
-1	-1	1	-4,75
1	-1	1	-0,12
-1	1	1	7,65
1	1	1	11,83
0	0	0	2,75
0	0	0	3,47
0	0	0	1,51

A Tabela 13 apresenta os dados da análise dos efeitos, erros-padrão e do teste t de Student. Verifica-se que, com um nível de confiança de 95%, o sulfeto, o sulfato, o bicarbonato, a interação sulfeto-sulfato e a interação sulfeto-sulfato-bicarbonato apresentaram influência significativa no valor da resistência de polarização (R_p). O erro padrão foi alto, porém é importante ressaltar que não foi possível garantir a repetibilidade ideal dos ensaios, devido à variação das áreas dos eletrodos, à variação dos elementos de liga na superfície resultantes do lixamento e à volatilidade do sulfeto, número de curvas realmente aproveitadas e a premissa em procurar relacionar a variação da resistência de polarização entre os ensaios adotando o intervalo máximo de 882 minutos iniciais de cada ensaio. A escolha do intervalo máximo de 882 minutos foi baseada no menor intervalo de coleta de curvas de polarização realmente aproveitadas entre os ensaios.

Tabela 13 – Dados da análise dos efeitos, erros-padrão e do teste t de Student do planejamento experimental dos ensaios eletroquímicos.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t	p
Sulfeto(1)	240,328	75,23252	3,19446	0,049541
Sulfato(2)	250,638	75,23252	3,33150	0,044669
Bicarbonato(3)	251,663	75,23252	3,34513	0,044219
1-2	-243,228	75,23252	-3,23301	0,048106
1-3	-235,923	75,23252	-3,13591	0,051827
2-3	-238,463	75,23252	-3,16967	0,050493
1-2-3	243,003	75,23252	3,23252	0,048215

Através da Tabela 13, o efeito que é o aumento da resistência de polarização foi mais identificado em cada variável independente e na interação entre todas elas. Ratificado pelos valores dos coeficientes de correlação respectivos.

Através da análise da superfície de resposta das Figuras 69, 70 e 71, verifica-se que as maiores variações da resistência de polarização ocorreram quando da menor concentração do sulfeto, sulfato e bicarbonato.

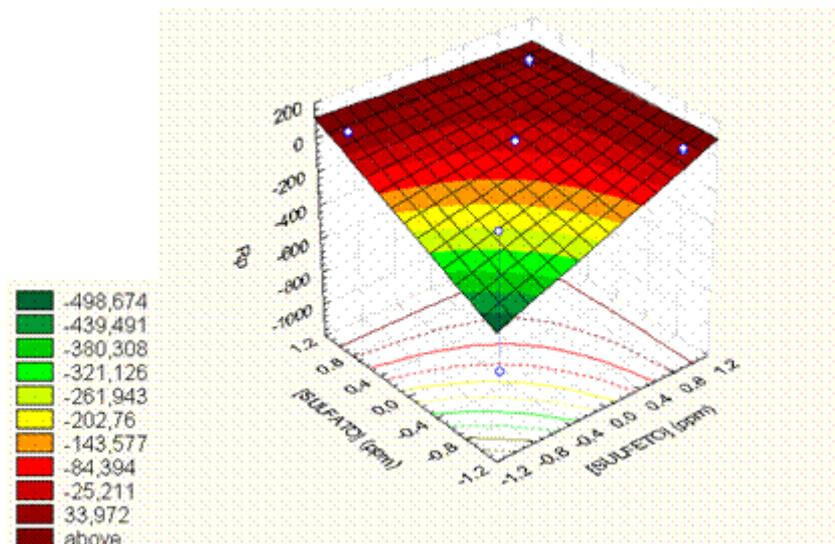


Figura 69 – Superfície de resposta do planejamento experimental da interação sulfato-sulfeto.

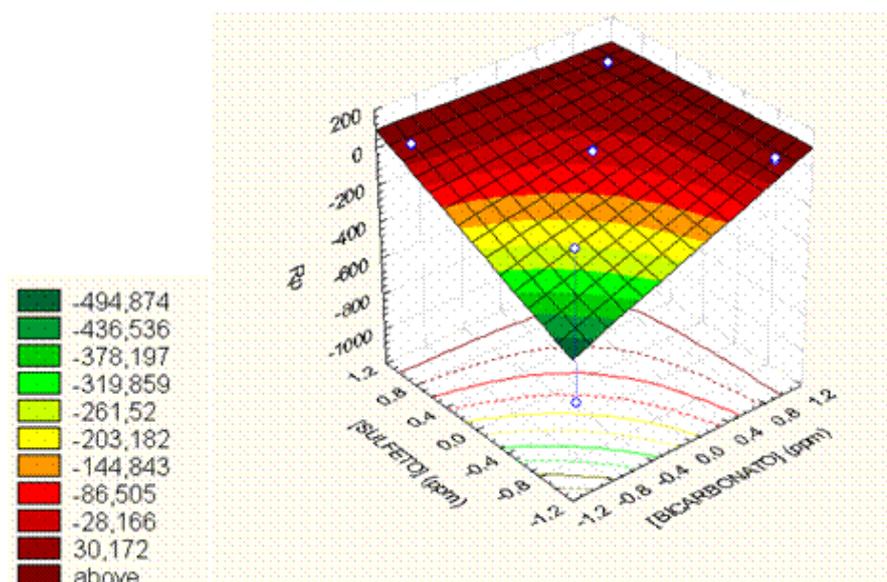


Figura 70 – Superfície de resposta do planejamento experimental da interação bicarbonato-sulfeto.

Através da análise das superfícies de resposta não foi possível relacionar o momento e a própria formação da camada passivadora com as variáveis independentes. Atribui-se este fato por ter sido um fenômeno que ocorreu em intervalos diferentes durante os ensaios, que em alguns ensaios se formou e se degradou, e não necessariamente dentro do intervalo dos 882 minutos adotado como referência na elaboração da matriz fatores e efeito do planejamento experimental, conforme apresentada na Tabela 12.

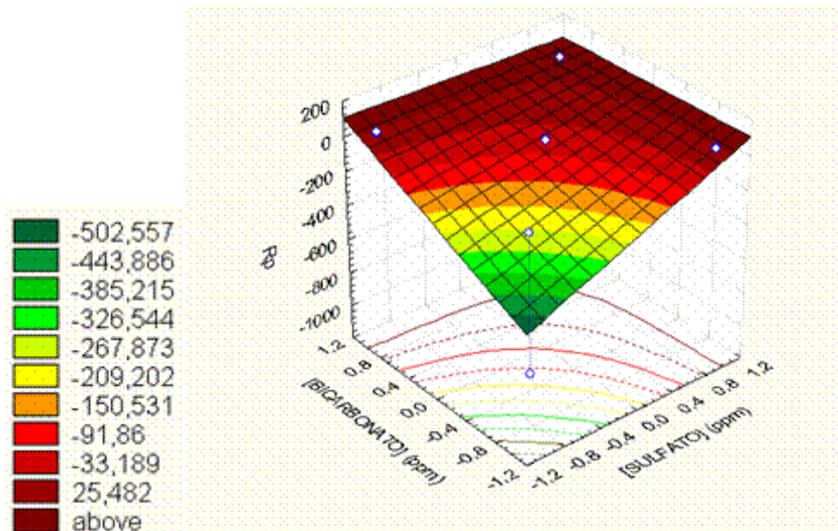


Figura 71 – Superfície de resposta do planejamento experimental da interação sulfato-bicarbonato.

