

## 6 Discussão

A formação de filmes de produtos de corrosão é um fenômeno dependente de diferentes parâmetros de operação do sistema tais como a Temperatura, pH da solução, tempo de imersão, concentração de  $\text{CO}_2$ , microestrutura do material, etc. Neste estudo foi observado que a temperatura e o tempo de imersão foram as variáveis que tiveram maior influência na formação de filmes com características protetoras.

### 6.1. Formação de filmes de produtos de corrosão nas diferentes condições de ensaio.

Entre as temperaturas estudadas, a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , independente do tempo de imersão foi a que menos favoreceu a formação de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), reportada como a camada protetora em diferentes estudos. [4,7,8]

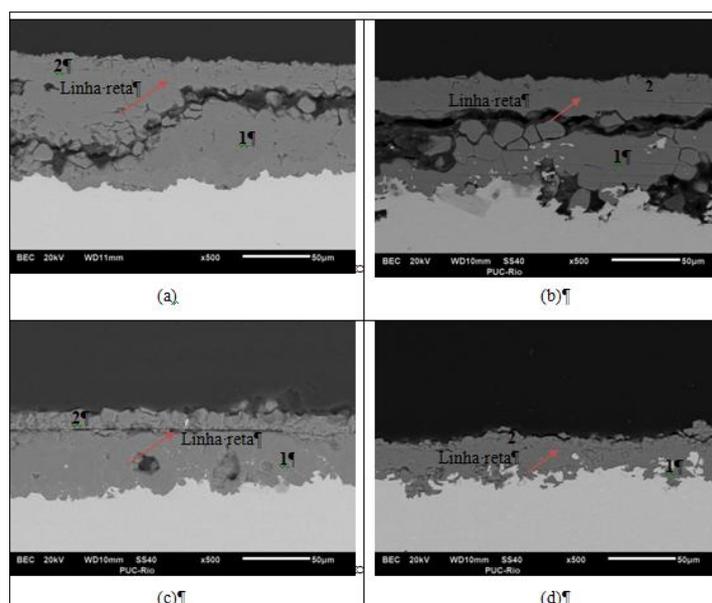
A  $25^\circ\text{C}$  após 7 dias de imersão não houve formação de camada de carbonato de ferro típica da corrosão por  $\text{CO}_2$ , no entanto para este mesmo tempo de imersão, o aumento da temperatura para  $50^\circ\text{C}$  e  $75^\circ\text{C}$ , permitiu o crescimento da camada com cristais característicos do carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) na superfície do metal, isto pode ser observado nas Figuras 5.3, 5.7 e 5.11 para  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e  $75^\circ\text{C}$  respectivamente.

A morfologia observada na seção transversal a  $25^\circ\text{C}$  também confirma a ausência do carbonato de ferro, para o tempo de imersão de 7 dias, (Fig 5.4). Segundo a literatura [8], a temperatura é um fator principal na formação de camadas protetoras no metal afetando a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$ , a qual aumenta com o aumento da temperatura resultando na precipitação do mesmo sobre a superfície e contribuindo assim na formação de uma camada protetora.

As análises morfológicas para  $50^\circ\text{C}$  após 7 dias de imersão (Figura 6.1) mostram a formação de duas camadas de  $\text{FeCO}_3$ , de espessuras diferentes. A camada adjacente à superfície metálica é chamada de camada interna sendo de

espessura maior e separada de outra camada chamada de camada externa (a qual cresce acima da camada interna) por uma fina linha bem definida (ver figura 6.1). Sendo esta ultima, de aparência contínua ou compacta e de menor espessura, a camada interna é grossa e porosa. M Gao e colaboradores [29] observaram a seção transversal do aço API X65 após 240 h (10 dias) com  $P_{CO_2}$  de 10 bar a  $75^\circ C$  e encontraram morfologia similar, duas camadas separadas por uma fina linha reta. Onde uma camada se apresentava mais grossa com morfologia tipo rede e a outra mais fina e contínua. Embora tenham se encontrado resultados similares é importante destacar que neste trabalho a formação de duas camadas se deu em um tempo menor, 7 dias, tanto para  $50^\circ C$  como para  $75^\circ C$  quando comparado com a investigação de M Gao [29], isto pode ser devido à maior  $P_{CO_2}$  utilizada neste estudo.

O produto de corrosão encontrado nos testes a  $50^\circ C$  e  $75^\circ C$  foi o  $FeCO_3$ , identificado por DRX e EDS para todos os ensaios, o qual é o produto da reação de  $[Fe^{+2}][CO_3^{2-}]$ . O ion  $Fe^{+2}$  (produto da dissolução anódica do Fe) é disponibilizado no bulbo da solução para formar o produto de corrosão e quando a concentração do  $[Fe^{+2}]*[CO_3^{2-}]$  excede o valor limite da solubilidade do  $FeCO_3$  ( $K_{sp}$ ); o carbonato de ferro se precipita na superfície do metal formando camadas protetoras. [36].



**Figura 6. 1- Seção transversal do P110 (a) e X80 (b) a  $50^\circ C$  e do P110 (c) e X80 (d) a  $75^\circ C$  após 7 dias de imersão.**

A 75°C a morfologia das duas camadas de  $\text{FeCO}_3$  formadas foi similar porém de menor espessura quando comparada com as camadas obtidas a 50°C. Nesta temperatura também apresentavam divisão por uma fina linha. A camada externa foi formada de grãos finos e compactos, mas a camada interna apresentou morfologia diferente, foi menos espessa que a de 50°C além de ser uma camada mais compacta como mostrado na Figura 6.1.

Estes resultados, morfologia de camada dupla, está em acordo com o estudo de Palacios e Shadley. [7] que descreve a formação de duas camadas em aços tipo API N-80. Estas camadas foram denominadas de camada primária e camada secundária, onde a formação da camada secundária se deve à recristalização do carbonato de ferro. Esta recristalização do  $\text{FeCO}_3$  é produzida quando a solução fica saturada de  $\text{FeCO}_3$ , havendo portanto a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  sobre a superfície em contacto com a solução. Incluindo, a superfície na qual já existe a camada primária formada. Foi observado também, que os cristais de  $\text{FeCO}_3$  da camada primária são maiores do que aqueles da camada secundária. Uma outra característica observada foi que a camada primária não cobriu completamente a superfície do metal, resultando em uma camada com áreas porosas, enquanto que as camadas secundárias foram densas e formaram camadas uniformes.

Nos resultados de perda de massa, as taxas de corrosão calculadas para ambos os aços a 25°C e 50°C não mostraram nenhuma diferença, o que indica que a camada de carbonato de ferro formada a 50°C após 7 dias de imersão não ofereceu proteção ao metal.

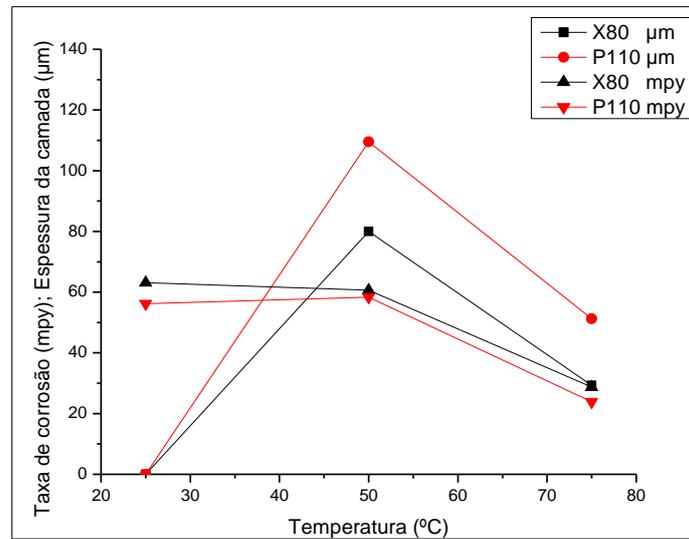
A diferença na morfologia entre a condição de 50°C e 75°C foi também representada nos resultados das taxas de corrosão como mostrado na tabela 6.1, a taxa de corrosão variou de aproximadamente 1.5 mm/y a 50°C para uma taxa de 0,65 mm/y a 75°C após 7 dias de imersão comprovando uma vez mais que a camada de  $\text{FeCO}_3$  formada a 50°C não possui característica protetora.

