5 Resultados

5.1. Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural foi realizada através de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas pelo método convencional de lixamento (granulometria de 220 a 1200) e polimento semiautomático com pasta de diamante de 6 μ m a 1 μ m, seguido de ataque químico a fim de revelar a microestrutura de cada aço.



Figura 5. 1- Caracterização microestrutural dos aços estudados.

Pode se observar na Figura 5.1 as microestruturas obtidas para as amostras dos aços API P110 e API X80. O aço P110 apresentou uma microestrutura martensitica revenida e o aço X80 apresentou microestrutura Ferritica Bainitica com presença de microconstituinte austenita-martensita (AM) de morfologia alongada e massiva tanto nos contornos de grão como no interior dos grãos. na Tabela 5.1 é apresentada a composição química dos aços estudados.

Tabela 5. 1 Composição química dos aços de estudo.

Material	С	Mn	Si	Nb	Ti	Cr	Mo	V	Р	S	Ν
X80	0,04	1,85	0,18	0,073	0,016	0,32	0,03	-	0,024	0,004	0,004
P110	0,23	0,99	0,2	0,001	0,026	0,31	0,05	0,004	0,012	0,003	I

5.2. Ensaio de microdureza

A Tabela 5. 2 mostra os resultados obtidos para os aços estudados, onde o aço API 5CT P110 apresenta dureza 21% mais alta em relação ao aço API 5L X80. Este resultado concorda com a microestrutura que o aço possui uma matriz martensitica revenida.

Tabela 5. 2- Resultados do ensaio de microdureza em escala Vickers HV 500g dos aços API 5L X80 e API 5CT P110.

MICRODUREZA Vickers HV 500g									
Posição Aço	API 5L X80	API 5CT P110							
1	244	309							
2	237	311							
3	244	302							
4	239	308							
5	229	295							
Valor Médio	238.9	305							

5.3. Ensaio de perda de massa

O desenvolvimento dos ensaios de perda de massa nas condições estabelecidas de pressão, temperatura e tempo permitiram estudar e avaliar as camadas dos produtos de corrosão formados e determinar as taxas de corrosão.

Foi possível observar a variação na morfologia, espessura e composição química das camadas formadas à medida que foi modificada a condição do ensaio.

Para cada ensaio realizado foi repetido o mesmo procedimento de preparação dos corpos de prova e de solução. Todos os corpos de prova foram pesados no início e no final de cada teste para a determinação das taxas de corrosão seguindo as especificações das normas ASTM G1-03 e ASTM D2866-11. [32,33].

A seguir serão apresentados os resultados por tempos de imersão, para simplificar a nomenclatura a partir deste ponto os aços serão referidos apenas por X80 e P110.

5.3.1.

Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 25ºC por 7 dias.

Na figura 5.2 pode se observar, por análise visual, que ocorreu a formação de corrosão generalizada. Esta corrosão ocorreu na forma de uma camada de produtos de corrosão de cor preta em toda a extensão da superfície do corpo de prova, para cada um dos aços.

Ao comparar o aço P110 com o aço X80 percebe-se que, aparentemente, a camada formada na superfície do P110 parece ser menos densa do que aquela formada sobre o X80.





Figura 5. 2- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 25°C após 7 dias de imersão.

Após o término do ensaio foi retirado um corpo de prova de cada tipo de aço e levado para análise por MEV e EDS com o objetivo de observar a morfologia e determinar a composição química da camada formada.

A Figura 5.3 e 5.4 mostram a morfologia da camada formada na superfície de cada aço. A análise por EDS sugere apenas a presença de NaCl (Cloreto de Sódio) e Fe^o (Ferro metálico) como produtos de corrosão. Conforme mostrado no espectro EDS, além dos elementos Na e Cl, aparecem também Fe, C e O. No entanto a difração de Raios-X, conforme Figura 5.5 a e b, identifica somente a presença de NaCl e Fe, conforme as análises por EDS. Não havendo, portanto a presença de FeCO₃ conforme indicado na literatura. [2,3,4].

A superfície analisada nesta condição apresentou morfologia coerente com a análise EDS e de Raios-X, pois não houve formação de cristais uniformes característicos da corrosão por CO₂, corroborando que nesta condição não houve a formação da camada de FeCO₃.





Figura 5. 3- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 7 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 5.4 é apresentada a análise da seção transversal de cada aço, após 7 dias de imersão. Nota-se a ausência de uma camada entre o aço e a resina.



Figura 5. 4- Análise da seção transversal do aço P110 e X80 após 7 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 5.5 são apresentados os perfis de difração de raios X das amostras X80 e P110, tanto para as superfícies (fig 5.5 a) como para as amostras removidas

das superfícies (Pó) (fig 5.5 b). Os difratogramas foram comparados com os dados reportados no banco de dados Powder Diffraction Files (PDF) para o Fe (PDF:87-0721) e NaCl (PDF: 05-0628).

Em ambos os casos observa-se a linha de difração principal de maior intensidade do Fe^o na posição 2Θ = 44,7.







(b)

Figura 5. 5- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (25°C) após 7 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.2. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 50ºC por 7 dias.

Na Figura 5.6 se observa corrosão localizada na superfície para ambos os aços, após 7 dias de imersão a 50°C. No X80 houve corrosão tipo mesa, típica da corrosão por CO₂.



Figura 5. 6- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 50°C após 7 dias de imersão.