Com o objetivo de obter a taxa de corrosão da liga quasicristalina AlCuFe, foi realizado um ensaio nas condições do ensaio 1 do planejamento experimental, durante 28 minutos, visto que foi aquele que apresentou a maior variação da resistência de polarização. Inicialmente, realizou-se o ensaio de potencial de circuito aberto a fim obter o potencial de corrosão em uma condição de equilíbrio. Logo em seguida, foram traçadas as curvas de polarização anódica e catódica, conforme mostram as Figuras 72 e 73.

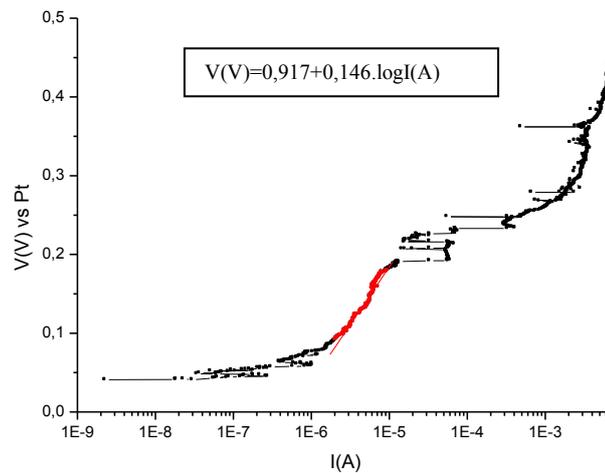


Figura 72 – Curva de polarização anódica de Tafel para a liga quasicristalina AlCuFe.

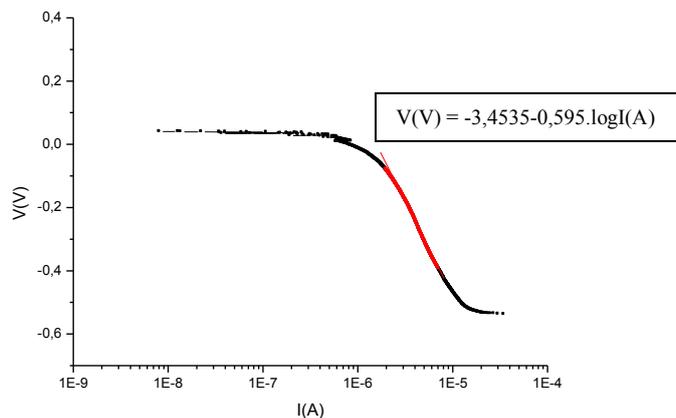


Figura 73 – Curva de polarização catódica de Tafel para a liga quasicristalina AlCuFe.

Através da análise das curvas de Tafel, pudemos determinar os coeficientes catódico (β_c) e anódico (β_a), tendo sido obtidos os seguintes valores:

$$\beta_c = 0,595V$$

$$\beta_a = 0,146V$$

A partir da composição da liga e dos dados da Tabela 14, foi obtido o equivalente-grama (EW) aplicando a equação 23 do capítulo 2. O valor do equivalente-grama calculado foi 8,15g.

Tabela 14 – Parâmetros para cálculo do equivalente-grama da liga quasicristalina AlCuFe.

Elemento	Composição(%)	Massa Atômica	Número de Oxidação
Al	62,2	27	3
Cu	25,5	63,6	2
Fe	12,3	56	2

A densidade de corrente de corrosão foi obtida através da equação 21 do capítulo 2 para o maior valor e para o valor médio estável de R_p , após 14,7h, do ensaio 1 ($R_p = 1,202$ kohms e $R_p = 202,8$ kohms), curvas 1 e 32 do ensaio 1, respectivamente.

Tabela 15 – Parâmetros levantados nos ensaios eletroquímicos para determinação da taxa de corrosão da liga quasicristalina AlCuFe.

Parâmetro	Curva 1 do Ensaio1	Curva 32 do Ensaio 1
R _p (kohm)	1202	202,8
I _{corr} (μA/cm ²)	0,0424	0,2509
Taxa de corrosão (mm/ano)	2,1 x 10 ⁻⁴	1,26 x 10 ⁻³

Os valores da taxa de corrosão obtidos através das curvas do ensaio 1, Tabela 15, estão no intervalo de três a dez vezes inferior à taxa de corrosão de 3×10^{-3} mm/ano obtida para o revestimento de alumínio e pelo menos cem vezes inferior à taxa de corrosão de 7×10^{-1} mm/ano para o revestimento de aço SAE 4142 D, ambos utilizados em hastes de bombeio (SANTOS, 2008) nos ensaios de corrosão realizados no mesmo campo de produção de gás e óleo dos poços utilizados no capítulo 3 para caracterizar a água produzida tida como referência para o levantamento do planejamento experimental dos ensaios de corrosão deste trabalho.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Neste capítulo, são apresentadas as conclusões obtidas dos ensaios de microdureza, módulo de elasticidade e de corrosão em conjuntos de amostras de quasicristais e cristais AlCuFe os quais tiveram por objetivo realizar a caracterização das propriedades mecânicas e avaliar a resistência à corrosão da liga quasicristalina AlCuFe em ambientes corrosivos que simulassem as condições mais graves do campo de exploração e produção de petróleo e gás natural da Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil.

Os resultados dos ensaios para a obtenção dos módulos de elasticidade da liga quasicristalina e cristalina AlCuFe mostraram que a liga com maior módulo de elasticidade foi a liga quasicristalina AlCuFe com valores na faixa de 118 a 148 GPa, enquanto o cristal apresentou a faixa de 40,5 a 92,1 GPa. Ainda, o módulo de elasticidade obtido foi bem superior ao que foi obtido em outras ligas quasicristalinas AlCuFe (JENKS & THIEL, 1998). Ressaltando-se o fato da influência da composição dos elementos da liga no valor do módulo de elasticidade.

Os resultados dos ensaios de microdureza Vickers da liga quasicristalina ficaram dentro da faixa de 800 a 1000 HV, ratificando os valores apresentados por Jenks *et al.* (1998). No entanto, a microdureza da liga quasicristalina não evidenciou um aumento significativo em relação à sua análoga cristalina. Credita-se à heterogeneidade da amostra quasicristalina a influência nos resultados obtidos de forma que novos ensaios, com amostras quasicristalinas homogêneas, sejam necessários para a obtenção de conclusões mais confiáveis.

No ensaio de acompanhamento da variação do potencial de circuito aberto concluiu-se que ambas as ligas de quasicristal e de cristal sofreram, durante determinados intervalos, passivação, evidenciando-se que a formação da camada passivadora está mais relacionada com a natureza química do que com a disposição dos átomos, que no caso das ligas quasicristalinas e cristalinas são diferentes. Através dos ensaios de resistência de polarização linear e de Tafel, foi possível calcular a taxa de corrosão para a liga quasicristalina AlCuFe,

no ensaio que apresentou a maior variação da resistência de polarização ao longo do tempo. Foram obtidas as taxas de corrosão de $2,1 \times 10^{-4}$ e de $1,26 \times 10^{-3}$ mm/ano, respectivamente, para o maior e para o valor médio estável da resistência de polarização desse ensaio. As taxas de corrosão estão no intervalo de três a dez vezes inferior à taxa de corrosão de 3×10^{-3} mm/ano obtida para o revestimento de alumínio e pelo menos cem vezes inferior à taxa de corrosão de 7×10^{-1} mm/ano do aço SAE 4142 D em condições próximas de corrosão (SANTOS, 2008).