**Tabela 6. 1-Taxas de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa após 7 dias de imersão a 25°C, 50°C e 75°C para o aço P110 e X80.**

Material	Temperatura	Tempo/ Dias	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	pH final	mpy	mm/y
P110	25°C	7	-	6.34	56.20	1.43
	50°C		109.49	6.33	58.36	1.48
	75°C		41.23	5.83	23.90	0.60
Material	Temperatura/ °C	Tempo/ Dias	pH final	pH final	mpy	mm/y
X80	25°C	7	-	6.42	63.08	1.60
	50°C		80.01	6.37	60.67	1.54
	75°C		29.30	5.95	28.71	0.73

Ao correlacionar a taxa de corrosão com a espessura (Figura 6.2), pode-se observar que para 50°C e 75°C tanto a taxa de corrosão quanto a espessura de camada, mostram tendência a redução com o aumento da temperatura. Este resultado indica que a espessura da camada não é responsável pela proteção, e sim a sua morfologia. Segundo G. Lin et al [15] quando a espessura e o tamanho do grão atinge o valor máximo os grãos são volumosos, regulares e densos, mas apresentam algumas imperfeições e quando atinge o valor mínimo são finos, regulares e mais densos. Eles estudaram três tipos de aços em ambientes de CO<sub>2</sub> variando temperatura com P<sub>CO2</sub> de 20 bar por 4 horas de imersão. Encontraram o valor máximo da espessura da camada a 120°C de  $\approx 28 \mu\text{m}$  para os três aços e o valor mínimo a 160°C de  $\approx 10 \mu\text{m}$ , o valor máximo da espessura foi atribuído ao crescimento de uma camada com porosidade, na qual a taxa de corrosão foi mais alta, e o valor mínimo da espessura da camada foi atribuído ao aumento da densidade da camada com o aumento da temperatura, onde a taxa de corrosão e a quantidade de carbonato de ferro é reduzida. Isto é explicado uma vez que a precipitação do carbonato de ferro é muito mais rápida tornando a camada mais fina, devido a que menos corrosão pode ter lugar antes de se formar as camadas de corrosão. Isto poderia explicar porque as camadas mais espessas, neste caso a 50°C apresentaram maiores taxas de corrosão. Muito provavelmente devido às imperfeições na camada, as quais atuam como possíveis passagens, permitem que a solução contendo CO<sub>2</sub> se difunda a partir da superfície para a camada interior e

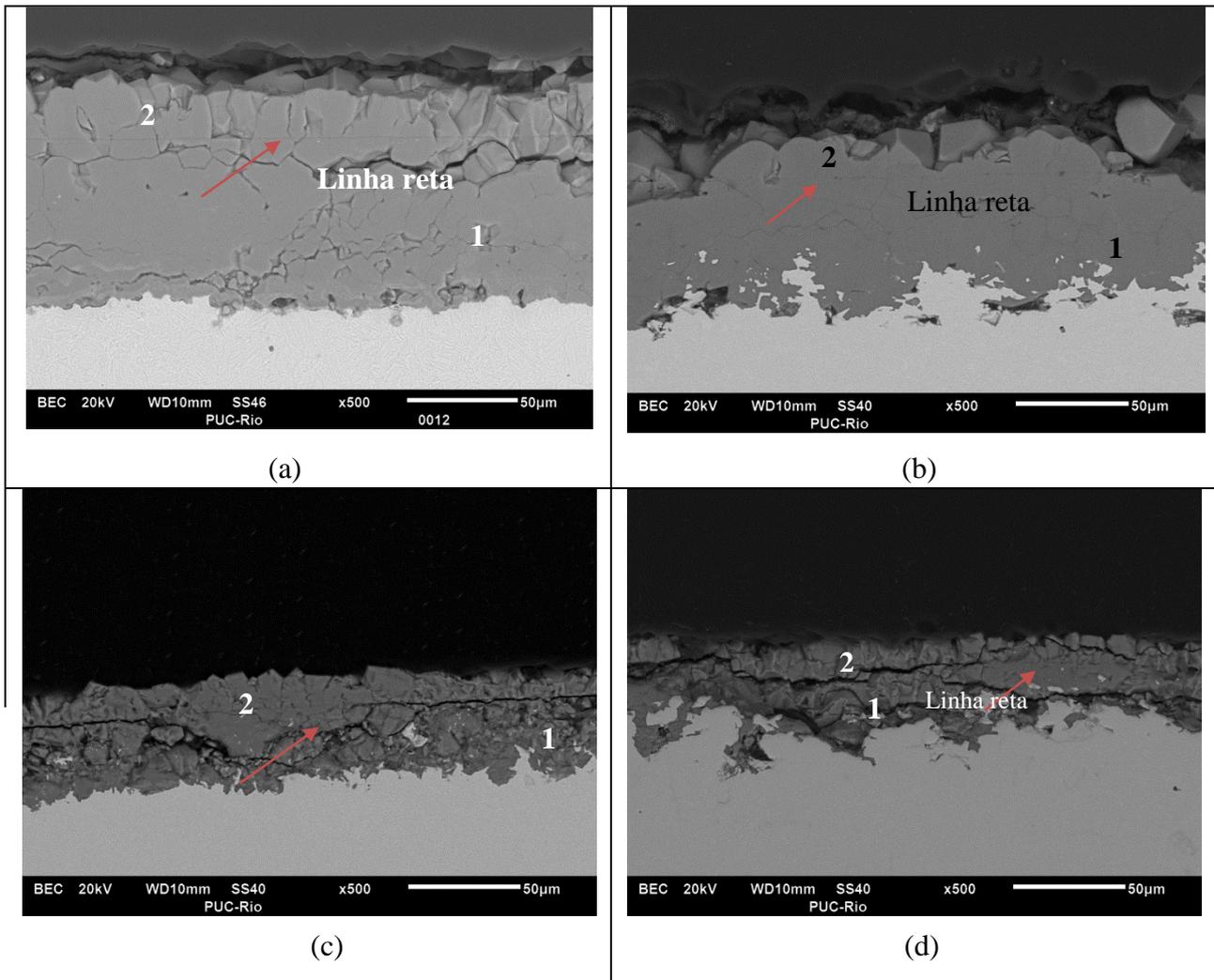
até mesmo para a superfície do substrato, o que pode resultar em corrosão localizada tipo pite sobre a superfície do metal.



**Figura 6. 2-Comparação das taxas de corrosão e a espessura da camada nas três temperaturas após 7 dias de imersão.**

O aumento do tempo de imersão para 15 dias a 25°C, como comentado anteriormente não permitiu a formação da camada de carbonato de ferro, análise da superfície EDS e DRX (figura 5.17), identifica apenas NaCl e Fe. Mas a taxa de corrosão diminuiu, se comparada aos resultados obtidos após 7 dias, indicando que para um tempo de imersão maior apesar da ausência da camada de  $\text{FeCO}_3$ , não houve aumento da corrosão.

A 50°C após 15 dias de imersão (Figura 6.3 a e b) ocorre formação de uma camada espessa. O aço P110 mostrou uma camada menos compacta quando comparada com o X80, a camada formada para o aço P110 apresentou morfologia granular indicando certa fragilidade, e novamente apresentam duas camadas. Embora a camada formada no X80, seja visivelmente mais compacta os resultados da taxa de corrosão foram semelhantes entre os dois aços (tabela 6.2), indicando que após 15 dias a 50°C ocorreu a formação de camada de carbonato de ferro, a qual proporcionou mais proteção.



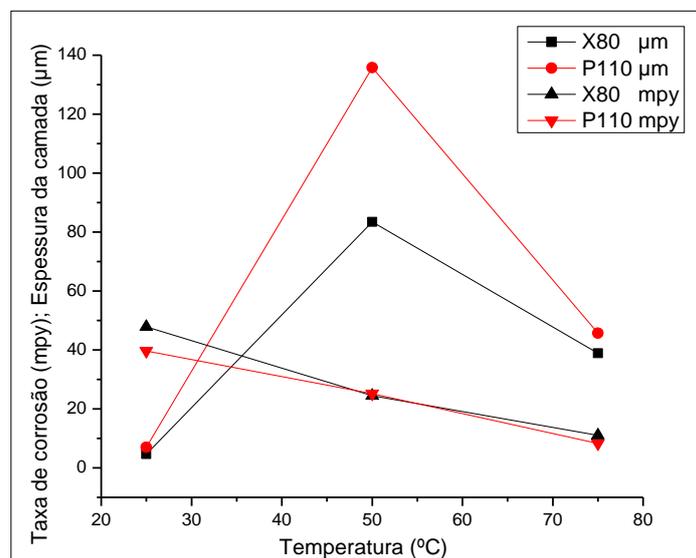
**Figura 6. 3- Seção transversal do P110 (a) e X80 (b) a 50°C e do P110 (c) e X80 (d) a 75°C após 15 dias de imersão.**

A 75°C, após 15 dias de imersão ocorreu novamente a formação de duas camadas, externa e interna, porém de menor espessura em relação 50° C, tanto para o P110 como para o X80. Observa-se que a camada interna, em ambos os casos, é uma camada mais irregular e menos compacta quando comparada com as observadas a 50°C (Figura 6.3). A camada externa no P110 se apresenta mais compacta, quando comparada com a camada externa do X80. A taxa de corrosão calculada (tabela 6.2) indicou que a camada formada a 75°C proporcionou maior proteção ao metal, a qual mostrou redução de 40% em relação à taxa obtida a 50°C.

**Tabela 6. 2- Taxas de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa após 15 dias de imersão a 25°C, 50°C e 75°C para o aço P110 e X80.**

Material	Temperatura	Tempo/ Dias	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	pH final	mpy	mm/y
P110	25°C	15	6.98	6.34	39.66	1
	50°C		132.8	6.33	25.17	0.63
	75°C		45.70	5.95	8.29	0.21
Material	Temperatura /°C	Tempo/ Dias	pH final	pH final	mpy	mm/y
X80	25°C	15	4.68	6.42	47.83	1.21
	50°C		83.48	6.37	24.45	0.62
	75°C		38.85	5.83	11.05	0.28

Na Figura 6.4 é apresentada a correlação entre as taxas de corrosão e as espessuras das camadas, após 15 dias de imersão para as três temperaturas estudadas. Observa-se que a variação da espessura é independente da variação da taxa de corrosão até 50°C porém a 75°C, há uma redução significativa da taxa de corrosão similar a 7 dias. Observe que a taxa de corrosão a 15 dias é menor em relação aquela obtida a 7 dias.