A Figura 5.7 mostra o aspecto da superfície dos aços a 50°C após 7 dias de imersão. A camada de produtos de corrosão analisado apresentou a formação de cristais equiaxiais de morfologia característica de corrosão por CO_2 , cuja presença se deve ao crescimento de um filme de produtos de corrosão constituído por Carbonato de Ferro (FeCO₃).

A análise por EDS confirmou a presença de carbono e oxigênio.

Na Figura 5.8 são apresentadas as superfícies transversais das camadas de produtos de corrosão formadas nos dois aços estudados. Como pode ser observado houve formação de um filme que aparece com coloração cinza entre o aço e a resina. O filme é constituído por duas camadas que tem como característica

comum a sua composição química de FeCO₃, mas que diferem em morfologia e espessura.



Figura 5. 7-Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 7 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Observa-se também que as camadas tem uma aparência frágil, pois estas apresentaram trincas, que podem ter sido consequência da manipulação das amostras ou do mesmo mecanismo de formação do filme. No entanto, a morfologia granular é evidente na imagem por MEV (fig 5.8) indicando que as

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221649/CA

mesmas são de natureza frágil. A composição química destas camadas foi verificada por EDS e DRX (como mostrado nas Figuras 5.8 e 5.9).



Figura 5. 8- Análise da seção transversal do aço P110 e X80 após7 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

O espectro de difração de raios X foi comparado com os dados reportados no banco de dados (PDF: 29-0696) cujo padrão definiu a presença de FeCO₃.

Em ambos os casos pode-se observar a linha de difração principal de maior intensidade do FeCO₃ na posição 2Θ = 32.02°.







(b)

Figura 5. 9- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (50°C) após 7 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.3.

Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 75ºC por 7 dias.

A Figura 5.10 mostra o aspecto final da superfície de cada aço testado, pode-se observar corrosão localizada tanto no X80 como no P110.



Figura 5. 10- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 75°C após 7 dias de imersão.

A observação por MEV das superfícies do X80 e P110 obtidas após 7 dias de imersão a 75°C, mostraram uma morfologia similar para ambos aços, composta por cristais de FeCO₃, sendo verificado por meio de EDS como mostrado na Figura 5.11.





Figura 5. 11-Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 7 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 5.12 mostra-se o filme de produtos de corrosão formado para cada aço, pode-se observar um filme de maior espessura no aço P110, apresentando uma linha bem definida (na parte superior do filme, perto da resina), que divide o filme em duas camadas. No aço X80 o filme formado é um pouco mais irregular na parte inferior perto do substrato metálico.

A camada de corrosão formada foi analisada por EDS, Figura 5.12, mostrando a presença de oxigênio, ferro e carbono indicando a formação de Carbonato de Ferro (FeCO₃) a presença de Si foi considerada como possível contaminação pelo polimento, os outros elementos presentes são componentes da composição química dos aços estudados.



Figura 5. 12- Análise da seção transversal do aço P110 e X80 após 7 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 5.13 são apresentados os perfis de difração de raios X das amostras do X80 e P110 analisados pelo método do pó e rasante. Estes perfis apresentaram como principal fase o Carbonato de Ferro representado pela

presença dos picos de maior intensidade, sendo comparado com o padrão do FeCO₃ (PDF: 29-0696).



⁽b)

Figura 5. 13- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (75°C) após 7 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.3.1. Taxas de corrosão obtidas após 7 dias de imersão nas 3 temperaturas de trabalho

Na tabela 5.3 é apresentado um resumo das taxas de corrosão calculadas segundo a norma ASTM D 2688-11. Após 7 dias de imersão nas três temperaturas estudadas.

Material	Temperatura ℃	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	25°C		4.57	6.19	56.2	1.43
P110	P110 50°C	7	4.4	6.14	58.4	1.48
	75°C		4.39	6.1	23.9	0.60
Material	Temperatura	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	C					
	25°C		4.57	6.19	63.1	1.60
X80	50°C	7	4.4	6.11	60.7	1.54
	75°C		4.39	6.1	28.7	0.73

Tabela 5. 3- Taxas de corrosão após 7 dias de imersão

Como pode ser observado na tabela 5.2, os valores de taxa de corrosão diminuem à medida que a temperatura aumenta isto tanto para o aço X80 quanto para o P110.

Os valores obtidos a 25°C e 50°C são muito próximos, enquanto a taxa de corrosão a 75°C é aproximadamente 40% menor.

5.3.4. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 25ºC por 15 dias.

Na Figura 5.14 é mostrado o aspecto da superfície dos aços após 15 dias de imersão a 25°C. Pode-se observar a corrosão generalizada tanto no aço X80 quanto no P110, com a formação de uma camada de coloração irregular.



Figura 5. 14- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 25°C após 15 dias de imersão.

Na Figura 5.15 se observa a morfologia do filme obtido para esta condição, onde a composição química determinada por EDS e DRX, apresenta como principais compostos o Cloreto de Sódio e o Ferro (vide a Figura 5.16 e 5.17), observando-se também certa granulometria.

A análise por MEV da seção transversal (Figura 5.16) mostra que os filmes formados pelos produtos do processo corrosivo tanto o X80 quanto o P110, apresentaram características similares, entre elas a ausência de uma camada constituída por Carbonato de Ferro. As análises por DRX na figura 5.17, confirmam a ausência do composto de carbonato de ferro e indicam a presença de Halita (NaCl) e Fe para ambos os aços.