Através do planejamento experimental, verificou-se que o sulfeto, o sulfato, o bicarbonato, além das interações sulfeto-sulfato e sulfeto-sulfato-bicarbonato apresentaram influências significativas no valor da resistência de polarização linear com a confiabilidade de 95%. Tendo o bicarbonato apresentado a maior influência.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABRANTES, A. C. T. G.; PONTE, H. de A., Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 . In: *9ª. COTEQ – Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador, BA, Brasil, junho de 2007.*

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API RP 45, Recommended Practice for Analysis of Oilfield Waters, 66p, Washington, D. C., 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 92, Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 140, Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 384, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 5, Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 31, Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 59, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 384, Standard Test for Microhardness of Metallic Materials, 2006.

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEER - ASME B31.3, Process Piping, 2006.

BALBYSHEV, V.N.; KHRAMOV, A.N.; KING, D.J.; PHILLIPS, B.S.; KASTEN, L.S.; DONLEY, M.S. Investigation of nanostructured Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, v.47, pp.357-364, 2003.

BARGMANN, I.; NEVILLE, A.; HERTZMAN, S.; ARIF, A. B. B. M. Erosion-Corrosion in Oil and Gas – Understanding the Degradation Mechanisms. In: *Proceedings of the European Corrosion Congress*, Freiburg im Breisgau, Germany, 2007.

BARROS, S. M., **Tanques de Armazenamento**. Rio de Janeiro: UP-PETROBRAS, 2003.

BARROS NETTO, N. B.; SCARMINO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 1 ed Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CALVAYRAC, Y.; HIPPERT, F.; BRAND, R.A.; PELLOTH, J. AlCuFe quasicrystals: Local electronic properties of these new industrial materials, *Hyperfine Interactions*, v. 111, pp. 229-237, 1998.

CAVALCANTE, D. G. L. **Estabilidade de Pós Quasicristalinos de uma Liga de $Al_{62.2}Cu_{25.5}Fe_{12.3}$ obtidos por Moagem de Alta Energia**. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, Brasil, 2007.

CHERNICHARO, C.A.L.; SILVA, S.Q.; AQUINO, S.F. Practical Aspects of the Chemical Oxygen Demand (COD) test applied to the analysis of anaerobic effluents, *Eng. Sanit. Ambient.*, v.11, n. 4, Rio de Janeiro, 2006.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica – Estrutura e Propriedades das Ligas Metálicas**. 2 ed. São Paulo: Editora McGraw-Hill, 1986.

DÓREA, H.S.; BISPO, J.R.L.; ARAGÃO, K.A.S.; CUNHA, B.B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J.P.H.; ROMÃO, L.P.C.; GARCIA, A.B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil, *Microchemical Journal*, v.85, pp. 234-238, 2007.

DUBOIS, J. M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Materials Science and Engineering*, v. 294-296, pp. 4-9, 2000.

DUTRA, A. C.; NUNES, L.P. **Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

DUNLOP, A. K. Causes of Corrosion. In: *Metals Handbook*, v. 13: Corrosion, 9 ed., **American Society for Metals**, 1987.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

GELLMAN, A. J.; BRUNELL, I. F.; MANCINELLI, C. M.; RAMPULLA, D. M. Oxidative and Tribological Properties of Amorphous and Quasicrystalline Approximant Al-Cu-Fe Thin Films, *Langmuir*, v.21, pp.4547-4553, 2005.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2003.

ISAEV, É. I.; VEKILOV, Y. K. Quasicrystals: Structure and Properties, *Kristallografiya*, v. 52, pp. 966-972, 2007.

JANOT, C., DUBOIS, J., M., *Les Quasicristaux Matière a Paradoxes*, 1 Ed, France, EDP Sciences, 1998.

JENKS, C. J.; THIEL, P. A. Quasicrystals: A Short Review from a Surface Science Perspective, *Langmuir*, v. 14, pp. 1392-1397, 1998.

KAEFER, L. F., **Análise do Comportamento Eletroquímico de Revestimentos de Carbetto de Tungstênio Cimentados Obtidos por Aspersão Térmica**, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2004.

KANG, Y.; ZHOU, C.; GONG, S.; XU, H. Electrochemical Behavior of Low-pressure Plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr Quasicrystalline Coating, *Vacuum*, v.79, pp. 148-154, 2005.

KELLY, R. G.; SKULLY, J. R.; SHOESMITH, D. W.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002

KUMAR, A.; ODEH, A.; VALENTE, O.; BLARICUM, V. V. AC Impedance Spectra of Pipes Buried in Soil. In: *Techniques for Corrosion Measurement*, **National Association of Corrosion Engineers**, 1992.

LEE, K. J. **A Mechanistic Modeling of CO₂ Corrosion of Mild Steel in the Presence of H₂S**. Dissertação de Doutorado, Ohio University, Ohio, USA, 2004.

MARSHALL, A.; SPEIRS, A., On-Line Corrosion Monitoring and Control within Continuous Food Sterilisers. In: *Techniques for Corrosion Measurement*, **National Association of Corrosion Engineers**, 1992.

MARTINEZ, R.G.; FLORES, J.M.; ROMERO, R.D.; GENESCA, J. Effect of Turbulent Flow on the Anodic and Cathodic Kinetics of API X52 Steel Corrosion in H₂S Containing Solutions. A Rotating Cylinder Electrode Study, *Materials and Corrosion*, v. 58, pp. 514-521, 2007.

MELO, T. A. A.; PERRUT, V. A.; LIMA, S. J. G.; GOMES, R. M.; ARAÚJO, P. M. M.; FIGUEIREDO, R. T.; AGRA, L. G. S. **União de Tubulações Revestidas sem Uso do Processo de Soldagem**. In: Projeto Luvas com Memória de Forma, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2006.

MENUSHENKOV, A. P.; RAKSHUN, Ya., V. EXAFS Spectroscopy of Quasicrystals, *Crystallography Reports*, v.52, pp.1006-1013, 2007.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1995.

NATALIE, C. A. Thermodynamic of Aqueous Corrosion: Electrode Potentials. In: *Metals Handbook*, v. 13: Corrosion, 9 ed., **American Society for Metals**, 1987.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS - NACE RP 0775, Recommended Practice for Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, Houston, TX, p.16, 2005.

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007

PASSOS, T. A. **Estudo da viabilidade Tecnológica de Fabricação de Compósitos Alumínio-Quasicristal por Extrusão a Quente**. Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2006.

PETROBRAS N-0057, Projeto Mecânico de Tubulações Industriais, rev. E, 2006.

PETROBRAS N-0253, Projeto de Vaso de Pressão, rev. J, 2006.

PETROBRAS N-0268, Fabricação de Vaso de Pressão, rev. F, 2006.

PETROBRAS N-0270, Projeto de Tanque de Armazenamento Atmosférico, rev. D, 2008.

PETROBRAS N-1467, Determinação de dióxido de carbono livre em água, rev. B, 2005.

POLAN, N.W. Corrosion of Copper and Copper Alloys. In: *Metals Handbook*, v. 13: Corrosion, 9 ed., **American Society for Metals**, 1987.

PRINCIPI, G.; TCHERDYNTSEV, V.V.; KALOSHKIN, S.D.; SHELEKHOV, E.V.; SALIMON, A.I.; SARTORI, S.G. Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed Al-Cu-Fe system, *Intermetallics*, v.13, pp. 841-847, 2005.