**Figura 6. 4- Comparação das taxas de corrosão e a espessura da camada nas três temperaturas após 15 dias de imersão.**

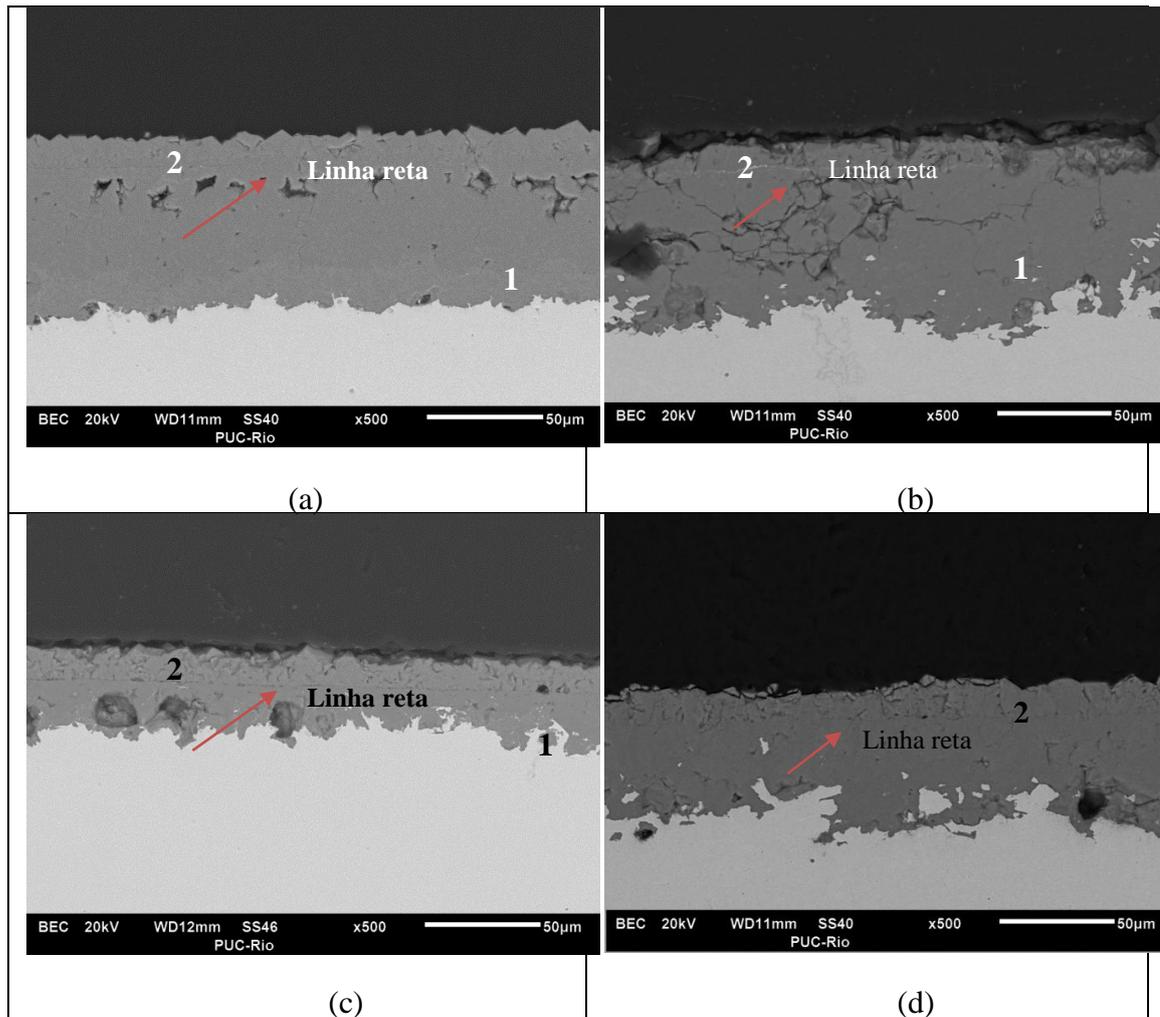
Após 21 dias de imersão (figura 6.5) a morfologia observada possui uma aparência mais compacta, menos frágil e menos porosa, tanto na camada interna como na externa para as duas temperaturas 50 °C e 75°C. No entanto, quanto a espessura as camadas de carbonato de ferro a 75°C foram menos espessas, sendo a camada formada no P110 menor do que aquela formada no X80. Fazendo a correlação entre o valor da taxa de corrosão e da espessura após 21 dias, (tabela 6.3) pode ser observado que a taxa de corrosão é reduzida nas três temperaturas sem importar que a camada formada seja mais ou menos espessa. (figura 6.6).

G Lin et al [15] estudaram o efeito da temperatura sobre a morfologia das camadas formadas por corrosão de CO<sub>2</sub> e consideraram que de acordo com a cinética de reação de corrosão, a taxa de corrosão pode aumentar com a temperatura. No entanto, quando o substrato está coberto pelo produto de corrosão a variação da taxa de corrosão com a temperatura se torna complexa.

Quando existe a formação de camadas de corrosão no substrato o tamanho do cristal presente na camada é dependente de alguns fatores como, por exemplo, a temperatura, concentração de íons e da solubilidade [15]. O processo de deposição do FeCO<sub>3</sub> aumenta com o efeito da solubilidade- temperatura fazendo com que o tamanho de grão seja menor a medida que a temperatura aumenta.

Assim sendo, os resultados para 50°C e 75°C obtidos neste trabalho estão em acordo com esta proposta de G Lin et al [15].

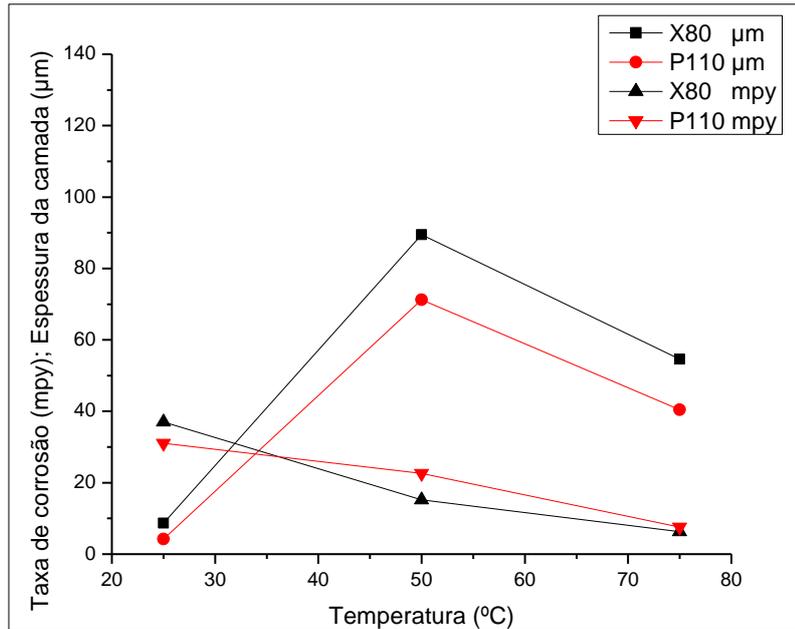
Neste trabalho, a camada formada a 75°C tende a ser mais densa e fina, em comparação com as outras conforme morfologia obtida através de MEV (Figura 6.5) a taxa de corrosão é reduzida atingindo o valor mínimo, conforme mostrado nos cálculos de taxa de corrosão realizados para cada uma das condições avaliadas (tabela 6.3).



**Figura 6. 5-** Seção transversal do P110 (a) e X80 (b) a 50°C e do P110 (c) e X80 (d) a 75°C após 21 dias de imersão.

**Tabela 6. 3-** Taxas de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa após 21 dias de imersão a 25°C, 50°C e 75°C para o aço P110 e X80.

Material	Temperatura	Tempo/ Dias	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	pH final	mpy	mm/y
P110	25°C	21	4.24	6.50	31.80	0.81
	50°C		71.25	6.63	22.63	0.57
	75°C		40.43	5.72	7.56	0.19
Material	Temperatura /°C	Tempo/ Dias	pH final	pH final	mpy	mm/y
X80	25°C	21	8.71	6.51	37.02	0.94
	50°C		89.46	6.8	15.22	0.38
	75°C		54.56	5.68	6.27	0.16



**Figura 6. 6-Comparação das taxas de corrosão e a espessura da camada nas três temperaturas após 21 dias de imersão.**

Para o tempo de 30 dias de imersão a 25°C, diferentemente dos outros tempos de imersão, ocorreu a formação de uma camada fina de carbonato de ferro (Figura 6.7). Este resultado indica, que o aumento do tempo de exposição permite a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  na superfície do metal.

Muito embora, visualmente o aço X80 mostre o substrato mais atacado quando comparado com o P110, o valor da taxa de corrosão para esta condição apresentou redução.

A presença de  $\text{FeCO}_3$  na superfície, deve ser associada a morfologia apresentada que neste caso é fina em espessura, apresenta várias trincas indicando fragilidade e também não é uniforme, apresentando imperfeições como indicam as setas na figura 6.7

Com base nestes resultados, é importante destacar a importância do tempo de imersão, pois como pode ser observado as taxas de corrosão reduziram com aumento do tempo de imersão para uma mesma temperatura. Zhao Guo et al, [37] estudaram o comportamento do aço P110 através de ensaios de perda de massa para diferentes tempos de imersão entre 0 e 240 h a 90°C, com  $P_{\text{CO}_2}$  de 25 bar. Eles observaram, que durante as primeiras 72 horas a taxa de corrosão diminuiu

drasticamente e esta tendência se reduz ao longo do tempo atingindo um valor mínimo após 240 h.

Quanto a cinética de formação da camada, foi observado que após 8 horas de imersão ocorreu a formação da camada, denominada camada interna, e sobre esta camada se formou uma segunda, sendo esta denominada de camada externa. Observaram também a compactidade da camada aumentava com o aumento do tempo de imersão [37].