Figura 5. 15- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 15 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.



Figura 5. 16- Analise da seção transversal do aço P110 e X80 após 15 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.



(a)



(b)

Figura 5. 17- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (25°C) após 15 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.5. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 50ºC por 15 dias.

Por meio de observação visual é possível identificar a formação de uma camada de produtos de corrosão de cor preta nos dois aços, sendo aparentemente mais intensa para o aço P110.



Figura 5. 18- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 50°C após 15 dias de imersão.

Na Figura 5.19 é apresentada a aparência superficial do filme formado a 50°C após 15 dias de imersão, tendo uma morfologia granular devido ao crescimento de grãos equiaxiais de carbonato de ferro característicos do processo de corrosão por CO₂. A análise por EDS de alguns precipitados de morfologia diferente (como mostrado no ponto 2 do X80 e no ponto 1 do P110), indicaram a presença de compostos formados pelos elementos Cl e Na.



Figura 5. 19- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 15 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Nesta condição de trabalho é notável o crescimento do filme em ambos os aços. Sendo o filme formado no aço X80, aparentemente, mais compacto. As analises por EDS (Figura 5.19 e 5.20) e DRX (Figura 5.21) indicam a formação de carbonato de ferro, uma vez que os elementos presentes em maior proporção dos espectros EDS foram o Fe, C e O, e o composto determinado no DRX foi a siderita.



Figura 5. 20- Analise da seção transversal do aço P110 e X80 após 15 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

A análise de diferentes pontos (Figura 5.20) da camada formada tanto no P110 como no X80 mostra a presença de C, O e Fe e na análise por DRX a

Figura 5. 21- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (50°C) após 15 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.6. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 75ºC por 15 dias.

A formação de uma camada de cor preta (Figura 5.22) foi observada em toda a superfície de ambos os aços.

Figura 5. 22- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 75°C após 15 dias de imersão.

A morfologia da camada (Figura 5.23) após 15 dias de imersão a 75°C mostra cristais característicos da corrosão por CO_2 , cuja composição química foi obtida por EDS em diferentes pontos da camada, identifica C, Fe e O como principais elementos.

As micrografias obtidas por MEV da seção transversal (Figura 5.24) mostram formação de camadas com morfologia similar para ambos os aços apresentando menor espessura quando comparadas com as obtidas a 50°C, composta por FeCO_{3.}

Na figura 5.25 o espectro de DRX confirma a presença de $FeCO_3$ como produto de corrosão.

Figura 5. 23- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 15 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5. 24- Analise da seção transversal do aço P110 e X80 após 15 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

(b)

Figura 5. 25- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (75°C) após 15 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.6.1. Taxas de corrosão obtidas após 15 dias de imersão nas 3 temperaturas de trabalho

Na tabela 5.4 é apresentado um resumo das taxas de corrosão calculadas segundo a norma ASTM D 2688-11. Após 15 dias de imersão nas três temperaturas.

Material	Temperatura ℃	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	25°C		4.07	6.34	39.7	1.00
P110	50°C	15	4.5	6.33	25.2	0.63
	75°C		4.55	5.95	8.3	0.21
	Tama		**			
Material	°C	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
Material	°C 25°C	Tempo/ Dias	pH inicial 4.07	pH final 6.42	mpy 47.8	mm/y 1.21
Material X80	25°C 50°C	Tempo/ Dias	pH inicial 4.07 4.5	pH final 6.42 6.37	mpy 47.8 24.5	mm/y 1.21 0.62

Tabela 5. 4- Taxas de corrosão após 15 dias de imersão

Com este tempo de imersão percebe-se a redução da taxa de corrosão a medida que aumenta a temperatura, sendo similares os valores para cada condição nos dois aços.

5.3.7.

Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 25ºC por 21 dias.

Na Figura 5.26 estão apresentadas as superfícies dos corpos de prova após 21 dias de imersão a 25°C, pode-se observar a formação de uma camada de coloração irregular na superfície dos aços.

Figura 5. 26- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 25°C após 21 dias de imersão.

A analise realizada sobre a superfície de cada corpo de prova testado indica a ausência da camada de Carbonato de Ferro como mostrado nas micrografias (Figura 5.27), já que não houve a formação dos cristais característicos do FeCO_{3.}

Figura 5. 27- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 21 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 5.28 pode-se observar a seção transversal dos corpos de prova, e os espectros EDS nos dois aços mostrou a presença de Fe, C e O como principais elementos. Na micrografia do X80 pode-se observar uma pequena camada formada de morfologia irregular, cuja composição química foi analisada por meio de difração de raios X, onde novamente o pico de maior intensidade corresponde ao Fe, além de apresentar Cloreto de Sódio.

As análises indicam não haver a presença de FeCO₃ para esta condição.

Figura 5. 29 Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (25°C) após 21 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.8. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 50ºC por 21 dias.

Após 21 dias de imersão a 50°C, foi mostrada a formação de uma camada de produtos de corrosão nos dois aços, como mostrado na Figura 5.30. Estes produtos são bem mais visíveis sobre a superfície do aço indicando a formação de uma camada mais espessa.

Figura 5. 30- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 50°C após 21 dias de imersão.

Nesta condição de trabalho, a morfologia do filme exibe a formação de camadas características do processo de corrosão por CO_2 , apresentando morfologia granular com crescimento de cristais de carbonato de ferro (FeCO₃), como observado na figura 5.31.