RHEE, H. K.; BU, J; SHIN, K.S.; SHEN, Y. Z. Decomposition of NO on the Surface of AlCuFe Quasicrystal at High Temperature, *Journal of Materials Science Letters*, v.20, pp.1165-1167, 2001.

ROTHWELL, A. N.; EDEN, D. A. Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms. In: *Techniques for Corrosion Measurement*, **National Association of Corrosion Engineers**, 1992.

ROUXEL, D.; PIGEAT, P. Surface Oxidation and Thin Film Preparation of AlCuFe Quasicrystals, *Progress in Surface Science*, v. 81, pp. 488-514, 2006

RUDIGER, A.; KOSTER, U. Corrosion Behavior of Al-Cu-Fe Quasicrystals, *Material Science and Engineering*, pp. 294-296, 1999.

SAARIVIRTA, E. H. Microstructure, Fabrication and Properties of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys: A Review, *Journal of Alloys Compounds*, v. 33, pp. 150-174, 2004.

SANTOS, A. O. **Estudo da Resistência à Corrosão em Aço e Revestimentos Visando Aplicação em Hastes de Bombeio de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, Brasil, 2008.

SANTOS, L. T.; PORTO, M. G. A. S.; TRISTÃO, M. L. B.; PINTO, O. W. Determinação de CO₂ em Água: Avaliação da Norma N-1467. In: *IX Seminário de Química PETROBRAS*, 2006.

SCHECHTMAN, D.; BLENCH, I.; GRATIAS, D.; CAHN, J. W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Physical Review Letters*, v.53, pp. 1851, 1984.

SCULLY, J. R.; TAYLOR, D. W. Electrochemical Methods of Corrosion Testing. In: *Metals Handbook*, v. 13: Corrosion, 9 ed., **American Society for Metals**, 1987.

SHAITURA, D. S.; ENALEEVA, A.A. Fabrication of Quasicrystalline Coatings: A Review, *Crystallography Reports*, v.52, pp.945-952, 2007.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2006.

SOUZA, S.A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. 5 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1982.

SUDBURY, J. D. **Corrosion of Oil and Gas-well Equipment**, NACE and API, Dallas, TX, EUA, 1958.

TELLES, P. C. S. **Vasos de Pressão**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2001.

TELLES, P. C. S. **Tubulações Industriais**, 9 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2004.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures** New York: John Wiley & Sons Ltd., 2006.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.

WANG, S.; BRADFORD, S. A. Potentiodynamic Polarization Measurement by Controlling Potential Inside a Crevice. In: *Techniques for Corrosion Measurement*, **National Association of Corrosion Engineers**, 1992.

WEHNER, B. I., KÖHSTER, U., RÜDIGER, A., PIEPER, C., SORDELET, D. J. Oxidation of Al–Cu–Fe and Al–Pd–Mn quasicrystals, *Materials Science and Engineering*, v. 294-296, pp. 830-833, 2000.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YAKOVLEV, V. A.; NOVIKOVA, N. N.; MATTEI, G.; TEPLOV, A. A.; SHAITURA, D. S.; NAZIN, V. G.; LASKOVA, G. V.; OL`SHANSKII, E. D.; DOLGII, D. I. IR Reflectance Spectra na Optical Constants of Al-Cu-Fe Quasicrystalline Thin Films, *Physics f The Solid State*, v. 48, pp.821-825, 2006.

ZABINSKI, J. S.; PHILLIPS, B. S. Steam and Water Lubrication of Quasicrystalline Films, *Tribology Letters*, v.17, n° 3, 2004.

ANEXO I

RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA OBTENÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

Tabela 1.A – Módulo de elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]
1	100.83	0.779	0.513	0.592	0.187	640.432	1480.119	1.75E+011
2	100.77	0.853	0.559	0.611	0.242	534.051	1243.958	1.22E+011
3	101.00	0.792	0.551	0.554	0.238	620.904	1285.763	1.33E+011
4	101.08	0.832	0.538	0.613	0.219	563.551	1345.824	1.44E+011
5	100.52	0.811	0.534	0.595	0.215	590.371	1359.894	1.47E+011
6	100.95	0.740	0.474	0.503	0.237	711.771	1736.290	1.49E+011
7	100.44	0.806	0.541	0.571	0.235	596.148	1325.232	1.38E+011
8	100.73	0.717	0.454	0.505	0.212	755.635	1884.698	1.74E+011
9	101.42	0.743	0.484	0.512	0.231	709.258	1670.470	1.58E+011
10	101.28	0.770	0.500	0.533	0.237	658.659	1560.098	1.39E+011
Average	100.90	0.784	0.515	0.559	0.225	638.078	1489.235	1.48E+011
Std. Dev.	0.31	0.043	0.036	0.044	0.017	71.064	216.316	1.7042e+010
CV	0.31	5.491	6.906	7.816	7.533	11.137	14.525	11.515

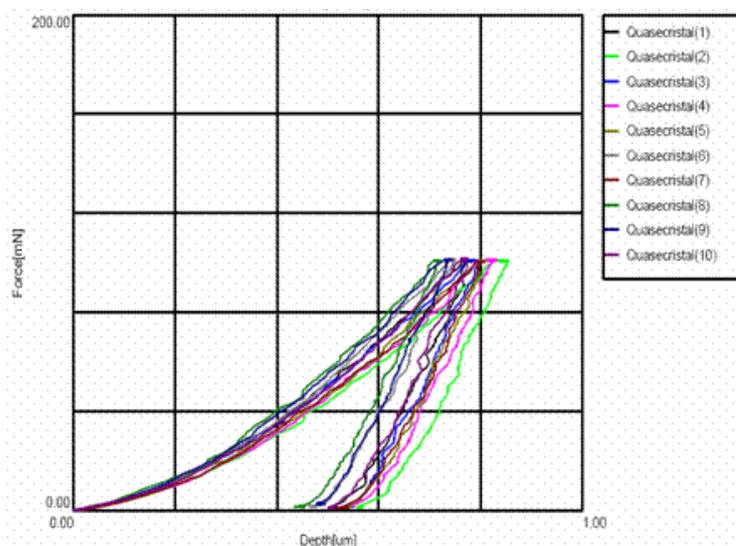


Figura 1.A – Força x Profundidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g.

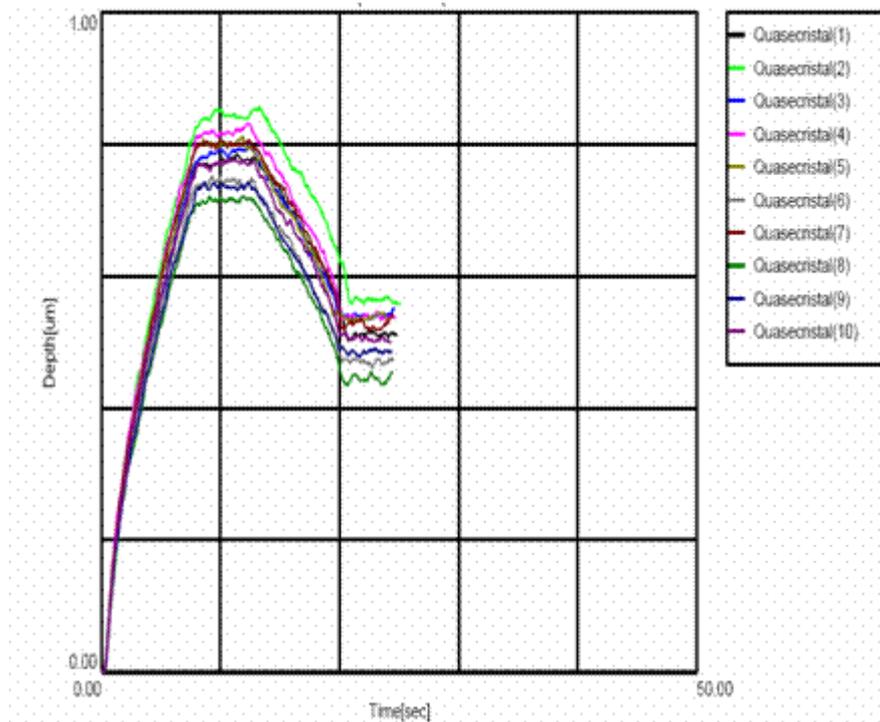


Figura 2.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g.