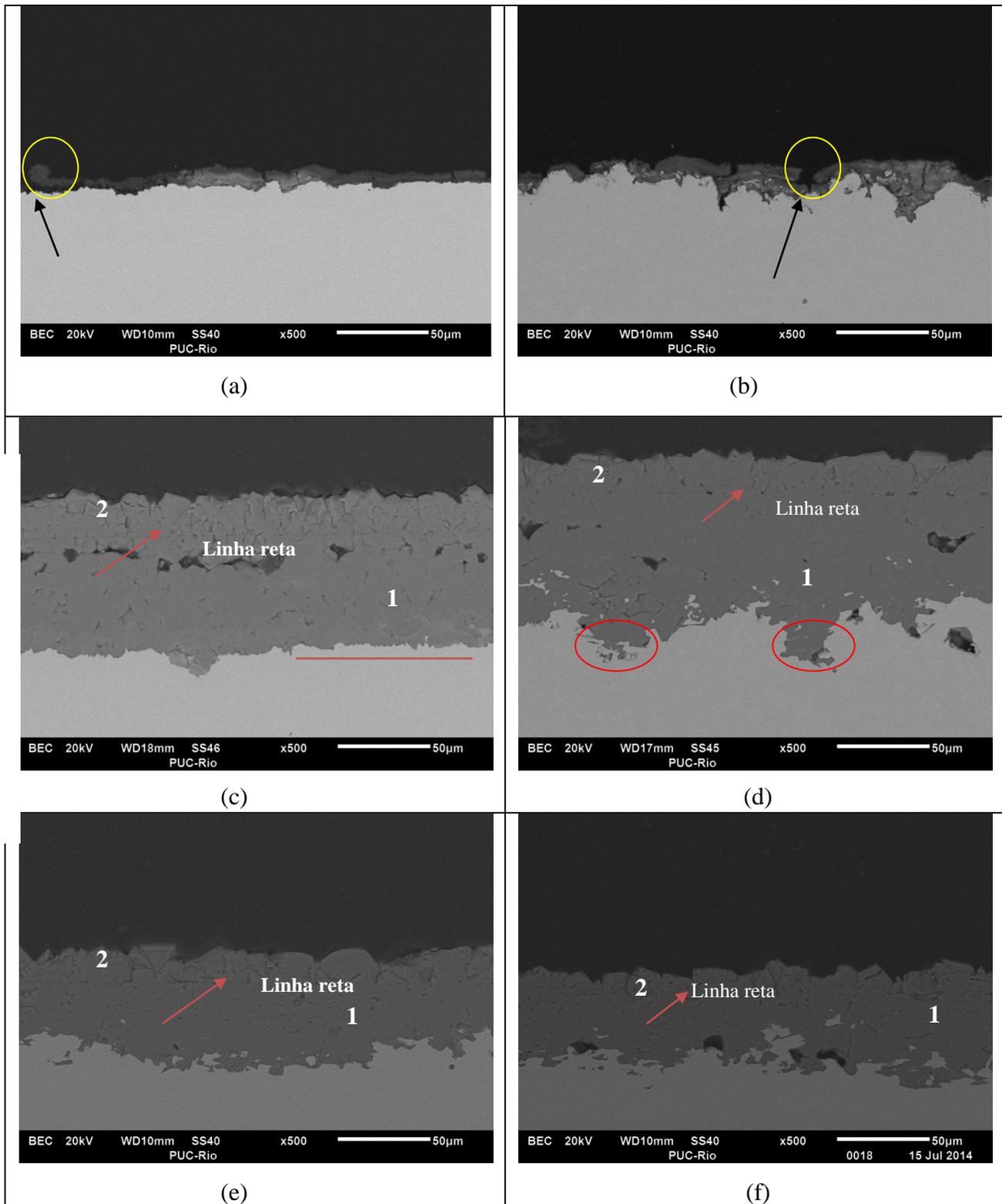
Neste trabalho, foi observado tanto o efeito do tempo como da temperatura na redução nas taxas de corrosão. O tempo reduziu as taxas de corrosão para todas as temperaturas estudadas 25°C, 50°C e 75°C, e o aumento da temperatura também diminuiu as taxas de corrosão. Por exemplo, a influencia do tempo na taxa de corrosão do aço P110 a 25°C, passou de 1.43 mm/y após 7 dias de imersão para uma taxa de 0.77 mm/y após 30 dias de imersão, já a 75°C a taxa passa para 0.60 mm/y.

Wu et al, [21] estudaram um aço ao carbono a 90°C com  $P_{CO_2}$  de 80 bar para diferentes tempos de imersão, e observaram que a formação de filmes protetores ocorre nas condições de maior temperatura, e a proteção fornecida melhora com o aumento do tempo de exposição, até 96 h. O filme formado em temperaturas mais elevadas é mais protetor do que aquele formado em temperaturas mais baixas, uma vez que a camada se torna mais compacta e contínua com o aumento da temperatura.

A bibliografia mencionada [21] [37] são alguns dos muitos dos estudos já realizados, cujos resultados são coerentes com os resultados encontrados neste trabalho, os quais estabelecem a relevância do efeito de um tempo maior de exposição na formação de camadas, as quais se tornam ainda mais compactas e protetoras quando comparadas aquelas obtidas com tempos menores.

A redução da taxa de corrosão a 75°C é abrupta, quando comparada com as taxas de outras temperaturas (tabela 6.4), indicando que nesta condição a camada formada é de caráter protetor. Na faixa de temperatura entre 25°C e 50°C, a espessura da camada aumenta significativamente e diminui na faixa de 50°C a 75°C. A morfologia da camada formada a 50°C e 75°C (figura 6.7) mostrou a formação de duas camadas, neste caso as duas camadas (interna e externa) de carbonato de Fe, foram mais compactas quando comparadas com os outros

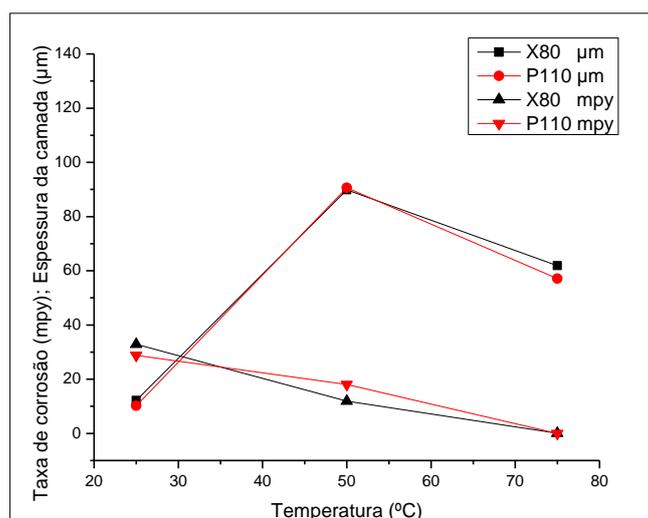
tempos de imersão. Estas características podem explicar a maior proteção e, portanto menores taxas de corrosão.



**Figura 6. 7- Seção transversal do P110 (a) e X80 (b) a 25°C e do P110 (c) e X80 (d) a 50°C e P110 (e) e X80 (f) a 75°C após 30 dias de imersão.**

**Tabela 6. 4-Taxas de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa após 30 dias de imersão a 25°C, 50°C e 75°C para o aço P110 e X80.**

Material	Temperatura	Tempo/ Dias	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	pH final	mpy	mm/y
P110	25°C	30	10.25	6.52	28.77	0.77
	50°C		90.60	5.98	8.01	0.46
	75°C		57.1	5.70	0.01	0.002
Materia I	Temperatura /°C	Tempo/ Dias	pH final	pH final	mpy	mm/y
X80	25°C	30	12.15	6.55	32.87	0.83
	50°C		89.87	5.89	11.88	0.31
	75°C		61.85	5.48	0.03	0.005



**Figura 6. 8-Comparação das taxas de corrosão e a espessura da camada nas três temperaturas após 30 dias de imersão.**

O resumo da variação da espessura das camadas formadas no processo de corrosão por  $\text{CO}_2$  é mostrado nas figuras 5.50, 5.51 e 5.52 para as diferentes temperaturas. A espessura das camadas diminui com o incremento da temperatura. As camadas formadas a 50°C foram mais espessas, porém apresentaram defeitos (trincas e poros) possibilitando que a solução entre em contato novamente com a superfície metálica através da camada. Em função da pouca proteção que estas

camadas ofereceram, as taxas de corrosão foram maiores do que aquelas calculadas para 75°C.

Segundo Yucheng Z et al, [38] a morfologia de camadas de produtos de corrosão são mais compactas a altas temperaturas quando comparada com baixas temperaturas. Isto foi atribuído à precipitação do carbonato de ferro e à cinética de crescimento a diferentes temperaturas.

Alguns investigadores [42] [43] revelaram que a solubilidade do carbonato de ferro  $K_{sp}$  é função da temperatura. A medida que o produto de solubilidade do carbonato de ferro  $K_{sp}$  diminui com a temperatura, a supersaturação ( $S_s$ ) do carbonato de ferro aumenta conforme a equação (6.1).

A supersaturação do  $FeCO_3$   $S_s$  [39] [40] é definida como:

$$S_s = \frac{[Fe^{+2}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (6.1)$$

Onde  $[Fe^{+2}]$  representa a concentração do ion ferro mol/L;  $[CO_3^{2-}]$  representa a concentração do ion carbonato mol/L;  $K_{sp}$  é o produto da solubilidade do carbonato de ferro.

Em ensaios com diferentes tempos de imersão e temperatura constante o  $K_{sp}$  pode ser considerado constante. No entanto, uma pressão alta pode aumentar a concentração do  $H_2CO_3$ , o qual acelera a reação catódica para gerar mais íons de  $CO_3^{2-}$  na solução [22] [41].