Figura 5. 31- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 21 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na figura 5.32 são apresentados os perfis das camadas formadas, após 21 dias de imersão a 50°C. Como pode ser observado, o filme formado no aço P110 é constituído por camadas melhor formadas, de morfologia regular e compacta, além de ter uma espessura uniforme em toda a sua extensão, quando comparado com o filme formado no aço X80.

O filme formado no aço X80 é constituído por camadas de espessura maior do que as camadas do aço P110, mas sua morfologia é mais irregular e menos compacta e com aparência frágil.

Figura 5. 32-Analise da seção transversal do aço P110 e X80 após 21 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

As análises por DRX figura 5.33 confirmam a presença de FeCO_{3.}

(a)

(b)

Figura 5. 33- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (50°C) após 21 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.9.

Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 75ºC por 21 dias.

N a Figura 5.34 é mostrado o aspecto final dos corpos de prova após 21 dias de imersão a 75°C, aqui se pode observar a formação da camada de produtos de corrosão de cor preta em toda a superfície do metal.

Figura 5. 34- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 75°C após 21 dias de imersão.

Uma camada de Carbonato de Ferro, de aparência uniforme e regular é formada em toda a superfície metálica, conforme a Figura 5.35.

Nas micrografias é possível identificar alguns precipitados de sal entre os cristais de FeCO₃, sendo verificado por meio do EDS, como pode ser visto no ponto 3 indicado acima das camadas.

Figura 5. 35-Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 21 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Como pode ser observado na Figura 5.36, foram formados filmes de Carbonato de Ferro tanto no P110 quanto para o X80, com certa variação nas características morfológicas.

A morfologia da camada para o P110 é regular, compacta e de espessura menor quando comparada com aquela do X80, a qual tem uma espessura maior, mas com aparência irregular e apresentando trincas o que indica fragilidade.

Figura 5. 36- Analise da seção transversal do aço P110 e X80 após 21 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 5.37 são apresentados os espectros de difração de raios X, nos quais foi encontrada a presença de $FeCO_3$ como produtos de corrosão principal, tanto na analise do pó como na superfície, sendo verificado pela análise quantitativa.

As análises por DRX figura 5.37 mostram a presença de FeCO_{3.}

(b)

Figura 5. 37- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (75°C) após 21 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.9.1.Taxas de corrosão obtidas após 21 dias de imersão nas 3 temperaturas de trabalho

Na tabela 5.5 é apresentado um resumo das taxas de corrosão calculadas segundo a norma ASTM D 2688-11. [32] Após 21 dias de imersão nas três temperaturas.

Material	Temperatura °C	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	25°C		4.09	6.50	31.1	0.81
P110	50°C	21	4.17	6.63	22.6	0.57
	75°C		4.52	5.72	7.56	0.19
Material	Temperatura ℃	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	25°C		4.09	6.51	37	0.94
X80	50°C	21	4.17	6.8	15.2	0.38
	75°C		4.52	5.68	6.3	0.16

Tabela 5. 5- Taxas de corrosão após 21dias de imersão.

5.3.10. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 25ºC por 30 dias.

Os corpos de prova após 30 dias de imersão a 25°C (Figura 5.38) apresentaram corrosão localizada tanto para o X80 quanto para o P110.

Figura 5. 38- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 25°C após 30 dias de imersão.

A morfologia das camadas formadas após 30 dias de imersão a 25°C (Figura 5.39) se apresenta uniforme e regular com composição química Cl, Na, Fe, C, O, sendo os outros elementos próprios do metal.

Observa-se a formação uma camada fina tanto no X80 como no P110 (Figura 5.40) cuja composição química foi determinada por meio da análise por EDS onde se detectou os elementos C, O, Fe, Na e Cl.

Na análise por difração de raios X, se confirma a presença de NaCl e Fe e também FeCO₃. Deve ser observado, que a formação de FeCO₃ ocorre a temperatura de 25°C somente após 30 dias de imersão. A presença de FeCO₃ (Figura 5.41) apresenta os resultados de DRX, tanto para a superfície e o pó retirado dos corpos de prova, confirmando a presença de carbonato de ferro além do cloreto de sódio e ferro.

Figura 5. 39- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 30 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5. 40- Analise da seção transversal do aço P110 e API X80 em 30 dias de imersão a 25°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

(b)

Figura 5.41- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (25°C) após 30 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.11. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 50ºC por 30 dias.

Após 30 dias de imersão a 50°C, pode-se observar a corrosão localizada (Figura 5.42) sofrida pelos dois aços. O aço X80 apresentou corrosão tipo mesa (com bordas se assemelhando a rebarbas), e o P110 apresentou corrosão localizada tipo pite.

Figura 5. 42- Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 50°C após 30 dias de imersão.

Os grãos de cristais do carbonato de ferro (Figura 5.43) embora não tenham sido medidos, aparentemente se mostram maiores (>10µm) que os anteriores (<10µm) mostrando influência do tempo de imersão. O corte transversal (figura 5.44) revela que as camadas formadas são compactas, densas e uniformes nos dois aços. Análises por EDS e DRX (Figura 5.45) mostram a presença de FeCO₃ como produto de corrosão tanto na superfície como no produto obtido dos cupons de perda de massa (pó).