Tabela 2.A – Módulo de elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]
1	256.20	1.292	0.879	0.902	0.390	592.091	1279.692	1.31E+011
2	256.20	1.330	0.898	0.945	0.385	558.874	1224.652	1.27E+011
3	252.79	1.348	0.927	0.955	0.393	536.554	1136.218	1.2E+011
4	257.53	1.282	0.856	0.916	0.366	604.833	1355.062	1.41E+011
5	256.77	1.259	0.822	0.877	0.382	625.486	1467.929	1.41E+011
6	256.58	1.298	0.877	0.902	0.395	587.958	1286.942	1.32E+011
7	256.96	1.342	0.935	0.958	0.383	550.877	1133.947	1.26E+011
8	255.82	1.298	0.893	0.950	0.348	586.220	1237.937	1.41E+011
9	252.79	1.269	0.859	0.897	0.372	605.761	1322.579	1.38E+011
10	255.07	1.260	0.833	0.878	0.381	620.128	1417.866	1.38E+011
Average	255.67	1.298	0.878	0.918	0.380	586.878	1286.282	1.33E+011
Std. Dev.	1.66	0.033	0.037	0.032	0.014	29.658	109.678	7.3819e+009
CV	0.65	2.518	4.210	3.441	3.783	5.054	8.527	5.5308

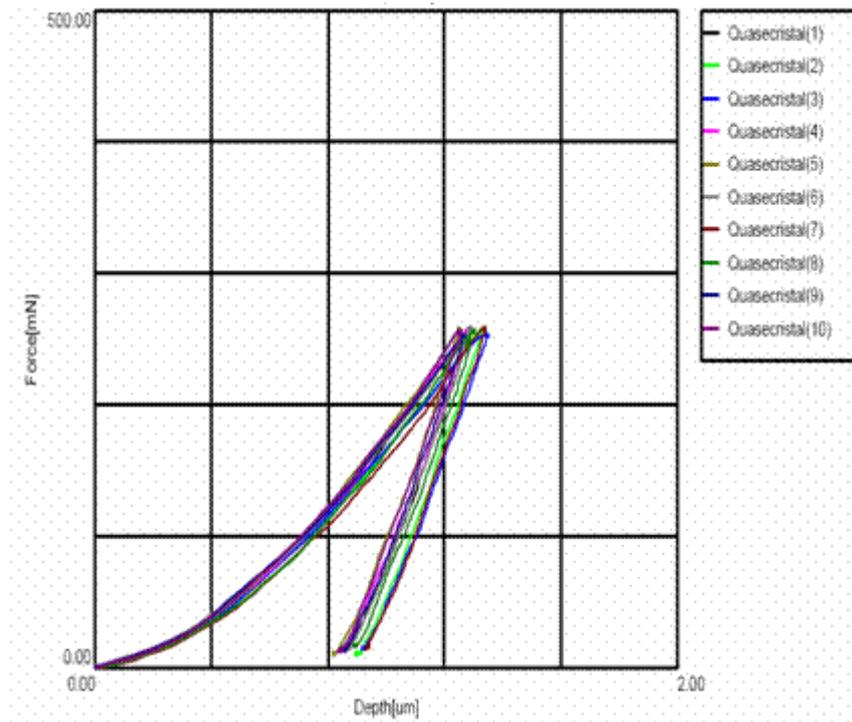


Figura 3.A – Força x Profundidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g.

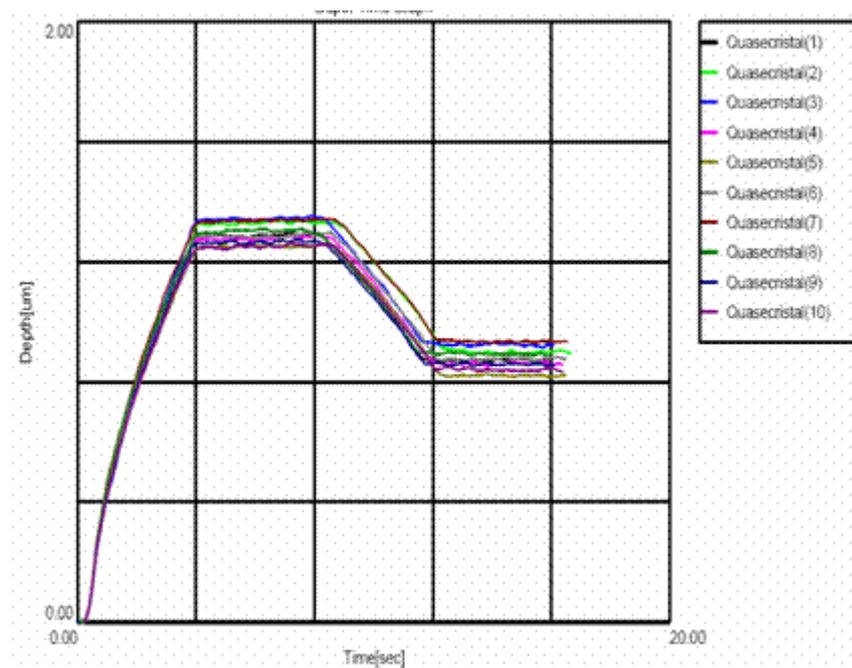


Figura 4.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g.

Tabela 3.A – Módulo de elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g.

SEQ	Force1	Depth1	Depth2	Depth3	Depth4	DHV-1	DHV-2	Elasticity
	[mN]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]			[Pa]
1	502.14	1.928	1.270	1.336	0.592	521.166	1202.122	1.12E+011
2	502.90	1.929	1.254	1.320	0.608	521.623	1234.610	1.1E+011
3	503.28	1.876	1.204	1.281	0.595	551.635	1339.076	1.17E+011
4	503.09	1.939	1.270	1.337	0.602	516.249	1203.233	1.1E+011
5	505.18	1.870	1.215	1.308	0.562	557.332	1319.925	1.23E+011
6	508.59	1.879	1.223	1.306	0.573	556.003	1312.963	1.21E+011
7	507.83	1.898	1.241	1.328	0.570	544.158	1271.347	1.19E+011
8	503.28	1.848	1.210	1.280	0.568	568.900	1326.946	1.24E+011
9	505.56	1.890	1.252	1.332	0.557	546.280	1244.761	1.22E+011
10	504.42	1.830	1.198	1.250	0.579	581.270	1355.815	1.23E+011
Average	504.63	1.889	1.234	1.308	0.581	546.462	1281.080	1.18E+011
Std. Dev.	2.17	0.036	0.027	0.029	0.018	21.411	57.199	5.5113e+009
CV	0.43	1.896	2.191	2.220	3.052	3.918	4.465	4.6650