Para manter o balanço de carga, a reação anódica é acelerada liberando mais íons de  $Fe^{+2}$  dentro da solução. Com o aumento da concentração dos dois íons  $Fe^{+2}$  e  $CO_3^{2-}$ , a supersaturação do carbonato de ferro aumenta de acordo com a equação (6.1).

Apesar de não terem sido realizados os cálculos destes valores, os mecanismos descritos por esta teoria, muito provavelmente descrevem o que ocorreu no processo de corrosão estudado. Esta teoria explica a formação de camadas mais compactas a temperaturas mais altas, coerente com o comportamento encontrado neste trabalho, onde se encontrou camadas mais compactas a 75°C as quais

apresentaram redução nos valores das taxas de corrosão quando comparada com aquelas obtidas a temperaturas mais baixas.

## 6.2.

### Influência do pH na formação de camadas de corrosão por CO<sub>2</sub>

Para cada condição de trabalho foi verificado o pH da solução antes e depois de cada ensaio, em geral o pH da solução inicial foi de  $4.2 \pm 0.3$  e o final de  $6.3 \pm 0.3$  para todas as temperaturas.

O efeito do pH na formação das camadas de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) tem sido avaliado em diferentes pesquisas. Ogundele e White [44] estudando um aço ao carbono em solução aquosa em ambientes contendo CO<sub>2</sub>, em condições estáticas e a temperatura ambiente, encontraram que a camada de carbonato de ferro pode ser formada a  $\text{pH} > 4.95$ .

Al-Sayed [45] mostrou que em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> com pH de 6.5 a temperatura ambiente, o FeCO<sub>3</sub> é o produto principal formado na superfície. No entanto, para períodos curtos a camada formada não foi uniforme nem compacta, mas com tempos mais longos as camadas formadas foram mais compactas e, portanto mais protetoras. Observaram também, que após 8 dias os grãos de cristal de FeCO<sub>3</sub> apareceram. Estes resultados deferem com os resultados encontrados neste trabalho uma vez que só após 30 dias de imersão com pH de 6.55 foi possível observar a formação de uma camada de carbonato de ferro, a qual não teve propriedades protetoras.

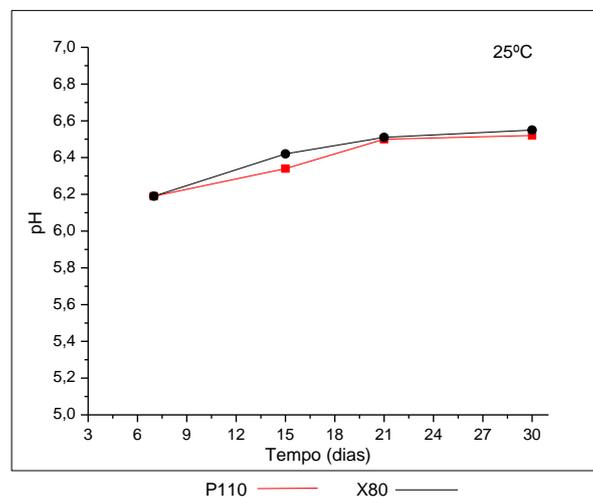
Tanaporn Tanupabrunsun et al, [46] estudaram o efeito do pH sobre a corrosão por CO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas e verificaram que a solubilidade  $K_{sp}$  depende da temperatura. Encontraram que o carbonato de ferro se precipita somente com pH maiores ou iguais a 6 para uma faixa de temperatura que vai de 25°C a 80°C enquanto acima de 120°C a formação do carbonato de ferro ocorre com pH 4. Portanto, a temperaturas mais elevadas é mais fácil atingir a saturação do FeCO<sub>3</sub> mesmo com pH mais baixo.

Os resultados de Tanupabrunsun [46] podem explicar o comportamento do crescimento de camadas para as condições trabalhadas neste estudo, uma vez que a menor temperatura neste caso foi de 25°C e a maior de 75°C.

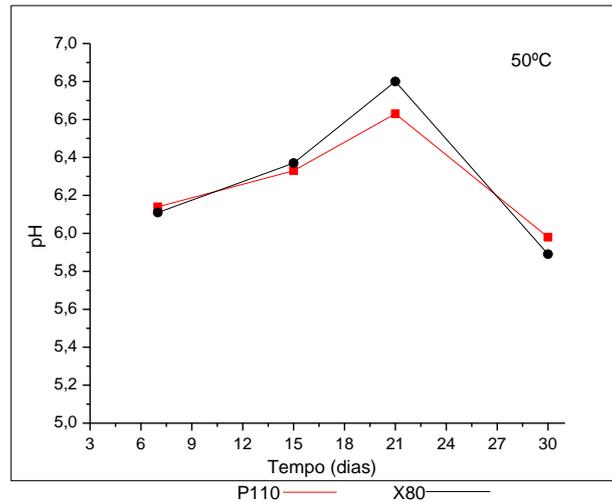
A 25°C só houve formação de camada de carbonato de ferro após 30 dias de imersão embora o pH seja alto o tempo todo, isto indica além da influência do pH, tem também influência do tempo de exposição (ver fig 6.9 (a))

A 50°C houve formação de camadas de carbonato de ferro após 7, 15 e 21 dias de imersão apresentando maiores taxas de corrosão em relação às obtidas a 75°C. Embora, após 30 dias de imersão (fig 6.9 (b)) o pH tenha sido reduzido quando comparado com os outros tempos, também houve formação de camada de carbonato de ferro e além disso nesta condição a taxa de corrosão foi menor com respeito aos outros tempos.

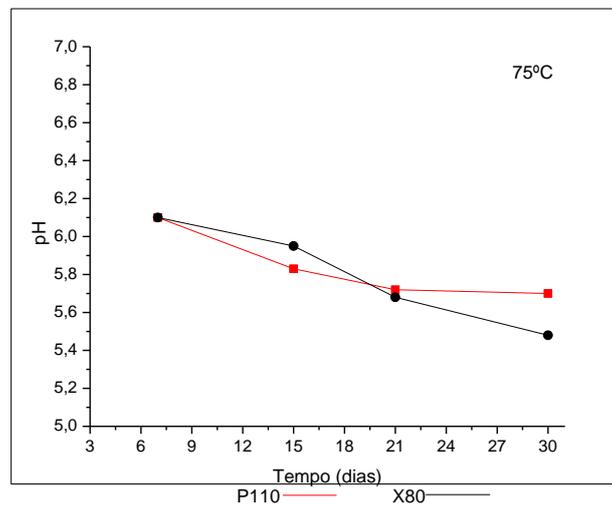
A 75°C houve formação de camadas de carbonato de ferro nos quatro tempos de imersão sendo reduzida a taxa de corrosão com o aumento do tempo. De acordo com o estudo realizado por Tanupabrungsun [46] e os resultados encontrados neste estudo pode-se estabelecer que mesmo sendo menor o valor do pH a 75°C houve formação de camada de carbonato de ferro, e que nesta condição as camadas possuíram características protetoras apresentando os menores valores da taxa de corrosão.



(a)



(b)

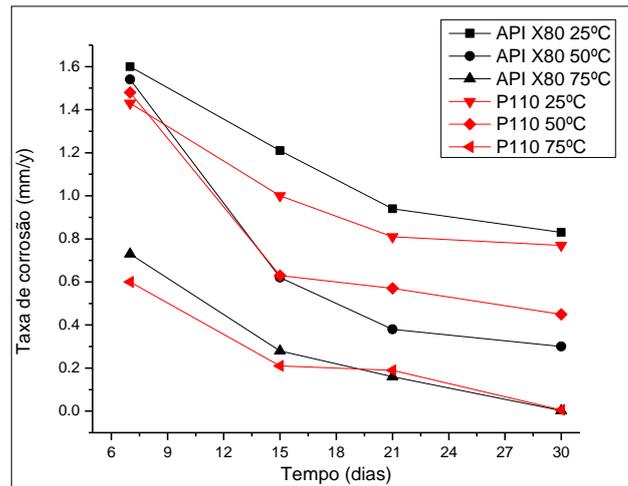


(c)

**Figura 6. 9- Comportamento do pH com tempo de exposição (a) 25°C, (b) 50°C e (c) 75°C.**

### 6.3. Correlação entre a taxa de corrosão e o tempo de imersão

A figura 6.10 descreve os resultados para todas as condições de trabalho deste estudo, onde a taxa de corrosão diminui com o aumento do tempo (7, 15, 21 e 30 dias) e da temperatura (na faixa de 25 para 75°C) para ambos os aços.



**Figura 6. 10-Comportamento da taxa de corrosão com respeito à temperatura e tempos de imersão.**

#### **6.4. Análise da corrosão localizada tipo pite após 30 dias de imersão**

S.L Wu et al [21] estudaram a formação de camadas de produtos de corrosão por CO<sub>2</sub> com variação da temperatura e observaram que a baixas temperaturas a taxa de corrosão aumentava devido a continua dissolução do Fe<sup>+2</sup>, a qual é associada a formação de cavidades tipo pite. Neste estudo demonstrou-se que foram encontrados maiores cavidades do tipo pite em amostras ensaiadas em condições a baixa temperatura em comparação com as amostras ensaiadas a alta temperatura, e estes resultados foram atribuídos à rápida formação da camada protetora sobre as amostras a temperaturas mais elevadas.

Considerando que 30 dias de imersão foi o maior tempo estudado, e que a camada encontrada nesta condição foi a que se mostrou visualmente mais compacta, e foi obtida a menor taxa de corrosão, a formação de pites nesta condição é um indicativo da eficiência da camada em proteger a superfície metálica.