Figura 5. 43- Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 30 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5. 44- Analise da seção transversal do aço P110 e API X80 em 30 dias de imersão a 50°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

(a)

Figura 5. 45- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (50°C) após 30 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

5.3.12. Caracterização da camada formada na superfície do aço P110 e X80 a 75ºC por 30 dias.

A Figura 5.46 apresenta detalhe das superfícies expostas dos aços X80 e P110 após 30 dias de imersão a 75°C. Os dois aços apresentaram corrosão localizada com a formação de um filme da cor preta em toda a superfície, a qual foi analisada por MEV e DRX. O aço X80 apresentou corrosão tipo pite como mostrado na parte superior do corpo de prova (destaque em vermelho).

Figura 5. 46-Aspecto da superfície dos corpos de prova retirados do vaso de pressão a 75°C após 30 dias de imersão.

A morfologia da camada formada é uniforme e regular com cristais característicos do carbonato de ferro como mostrado na Figura 5.47.

A seção transversal (Figura 5.48) das camadas formadas, tanto no aço X80 como para o P110, após 30 dias a 75°C possui morfologia densa e compacta, sendo a maior camada aquela formada no aço X80. Nesta condição também apresenta grãos >10µm. A análise da composição química destas camadas corresponde a FeCO3 e NaCl as quais foram identificadas por EDS (Figura 5.48) e difração de raios X (Figura 5.49), a qual confirma a presença de carbonato de

ferro (FeCO₃) encontrado tanto na superfície, como no produto raspado dos corpos de prova (pó).

Figura 5. 47-Aspecto da superfície do aço P110 e X80 após 30 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5. 48- Análise da seção transversal do aço P110 e X80 após 30 dias de imersão a 75°C obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5. 49- Difratograma apresentado para o aço P110 e X80 a temperatura ambiente (75°C) após 30 dias de imersão (a) análise dos produtos de corrosão sobre a superfície pelo método rasante (b) análise dos produtos de corrosão em pó.

Na tabela 5.6 é apresentado um resumo das taxas de corrosão calculadas segundo a norma ASTM D 2688-11. Após 30 dias de imersão nas três temperaturas.

Material	Temperatura ℃	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	25°C		4.52	6.52	28.8	0.77
P110	50°C	30	4.2	5.88	18.1	0.45
	75°C		4.6	5.70	0.01	0.002
Material	Temperatura ℃	Tempo/ Dias	pH inicial	pH final	mpy	mm/y
	25°C		3.88	6.55	32.9	0.83
X80	50°C	30	4.2	5.66	11.9	0.30
	75°C		4.6	5.48	0.03	0.005

Tabela 5. 6 Taxas de corrosão após 30 dias de imersão.

5.4. Espessura das camadas

Foram realizadas medidas da espessura das camadas formadas para todas as condições estudadas. Um total de 5 medidas foi obtida, para cada uma das micrografias dos perfis da camada formada em cada condição estudada foi obtida por MEV, com aumento de 500 vezes. Na tabela 5.7 são apresentados os valores médios da espessura de cada camada formada a 25°C para todos os tempos de imersão.

Tabela 5. 7- Espessura das camadas a 25°C.

Espessura 25°C (μm)								
Tempo Aço	P110	X80						
7 dias	-	-						
15 dias	6.98	4.68						
21 dias	4.24	8.71						
30 dias	10.25	12.15						

Figura 5. 50- Espessura das camadas a 25°C.

Na figura 5.51 são mostradas as medidas realizadas para os aços a 50 °C após 7, 15, 21 e 30 dias de imersão.

Figura 5. 51- Espessura das camadas a 50°C.

O valor médio medido para cada uma das condições a 50°C para o aço P110 e X80 está mostrado na tabela 5.8.

Espessura 50°C (µm)							
Tempo Aço	P110	X80					
7 dias	109.49	80.01					
15 dias	94.9	83.48					
21 dias	71.25	89.46					
30 dias	90.60	89.87					

Tabela 5. 8 Espessura das camadas a 50°C.

Na Figura 5.52 são mostradas as camadas obtidas por MEV todas com aumento de 500X, após 7, 15, 21 e 30 dias a 75°C

Na tabela 5.9 são mostrados os valores médios calculados para as camadas formadas a 75°C após cada tempo de imersão.

Espessura 75°C (μm)								
Tempo Aço	P110	X80						
7 dias	41.23	29.30						
15 dias	45.70	38.85						
21 dias	40.43	54.56						
30 dias	57.1	61.85						

Tabela 5. 9 Espessura das camadas a 75°C.

Os dados das tabelas 5.7, 5.8 e 5.9, mostram que a maior espessura de camada ocorreu para a temperatura de 50° C, independente do tempo e do tipo de aço.

Figura 5. 52- Espessura das camadas a 75°C.

5.5. Ensaios eletroquímicos

Para cada condição de trabalho foi usado um corpo de prova de cada aço (ver figura 4.3). As técnicas eletroquímicas foram aplicadas na seguinte sequência; Resistência à Polarização Linear (RPL), Impedância Eletroquímica (EIS) e Polarização Tafel para cada tempo estabelecido.

Estes testes permitiram determinar as taxas de corrosão além de identificar o mecanismo de corrosão. As taxas de corrosão foram calculadas com as equações 5,6 citadas anteriormente.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados através dos gráficos de Nyquist obtidos com o programa IviumSoft para as diferentes condições de trabalho.