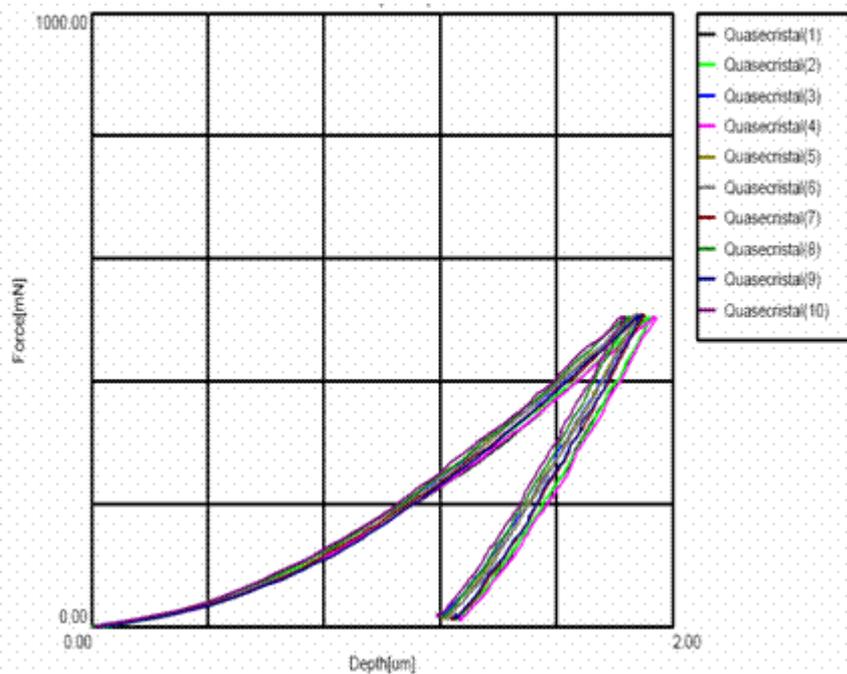


Figura 5.A – Força x Profundidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g.

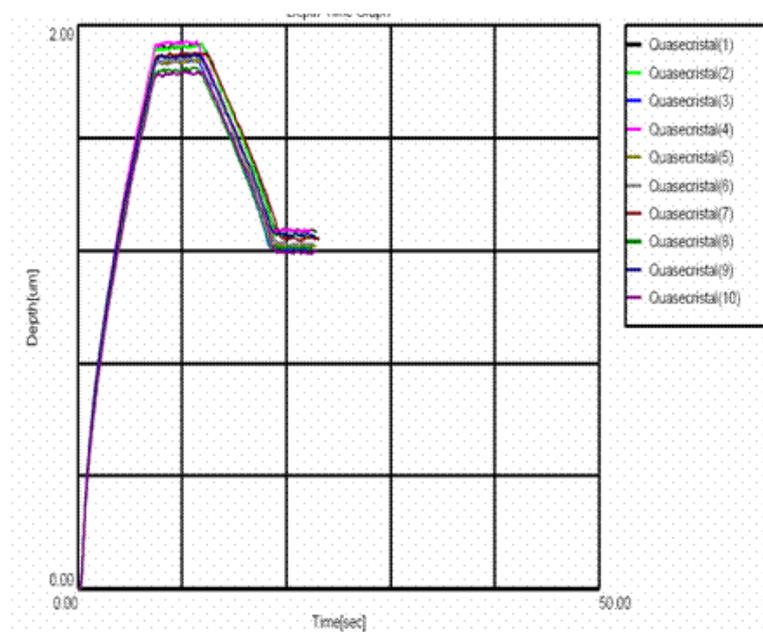


Figura 6.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga quasicristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g.

Tabela 4.A – Módulo de elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]
1	100.69	0.871	0.469	0.500	0.371	512.133	1763.512	8.82E+010
2	100.63	0.885	0.457	0.532	0.353	495.736	1862.874	8.83E+010
3	101.14	0.850	0.442	0.525	0.325	540.609	1998.409	9.89E+010
4	100.86	0.891	0.462	0.544	0.348	490.054	1822.878	8.77E+010
5	100.89	0.865	0.451	0.519	0.346	519.665	1913.317	9.3E+010
6	100.72	0.861	0.461	0.503	0.357	524.706	1830.038	9.26E+010
7	100.77	0.841	0.435	0.487	0.354	549.669	2053.150	9.69E+010
8	101.50	0.881	0.477	0.551	0.330	504.171	1723.494	9.44E+010
9	100.80	0.895	0.469	0.510	0.386	485.118	1770.048	8.17E+010
10	100.89	0.854	0.464	0.530	0.324	533.116	1809.052	9.89E+010
Average	100.89	0.870	0.459	0.520	0.349	515.498	1854.677	9.21E+010
Std. Dev.	0.26	0.018	0.013	0.020	0.020	21.887	105.377	5.5607e+009
CV	0.25	2.116	2.795	3.863	5.645	4.246	5.682	6.0396

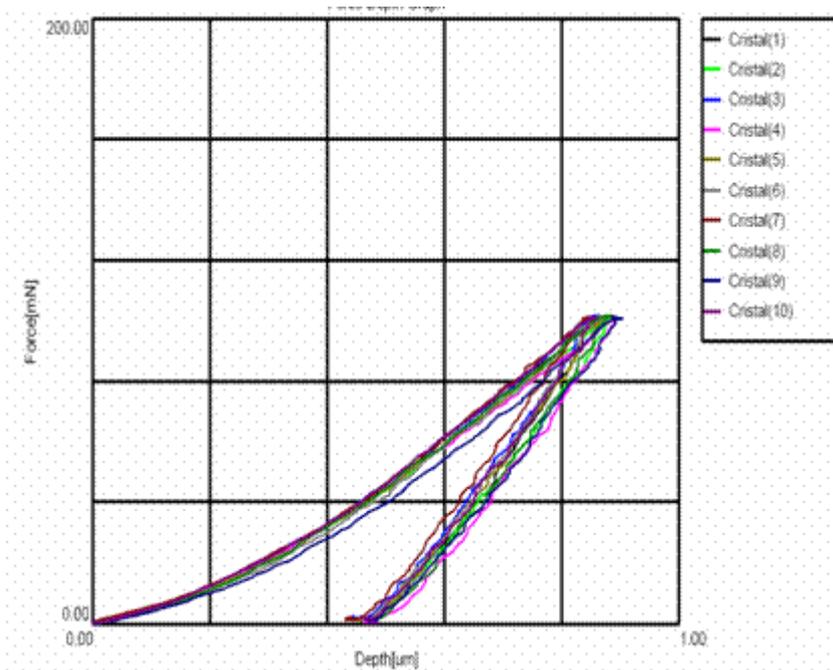


Figura 7.A – Força x Profundidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g.