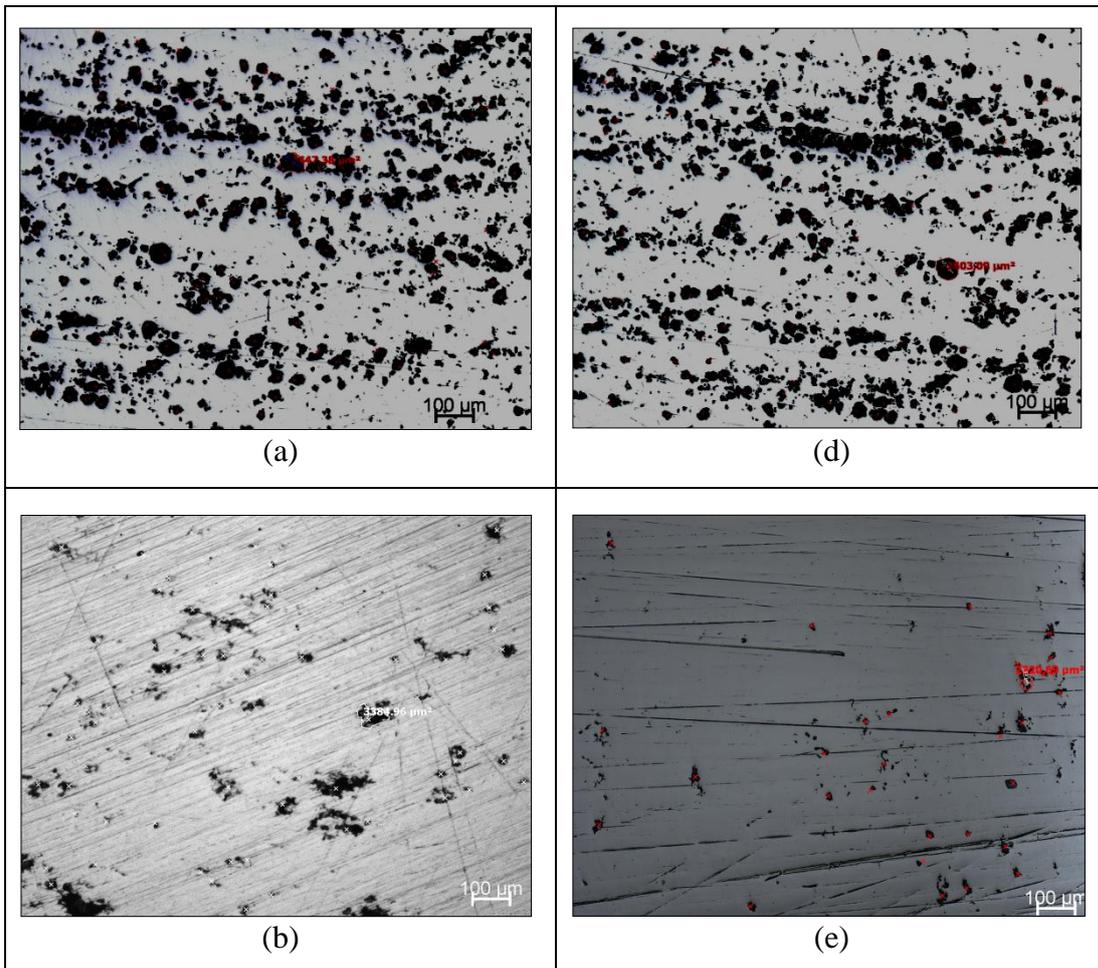
Como pode ser observado na Figura 6.11 houve maior corrosão localizada (formação de pite) nas amostras ensaiadas a 25°C quando comparadas com as ensaiadas a 50 °C e 75°C, para 30 dias de imersão.

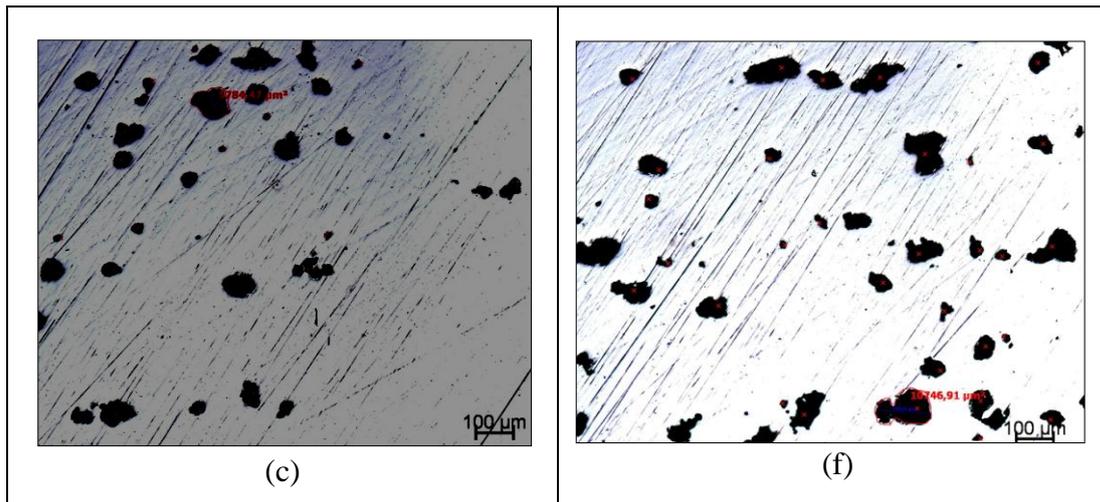
A tabela 6,5 apresenta a classificação segundo a norma ASTM G46-94 [47] da corrosão localizada tipo pite observada nas amostras para as três temperaturas de ensaio.

Onde A5 representa a maior densidade cujo valor foi maior a  $5E5 /m^2$  B1 e C1 representam a menor área e a menor profundidade, cujos valores foram não maiores a  $0,5mm^2$  e  $0,4 mm$  respectivamente. (valores dados pela norma)

**Tabela 6. 5 Classificação da corrosão localizada (pite) segundo a norma ASTM G46-94**

P110 e X80	Densidade	Área	Profundidade
25°C	A5	B1	C1
50°C	A4	B1	C1
75°C	A4	B1	C1





**Figura 6. 11- Superfície das amostras depois da remoção da camada formada após 30 dias de imersão. P110 a uma temperatura de 25°C (A), 50°C (B) e a 75°C (C); X80 a uma temperatura de 25°C (D), 50°C (E) e 75°C (F).**

### 6.5. Resistência à polarização linear

Os valores de resistência à polarização linear versus o tempo para os dois aços a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 6.12.

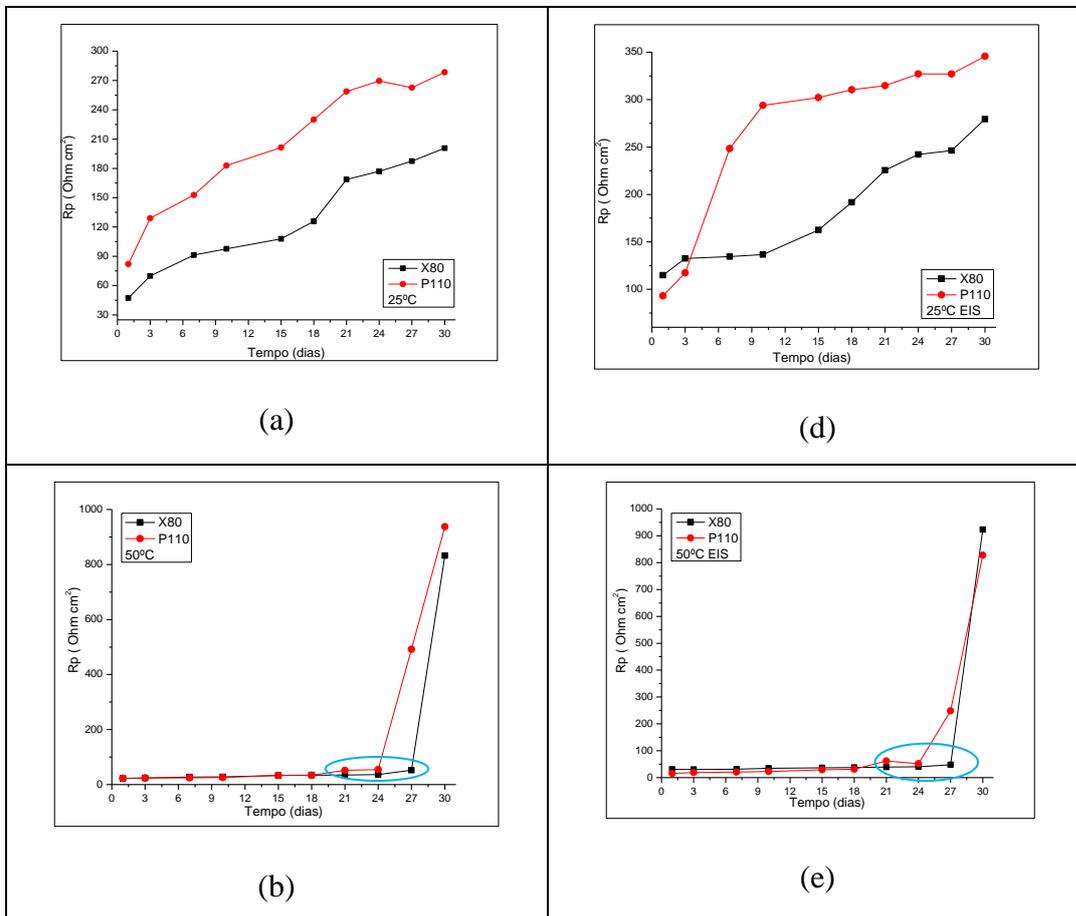
As curvas de RPL mostraram tendências semelhantes para as 3 temperaturas estudadas. Os valores da  $R_p$  para o P110 e X80 aumentam constantemente a 25°C. Nesta temperatura o aumento do valor da  $R_p$  indica que o tempo de exposição tem um papel fundamental no processo de corrosão [11].