A varredura utilizada na resistência à polarização linear foi de ± 20 mV e para espectroscopia de impedância eletroquímica foi aplicado 1mV de amplitude e 100KHz- 0.0001Hz de frequência e para a polarização tafel foi realizada uma varredura de ± 200 mV com velocidade de varredura de 0.16 mV/s.

5.5.1. Resultados eletroquímicos para o API 5CT P110 e API 5L X80 a 25ºC

Na tabela 5.10 e 5.11 são apresentados os valores da Rp e as taxas de corrosão calculadas para 7, 15, 21 e 30 dias a 25°C para o P110 e X80. Foi observado um crescimento da Rp com o aumento do tempo de imersão, portanto a taxa de corrosão diminui. Os dois aços apresentaram valores similares sendo que a menor taxa de corrosão foi obtida para o P110 independente do tempo de imersão.

Tabela 5. 10- Valores de Resistência à polarização (RPL), corrente de corrosão (Icorr), Velocidade de corrosão (Vcorr) do Aço o P110 a 25°C.

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	lcorr (μA/cm²)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	73.80	152.76	118.9	54.9	1.38
15	97.26	201.30	90.3	41.7	1.05
21	125.00	258.75	70.2	32.4	0.82
30	134.50	278.40	65.2	30.15	0.75

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	lcorr (μA/cm²)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	44.11	91.3	149.01	68.8	1.73
15	52.1	107.8	126.2	58.3	1.47
21	81.46	168.6	80.73	37.3	0.93
30	97	200.79	67.8	31.3	0.78

Tabela 5. 11- Valores de resistência à polarização (RPL), corrente de corrosão (Icorr), Velocidade de corrosão (Vcorr) do Aço o X80 a 25°C.

Nas tabelas 5.12 e 5.13 são apresentados os valores de taxa de corrosão calculados pela técnica de EIS para tempos de imersão diferentes. Os valores de Rp foram obtidos a partir da medição dos diâmetros dos semicírculos capacitivos simulados nos circuitos equivalentes. Os cálculos da taxa de corrosão e a densidade de corrente foram determinados segundo as (equações 3,4) mencionadas anteriormente.

Os cálculos das constantes de Tafel (B) foram realizados segundo a (equação 4). Os valores de **ba** e **bc** foram obtidos dos ensaios das curvas de polarização Tafel realizados ao final de cada teste.

Na Figura 5.53 é apresentado o gráfico de Nyquist para o aço P110 e na Figura 5.54 o gráfico para o aço X80. Pode-se observar nos dois gráficos o comportamento similar na formação dos semicírculos capacitivos de Nyquist. O diâmetro do semicírculo aumenta com o incremento do tempo de imersão, indicando aumento do valor da Rp e portanto redução da taxa de corrosão.

Tabela 5. 12-Valores de velocidade de corrosão extraida da Impedância Eletroquímica para o P110 a 25°C.

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	$\substack{ Re \\ (\Omega) }$	lcorr (μA/cm²)	cpe (S^n/Ωcm	C dl $(1/\Omega cm)$	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	130	269,1	4.62	67,5	2.27E-04	2.64E-04	31,2	0,78
15	146	302,22	4.7	60,13	3.22E-04	3.75E-04	27,78	0,7
21	152	314,64	3.9	57,75	3.34E-04	3.82E-04	26,68	0,67
30	167	345.7	4.1	52.57	3.10E-04	3.66E-04	24.28	0.61

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	$\substack{ \text{Re} \\ \textbf{(}\Omega \textbf{)} }$	lcorr (μA/cm²)	CPE (S^n/Ωcm	C dl $(1/\Omega cm)$	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	65	134,55	3.9	101,18	2.25E-03	3.12E-03	46,74	1,17
15	78,5	162,5	3.95	83,8	6.16E-04	8.58E-04	38,7	0,97
21	109	225,6	4.4	60,3	7.32E-04	9.09E-04	27,88	0,7
30	135	279.45	3.75	48.7	7.48E-04	8.74E-04	22.5	0.57

Tabela 5. 13- Valores de velocidade de corrosão extraída da Impedância Eletroquímica para o X80 a 25°C.

Figura 5. 53- Impedância eletroquímica para o P110 a 25°C.

Figura 5. 54- Impedância eletroquímica para o X80 a 25°C.

Pode ser observado nas figuras 5.53 e 5.54, que os gráficos de Nyquist obtidos tanto para o aço P110 como X80 apresentaram certo grau de depressão, ou seja, o semicírculo não é perfeito, indicando que no circuito equivalente a capacitância não é ideal, e deve ser corrigida por meio de um elemento de fase constante CPE, com esta correção a curva do circuito equivalente simulado se ajusta muito melhor com os dados experimentais obtidos como mostrado na Figura 5.55. Estes circuitos foram simulados com a presença de uma indutância como representação do arco indutivo formado a baixas frequências, o qual pode ser atribuído à dissolução das espécies formadas sob a superfície metálica, ou também poderia indicar a adsorção e desorção de espécies sobre a superfície do eletrodo. **[35]**

A determinação dos parâmetros elétricos obtidos mediante o ajuste dos circuitos equivalentes, permitem a obtenção dos valores da resistência do eletrólito (Re), resistência à polarização (Rp), capacitância da dupla camada elétrica (CPEdI) e indutância (L). O ajuste do circuito equivalente é mostrado na Figura 5.55.