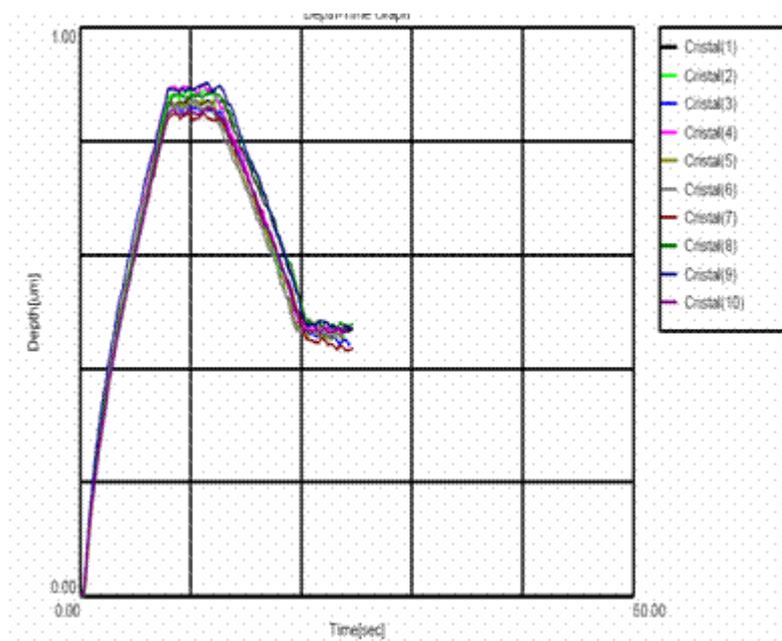


Figura 8.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 10g.

Tabela 5.A – Módulo de elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]
1	251.63	1.815	1.062	1.104	0.711	294.669	860.832	5.15E+010
2	256.38	1.680	0.967	1.018	0.663	350.360	1058.320	6.09E+010
3	256.57	1.630	0.899	0.945	0.685	372.760	1224.746	6.31E+010
4	252.78	1.638	0.925	0.977	0.661	363.702	1140.673	6.29E+010
5	249.18	1.624	0.880	0.962	0.661	364.748	1241.153	6.4E+010
6	257.51	1.712	0.955	1.033	0.679	338.986	1088.977	5.86E+010
7	257.14	1.692	0.922	0.984	0.708	346.595	1166.487	5.82E+010
8	252.96	1.790	1.006	1.053	0.737	304.564	964.691	5.17E+010
9	252.97	1.684	0.886	0.931	0.753	344.196	1242.728	5.61E+010
10	252.76	2.046	1.172	1.272	0.774	232.998	709.424	4.07E+010
Average	253.99	1.731	0.967	1.028	0.703	331.358	1069.803	5.68E+010
Std. Dev.	2.76	0.128	0.092	0.101	0.041	42.726	177.242	7.1695e+009
CV	1.09	7.382	9.460	9.801	5.788	12.894	16.568	12.631

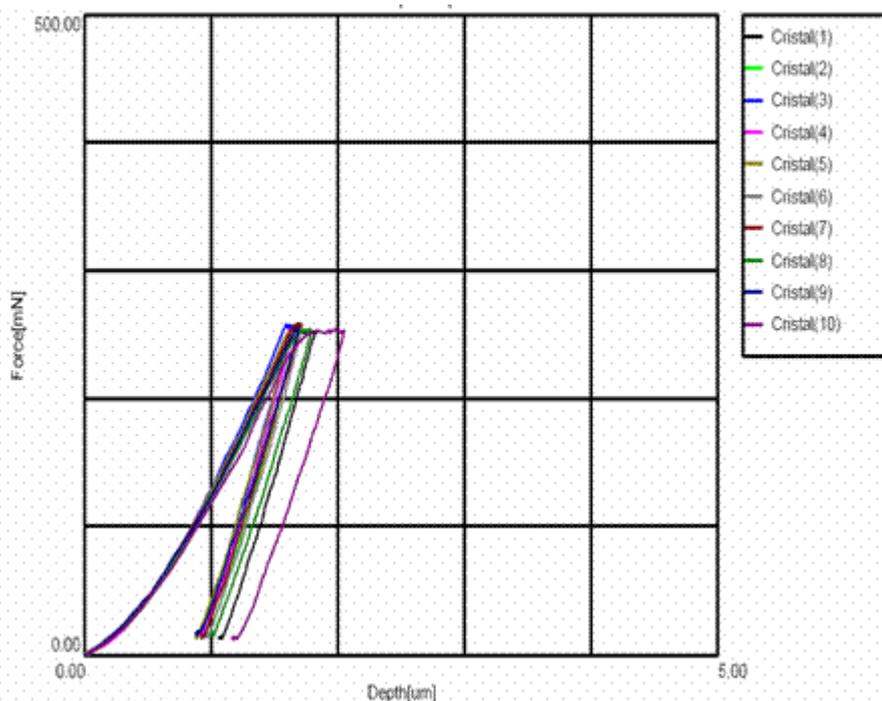


Figura 9.A – Força x Profundidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g.

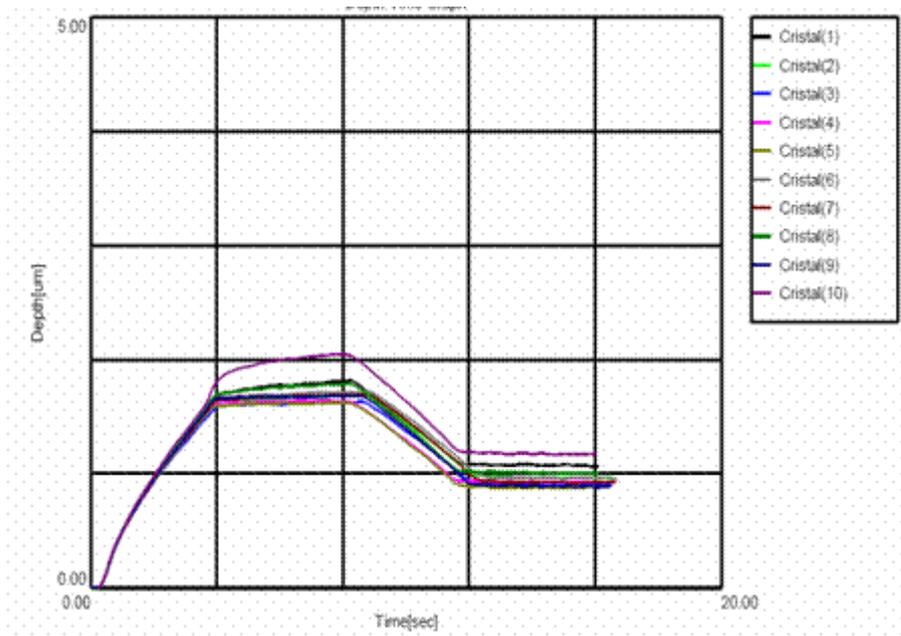


Figura 10.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 25g.

Tabela 6.A – Módulo de elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]
1	506.86	2.479	1.381	1.576	0.903	318.168	1026.010	5.87E+010
2	502.70	2.393	1.302	1.444	0.949	338.829	1144.381	5.88E+010
3	500.61	2.518	1.383	1.567	0.952	304.568	1009.772	5.43E+010
4	505.14	2.809	1.537	1.839	0.970	246.934	824.529	4.63E+010
5	504.37	3.116	1.671	2.099	1.017	200.451	696.841	3.89E+010
6	502.29	3.158	1.647	2.123	1.035	194.333	714.688	3.74E+010
7	503.41	3.632	1.958	2.556	1.076	147.227	506.639	3.02E+010
8	508.90	3.755	1.989	2.640	1.115	139.266	496.566	2.84E+010
9	504.54	3.879	2.028	2.796	1.082	129.392	473.522	2.77E+010
10	506.05	4.061	1.824	2.904	1.157	118.378	586.657	2.48E+010
Average	504.49	3.180	1.672	2.154	1.026	213.755	747.960	4.05E+010
Std. Dev.	2.41	0.623	0.270	0.544	0.082	83.424	243.894	1.3190e+010
CV	0.48	19.584	16.145	25.235	7.996	39.028	32.608	32.532