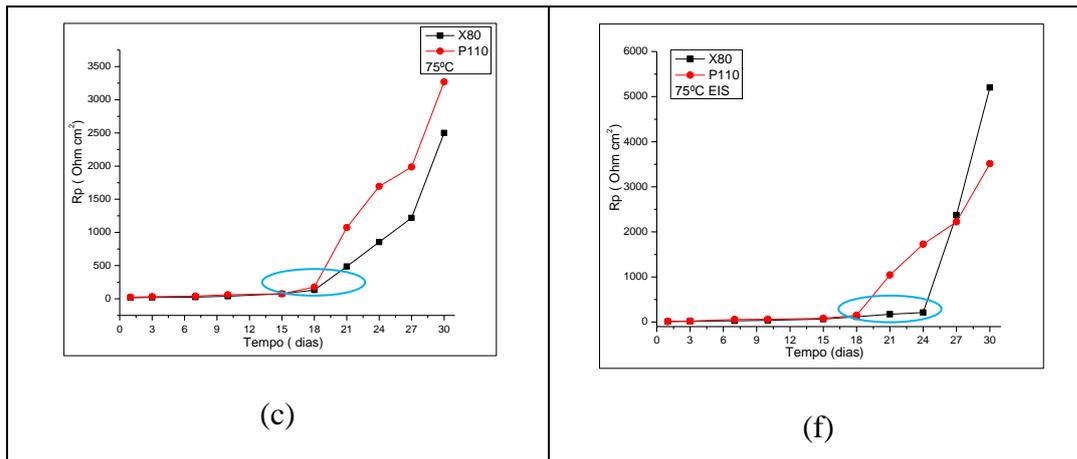
Para 50°C e 75°C observou-se um ponto no qual o valor da  $R_p$  aumenta drasticamente indicando que ali a camada formada começa a apresentar melhores propriedades de proteção para a temperatura de 50°C este aumento no valor da  $R_p$  foi observado após 24 dias de ensaio para a amostra de P110 e depois de 27 dias para a amostra de X80. Para a temperatura de 75°C, o ponto foi observado depois de 18 dias de imersão para ambos os aços. As condições de temperatura e tempo de imersão nas quais foi observada uma queda da taxa de corrosão foram denominadas como o “ponto crítico” indicado com um círculo azul na Figura 6.12.

. M. Gao et al, [29] estudaram o aço API X65 a 75°C e 90°C com  $P_{CO_2}$  de 10 bar por meio das técnicas eletroquímicas como RPL e EIS e observaram a formação de duas camadas, externa e interna a partir de um certo ponto crítico

para as temperaturas de trabalho estudadas. Concluíram que em todo processo de corrosão existe um ponto crítico e que a partir deste é formada uma outra camada camada externa. A formação desta segunda camada aumenta a resistência da camada completa o que a torna mais protetora.

Os resultados obtidos neste trabalho concordam com os obtidos por M. Gao [29] uma vez que foi possível identificar o ponto crítico para as temperaturas de trabalho e, saber, portanto o momento exato em que o aço estava sendo melhor protegido. Porém, neste estudo a formação da segunda camada, chamada de camada externa, foi identificada antes do ponto crítico, o qual foi verificado pelos resultados de perda de massa.





**Figura 6. 12- Mudança da Rp calculada por Resistência à polarização e Impedância eletroquímica para os dois aços durante os 30 dias de ensaio nas três temperaturas de estudo.**

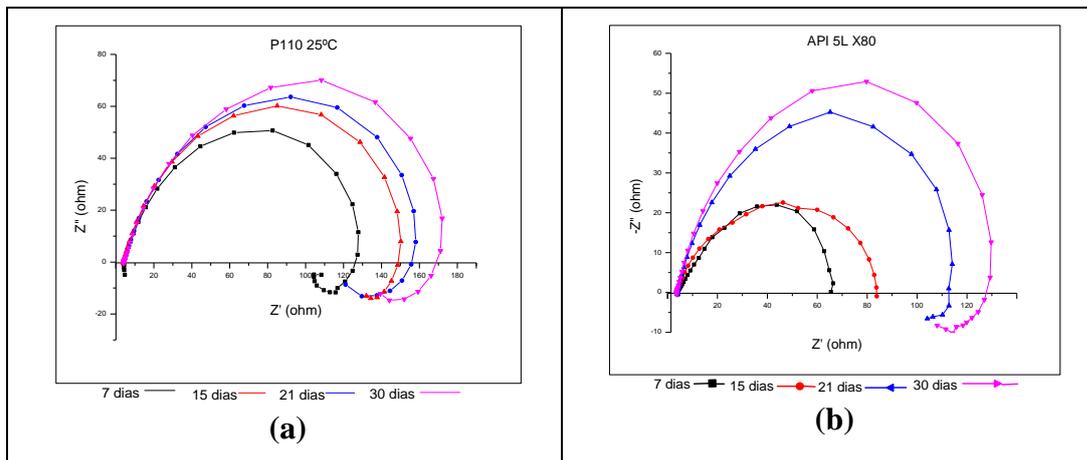
## 6.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica foi utilizada como uma técnica adicional para avaliar as taxas de corrosão nas diferentes condições de ensaio e obter maior informação do mecanismo dominante do processo corrosivo, uma vez que permite deduzir o comportamento na interface metal-solução através de um arranjo de elementos resistivos e capacitivos, oferecendo uma visão completa dos fenômenos que acontecem nesta interface.

Nas Figuras (6.13, 6.14) são mostrados os gráficos de Nyquist obtidos a 7, 15, 21 e 30 dias de imersão a 25°C, 50°C e 75°C.

Na condição de 25°C para ambos os aços a característica da impedância mostrou a formação de um arco capacitivo, o qual aumentou com o tempo (Figura 6.13), neste caso como já foi mencionado não houve crescimento de camada protetora, mas houve formação de uma fina camada a 15 e 21 dias de cloreto de sódio e a 30 dias de carbonato de ferro no aço, o qual permitiu que as taxas de corrosão sofressem certa redução passando de uma taxa de 1,17 mm/y após 7 dias para 0,57 mm/y após 30 dias para o X80 e para o P110 a redução foi de 0,78 mm/y a 0,61 mm/y .

Na Figura 6.13 observa-se no gráfico de Nyquist para todos os tempos de imersão a 25°C um semicírculo (arco capacitivo) cujo diâmetro aumenta com o tempo de imersão e outro arco indutivo para baixas frequências o que pode ser atribuído a um processo de adsorção durante a dissolução do metal [37], ver circuito equivalente Figura 5.55.



**Figura 6. 13- Gráficos de Nyquist de Impedância obtidos a 25°C P110 (a) e X80 (b)**

Os gráficos de impedância eletroquímica para 50°C e 75°C, (Figura 6.14) mostraram crescimento do diâmetro do semicírculo confirmando a formação de camadas. As informações encontradas na literatura [11,29] sugerem que este comportamento indica o aumento da resistência do material e a diminuição das taxas de corrosão. Assim, uma camada com propriedades protetoras é formada.

A característica da impedância em exibir um arco capacitivo a altas frequências indica que o fenômeno que controla o processo de corrosão é a transferência de carga para ambos os aços (figura 6.14). Após 30 dias é formado um semicírculo capacitivo para o P110 e dois para o X80 indicando a formação contínua de camadas de carbonato de ferro para 50°C.

Wu et al, [21] mostraram que o diâmetro do semicírculo na região de altas frequências aumentava significativamente enquanto que na região a baixas frequências diminuía expressivamente com o aumento da temperatura. Além disso, o aumento do semicírculo nestas regiões de alta frequência com tempos maiores de exposição indicavam também o crescimento contínuo da camada na

superfície. Da mesma forma, a Figura 6,14 mostra comportamento similar das impedâncias para o P110 e X80 a 50°C e 75°C. O crescimento contínuo da camada de carbonato de ferro pode ser verificado também através da análise morfológica realizada para cada uma das condições de trabalho.

Nos gráficos de Nyquist é observado que os pontos a baixas frequências são desviados do comportamento ideal do semicírculo. Este desvio pode estar relacionado com mudanças na superfície dos aços durante as medidas indicando a ocorrência de um processo contínuo de dissolução. Outra possível razão pode ser atribuída à dispersão de frequência discutida por Cole e Cole [48] a qual é causada pela variação na espessura do filme, heterogeneidades e rugosidades na superfície.