A figura 5.56 mostra a curva tafel para 25°C após 30 dias de ensaio para ambos os aços, pode-se observar que ambas as curvas se comportaram de forma similar, porém o aço X80 apresentou um pequeno deslocamento para a direita o qual indica que a corrente de corrosão icorr é maior o que leva a maiores taxas de corrosão. Isto foi verificado com os resultados obtidos através da RPL e EIS O X80 apresentou as taxas de corrosão mais altas quando comparadas com o aço P110.

Figura 5. 56- Curva de polarização Tafel para o aço X80 (ba=0.040V/ dec, bc= 0.145 V/dec) e o P110 (ba= 0.054V/dec, bc=0.186 V/dec) a 25°C após 30 dias de imersão a 75 bar.

5.5.2. Resultados eletroquímicos para o API 5CT P110 e API 5L X80 a 50ºC.

A tabela 5.14 e 5.15 mostram os valores das Rp obtidas a 50°C para os diferentes tempos de estudo, foi observado novamente o aumento da Rp à medida que o tempo de exposição é maior.

Tabela 5. 14- Valores de Resistência à polarização (RPL), corrente de corrosão (Icorr), Velocidade de corrosão (Vcorr) do Aço o P110 a 50°C.

DIA	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	lcorr (μA/cm²)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	11.82	24.48	1335.39	617	15.52
15	16.08	33.26	981.6	453.5	11.4
21	25.12	52	628.4	290.3	7.3
30	452.9	937.5	34.85	16.1	0.4

DIA	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	lcorr (μA/cm²)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	13.08	27.1	590.9	272.1	6.86
15	15.89	32.8	487.3	225.1	5.66
21	16.84	34.8	458.9	212.1	5.33
30	402	832.	19.2	8.88	0.23

Tabela 5. 15- Valores de Resistência à polarização (RPL), corrente de corrosão (Icorr), Velocidade de corrosão (Vcorr) do Aço o X80 a 50°C.

Na Figura 5.57 e 5.58 são apresentadas as impedâncias para o aço P110 e X80 a 50°C, respectivamente. Pode ser observado no gráfico de Nyquist, o crescimento do diâmetro do arco capacitivo para o aço P110 (Figura 5.57) com o aumento do tempo, ocorrendo uma mudança abrupta após 30 dias quando a Rp aumenta aproximadamente 82%, resultando em uma queda considerável na taxa de corrosão.

Figura 5.57- Impedância eletroquímica para o P110 a 50°C.

Na figura 5.58 é mostrado o gráfico de Nyquist para o X80 a 50°C, neste aço após 30 dias de imersão são formados dois semicírculos cujos diâmetros são

maiores do que aqueles obtidos com menores tempos de imersão. Este resultado indica que o valor da Rp para 30 dias é muito maior, e, portanto a taxa de corrosão é reduzida drasticamente passando de ± 5.4 mm/y a 0.2mm/y. Além disso, pode significar também que ocorre a formação de uma camada continua e mais protetora.

Figura 5. 58- Impedância eletroquímica para o X80 a 50°C.

Para a temperatura de 50°C, os gráficos de Nyquist também apresentaram certo grau de depressão e novamente foi necessário corrigir a capacitância por meio do elemento de fase constante (CPE). Na figura 5.59 se observa o ajuste quase perfeito entre o arco formado pelos dados experimentais e o arco obtido na simulação do circuito equivalente. Nas tabelas 5.16 e 5.17 são mostrados os parâmetros dos circuitos equivalentes para os dois aços assim como a velocidade de corrosão extraída da impedância eletroquímica para os dois aços.

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	$\substack{ Re \\ (\Omega) }$	lcorr (μA/cm ²)	CPE (S^n/Ωcm	C dl $(1/\Omega cm)$	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	14,58	30,18	2,9	1082,6	1,00E+01	1,12E+01	500,2	12,58
15	18,45	38,2	3,26	855,5	2,55E+01	3,32E+01	395,3	9,94
21	31,54	65,28	3,2	500,4	6,70E+01	7,70E+01	231,2	5,81
30	499,1	1033,1	16	31,6	1,50E+00	3,23E+00	14,6	0,37

Tabela 5. 16-Valores de velocidade de corrosão extraída da Impedância Eletroquímica para o P110 a 50°C.

Tabela 5. 17-Valores de velocidade de corrosão extraída da Impedância

Eletroquímica para o X80 a 50°C.

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	$\substack{ Re \\ (\Omega) }$	lcorr (μA/cm ²)	CPE (S^n/Ωcm	C dl (1/ Ω cm)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	14,42	30,8	3,05	517,9	1,80E+01	2,07E+01	239,3	6,2
15	17,60	35,19	3	454,5	2,03E+01	2,27E+01	210,1	5,28
21	19	39,33	3,1	406,8	4,01E+01	4,88E+01	187,9	4,72
30	441	912,9	29	17,5	2,75E-01	8,74E-01	8,09	0,21

A figura 5.59 apresenta o circuito equivalente que foi usado para realizar o ajuste dos dados experimentais e o arco obtido na simulação.

A Figura 5.60 mostra a curva tafel para 50°C após 30 dias de ensaio para ambos os aços, as quais apresentam comportamento semelhante. O aço P110 está mais deslocado para direita que o X80 possuindo uma icorr maior e, portanto maiores taxas de corrosão quando comparado ao X80. Além disso, as duas curvas mostram a formação de uma corrente limite da reação catódica do H⁺ na solução.