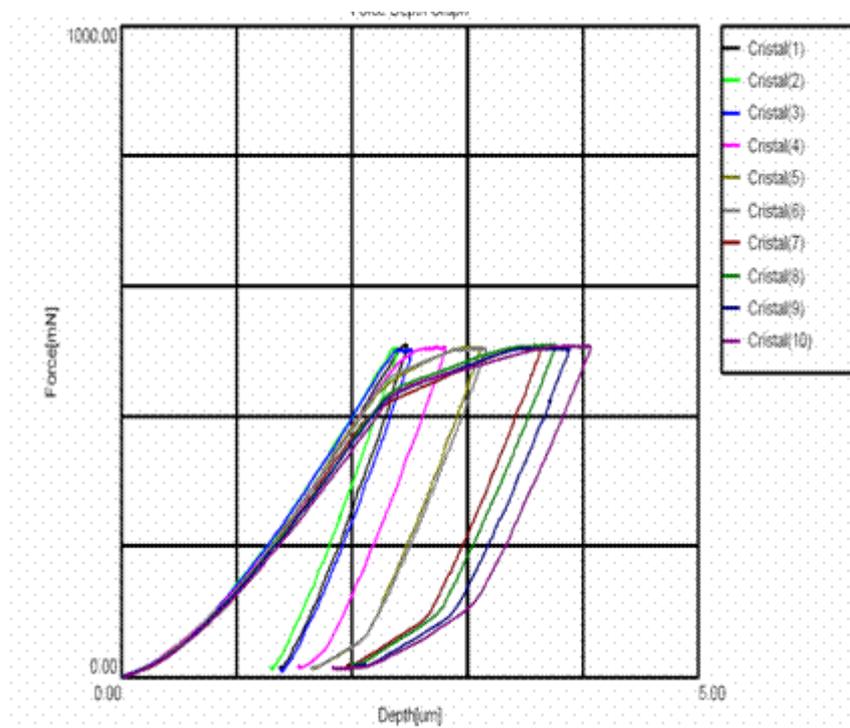


Figura 11.A – Força x Profundidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g.

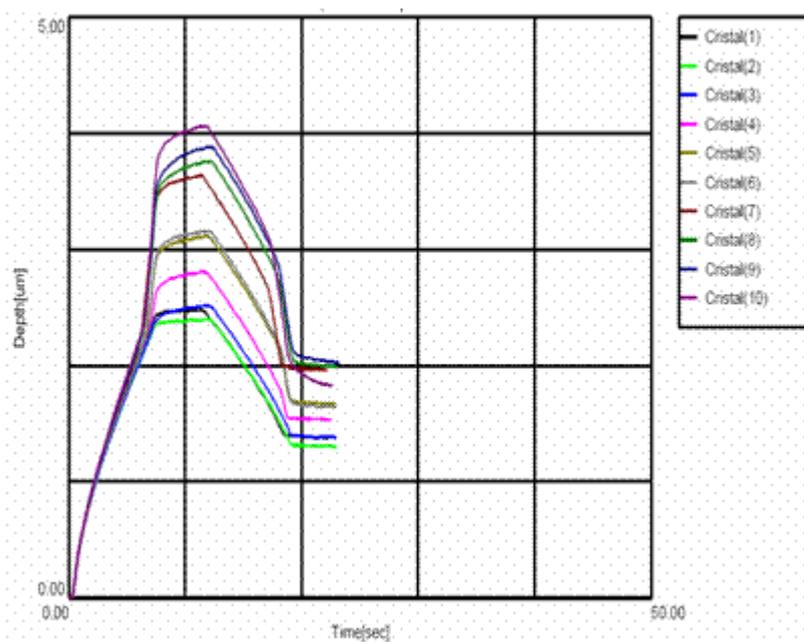


Figura 12.A – Profundidade x Tempo para a obtenção do Módulo de Elasticidade da liga cristalina AlCuFe submetida a uma carga de 50g.

ANEXO II

RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA A OBTENÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

Tabela 1.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Quasicristal com a aplicação das cargas de 50, 25 e 10g.

TESTES	CARGAS		
	50g	25g	10g
1	787	648	768
2	755	796	783
3	897	916	691
4	783	765	684
5	838	799	714
6	841	996	896
7	889	923	823
8	786	772	905
9	774	925	821
10	758	922	871
Máx.	897	996	905
Mín.	755	648	684
Média	811	846	796
Des. Padr.	52,08	106,09	81,72
Coef. Var.	6,42	12,54	10,27

Tabela 2.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Quasicristal com a aplicação da carga de 100g.

TESTES	L1	L2	FISSURA	HV
1	15,17	15,85	16,39	771
2	15,96	15,74	13,86	738
3	15,12	15,46	5,52	793
4	15,29	17,82	7,02	677
5	15,36	15,98	4,55	755
6	15,05	15,53	5,44	793
7	15,84	16,12	13,96	726
8	15,66	16,10	8,38	735
9	15,47	15,76	5,66	760
10	14,79	15,78	13,51	794
Máximo				794
Mínimo				677
Média				754
Desvio Padrão				36,96
Coefficiente de Variância				4,90

Tabela 3.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação da carga de 200g.

TESTES	L1	L2	FISSURA	HV
1	21,91	22,50	37,73	752
2	21,97	22,70	32,36	743
3	21,24	21,85	25,77	799
4	23,18	22,89	29,90	699
5	22,55	22,56	23,44	729
6	22,51	24,14	26,73	682
7	22,40	23,03	26,26	719
8	21,56	22,69	16,87	758
9	22,34	22,89	18,55	725
10	21,75	23,12	21,90	737
Máximo				799
Mínimo				682
Média				734
Desvio Padrão				32,44
Coefficiente de Variância				4,42

Tabela 4.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação das cargas de 50, 25 e 10g.

TESTES	CARGAS		
	50g	25g	10g
1	759	862	794
2	769	822	805
3	738	892	757
4	774	748	877
5	848	910	614
6	782	798	753
7	800	807	912
8	816	786	809
9	771	818	727
10	742	869	922
Máx.	848	910	922
Mín.	738	748	614
Média	780	831	797
Des. Padr.	33,68	50,77	92,73
Coef. Var.	4,32	6,11	11,64

Tabela 5.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação da carga de 100g.

TESTES	L1 (µm)	L2 (µm)	FISSURA (µm)	HV
1	15,14	17,77	9,3	685
2	14,50	16,37	5,75	778
3	14,73	16,13	3,22	779
4	14,50	16,16	23,02	789
5	14,99	15,98	6,33	773
6	13,51	15,55	1,4	878
7	15,04	16,86	3,01	729
8	14,71	17,04	4,32	736
9	14,15	17,51	2,23	740
10	15,37	16,63	16,79	724
Máximo				878
Mínimo				685
Média				761
Desvio Padrão				52,14
Coefficiente de Variância				6,85

Tabela 6.B – Microdureza Vickers em uma amostra de Cristal com a aplicação da carga de 200g.

TESTES	L1 (µm)	L2 (µm)	FISSURA (µm)	HV
1	20,30	23,36	32,7	778
2	21,08	24,10	24,56	727
3	20,60	24,60	36,44	726
4	20,85	24,67	27,34	716
5	20,97	26,23	14,72	666
6	21,13	24,19	38,44	722
7	21,38	24,71	23,68	698
8	21,16	23,44	25,57	746
9	21,84	25,31	36,38	667
10	20,99	24,50	40,55	717
Máximo				778
Mínimo				666
Média				716
Desvio Padrão				33,71
Coefficiente de Variância				4,71