Figura 5. 60- Curva de polarização Tafel para o aço P110 (ba=0.135V/ dec, bc= 0.170 V/dec) X80 (ba=0.058 V/dec, bc=0.101V/dec) a 50°C após 30 dias a 75 bar.

5.5.3. Resultados eletroquímicos para o API 5CT P110 e API 5L X80 a 75°C

Nas tabelas 5.18 e 5.19 são apresentados os valores da Rp para o aço P110 e X80 a 75°C para os 4 tempos de imersão. Para o aço P110 e X80, o ponto crítico no qual a taxa de corrosão sofreu uma queda drástica foi a partir dos 21 dias de imersão no sistema sendo mais acentuada após 30 dias de imersão. O aço P110 novamente apresentou a menor taxa de corrosão para os 4 tempos de ensaio, quando comparado com o X80.

DIA	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	lcorr (μA/cm²)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	19.54	40.44	402.5	185	4.67
15	35.84	74.18	219.4	101.4	2.55
21	518.8	1073.9	15.15	7	0.17
30	1579	3268.53	4.98	2.3	0.058

Tabela 5. 18- Valores de Resistência à polarização (RPL), corrente de corrosão (Icorr), Velocidade de corrosão (Vcorr) do Aço o P110 a 75°C.

Tabela 5. 19- Valores de Resistência à polarização (RPL), corrente de corrosão (Icorr), Velocidade de corrosão (Vcorr) do Aço o X80 a 75°C.

DIA	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	lcorr (μA/cm²)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	12.1	25	969.7	448.06	11.27
15	35.94	74.4	326.5	150.9	3.79
21	234.9	486.3	49.96	23.08	0.58
30	1208	2500	9.7	4.4	0.11

As figuras 5.61 e 5.62 mostram os gráficos de Nyquist para o P110 e X80 a 75°C, observa-se a formação de dois semicírculos capacitivos sendo mais evidentes no aço P110.

O aço P110 (Figura 5.61) apresentou a formação de dois semicírculos após 21 dias, indicando que após este tempo de imersão inicia a formação e o crescimento de uma segunda camada no filme formado de produtos de corrosão, a qual tem morfologia mais continua e compacta, com propriedades protetoras, isto se vê refletido nos valores das taxas de corrosão os quais sofrem uma redução significativa quando comparados com aquelas obtidas após 7 e 15 dias de imersão.

Figura 5. 61- Impedância eletroquímica para o P110 a 75°C.

O aço X80 (Figura 5.62) apresentou após 30 dias de imersão crescimento do arco capacitivo bem maior quando comparado com os outros tempos de imersão, indicando uma redução abrupta no valor da taxa de corrosão e, uma Rp bem mais alta.

Figura 5. 62 Impedância eletroquímica para o X80 a 75°C.

Os valores das taxas de corrosão calculadas a partir das impedâncias eletroquímicas se encontram nas tabelas 5.20 e 5.21, além de apresentar os parâmetros extraídos dos circuitos equivalentes.

Tabela 5. 20- Valores de velocidade de corrosão extraída da Impedância Eletroquímica para o P110 a 75°C.

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm²)	$\substack{ \text{Re} \\ \textbf{(}\Omega \textbf{)} }$	lcorr (μA/cm²)	CPE (S^n/Ωcm	C dl (1/ Ωcm)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	18.75	38.8	2.4	419.5	8.30E+00	8.49E+00	193.8	4.87
15	46	95.22	3.3	170.9	3.86E+00	4.08E+00	78.9	1.98
21	464	960.5	7	16.95	2.00E+00	3.12E+00	7.83	0.19
30	1751.5	3625.6	7	4.49	1.00E+00	2.17E+00	2.07	0.05

Tabela 5. 21-Valores de velocidade de corrosão extraída da Impedância Eletroquímica para o X80.

Número de dias	Rp (ohm)	RP (ohm*cm ²)	$\substack{ Re \\ (\Omega) }$	lcorr (μA/cm²)	CPE (S^n/Ωcm	C dl (1/ Ω cm)	Tx corr (mpy)	Tx corr (mm/y)
7	15.975	33.06	2.7	734.52	7.50E+00	8.15E+00	339.37	8.5
15	32.57	67.42	4.3	360.27	3.90E+00	4.06E+00	166.45	4.18
21	81.02	167.71	6.065	144.8	1.82E+00	2.06E+00	66.9	1.68
30	2879.5	5960.6	16	4.07	3.00E-05	9.07E-05	1.88	0.047

A figura 5.63 apresenta o circuito equivalente que foi usado para realizar o ajuste dos dados experimentais e o arco obtido na simulação.

Figura 5. 63- Representação do ajuste obtido para a simulação do circuito equivalente com os dados experimentais para o aço P110 a 75°C.

A Figura 5.64 mostra a curva tafel para 75°C após 30 dias de ensaio para ambos os aços, pode-se observar que o aço X80 apresenta maior densidade de corrente (icorr) do que o P110, e, portanto maiores taxas de corrosão.

Figura 5. 64- Curva de polarização Tafel para o aço X80 (ba=0.082V/ dec, bc= 0.176 V/dec) e o P110 (ba= 0.096V/dec, bc=0.115 V/dec) a 75 °C após 30 dias a 75 bar.