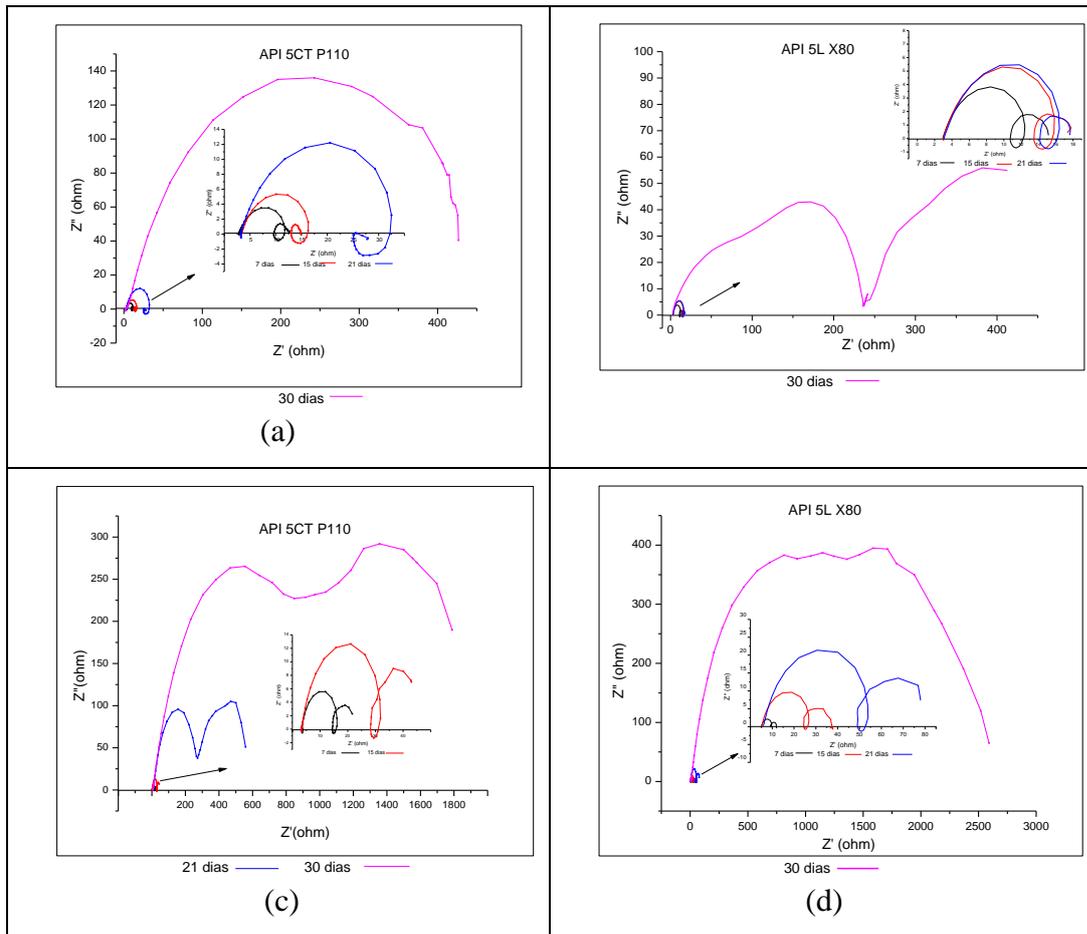
O circuito elétrico equivalente para estas duas temperaturas 50°C e 75°C é mostrado na Figura 6.15 para os diferentes tempos de corrosão. O circuito mostra a formação de duas camadas. A primeira camada é representada por  $R_1$  e  $C_1$ , além da estrutura existente que consta da capacitância da dupla camada elétrica  $C_{dl}$  e a resistência à transferência  $R_t$ . A outra camada é representada por  $R_2$  e  $C_2$ , apresentando valores mais baixos que  $R_1$  e  $C_1$ , indicando que esta camada é mais fina que a primeira camada.

M Gao et al, [29] apresentaram algumas impedâncias similares aquelas obtidas nesta pesquisa. Observaram a formação de duas camadas as quais eram representadas por  $R_1$  e  $R_2$ , onde  $R_1$  significava a resistência da camada interna e  $R_2$  a resistência da camada externa. Verificaram que a medida que o tempo de exposição aumentava os valores da resistência da camada interna eram maiores indicando melhor proteção e estabilidade da camada.

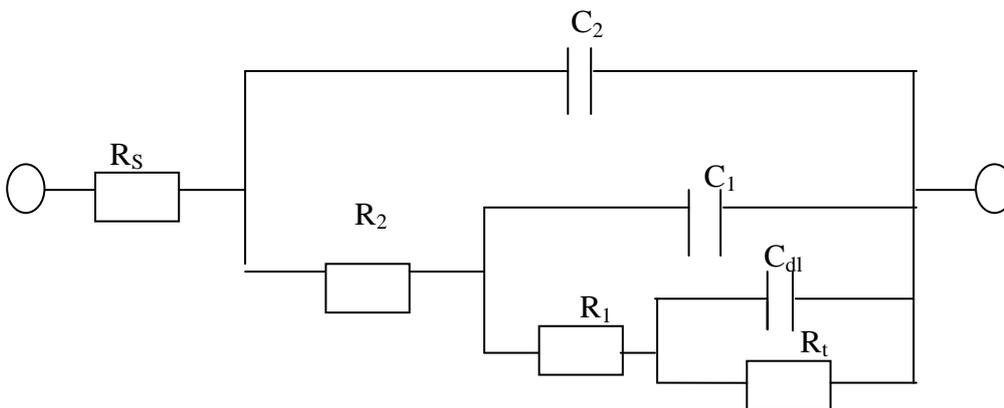
Nesta estudo os resultados puderam ser analisados com base na interpretação dos resultados obtidos por M Gao [29]. Nos gráficos de Nyquist foi observado aumento no diâmetro do semicírculo com respeito ao tempo de exposição e à temperatura. Identificou-se a formação de duas camadas cujas resistências aumentavam conforme ao tempo e à temperatura. Ver tabelas 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9.

Como mostrado na Figura 6.14 e nas tabelas 6.5 e 6.6 a resistência à transferência  $R_t$  aumenta com o tempo para os dois aços a 50°C. No aço P110, por exemplo, após 7 dias a resistência foi de  $30.2 \Omega \text{ cm}^2$  e após 30 dias foi de  $1033.1 \Omega \text{ cm}^2$ , isto indica que com tempos de exposição mais longos as camadas

formadas são mais protetoras indicado pela redução da taxa de corrosão uma vez que a  $R_p$  é um parâmetro inverso à taxa de corrosão.



**Figura 6. 14- Gráficos de Nyquist de Impedância obtidas a 50°C P110 (a) e X80 (b) e a 75°C P110 (c) e X80 (d).**

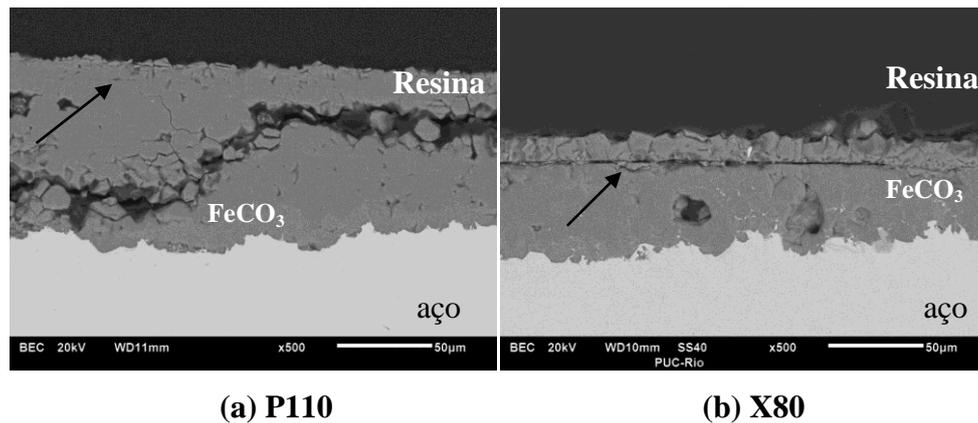


**Figura 6. 15- Circuito elétrico equivalente para todos os tempos de corrosão a (50°C e 75°C).**

Kinsella et al [11] mostraram por meio da impedância eletroquímica que a alta temperatura e alta pressão encontram-se camadas com maior proteção e que essa proteção é melhorada com maiores tempos de exposição ao meio corrosivo. Nesta pesquisa a 75°C os valores de resistência foram mais altos quando comparados com os obtidos a 50°C. Além disso, são maiores com o aumento do tempo de imersão, o que indica que a temperatura e o tempo de imersão são fundamentais para a formação de camadas de caráter protetor, neste caso a formação de camadas com melhores propriedades protetoras foi encontrada a 75°C e 30 dias de imersão.

A Figura 6.16 mostra a morfologia da seção transversal do aço P110 após 7 dias de imersão a 50 e 75°C, pode-se verificar a formação de duas camadas uma grossa (camada interna) e outra fina (camada externa). Por meio da impedância eletroquímica também foi possível identificar a formação de duas camadas, devido às características que apresentaram os gráficos de Nyquist para cada uma das condições trabalhadas. Por meio dos parâmetros extraídos dos circuitos equivalentes, os quais permitiram verificar a formação das camadas (interna e externa), foi possível obter os valores das suas resistências e assim determinar a melhor proteção para o metal.

A espessura da camada de corrosão (externa + interna) formada a 75°C para o P110 e X80 aumentou com o tempo de exposição (ver figura 5.52), correspondentemente as resistências  $R_1$  e  $R_2$  também aumentaram. M. Gao et al, [29] afirmaram que a formação de uma segunda camada (camada externa) indicava melhor proteção a toda a camada de corrosão formada. Esta afirmação é validada pelos resultados encontrados neste estudo uma vez que as resistências aumentavam com o incremento do tempo de imersão tornando a camada mais compacta e com melhores propriedades de proteção.



**Figura 6. 16- Morfologia da Seção transversal após 7 dias (a) 50°C e (b).**

Nos gráficos de Nyquist (Figura 6.14) mostra-se o crescimento abrupto do diâmetro do semicírculo após 30 dias de imersão para 50°C e 75°C.

Segundo Mendes [49] a capacitância permite analisar o grau de proteção das camadas formadas, isto é, relaciona a formação de camada contínua ou porosa, onde a capacitância permite descrever o tipo de camada. Mendes [47] afirma que um filme compacto apresenta capacitância menor, uma vez que ela é diretamente proporcional a área e, portanto é de caráter protetor. Também estabelece que um filme com maior capacitância é mais poroso deixando regiões expostas a dissolução contínua.

Com base nisto e com os dados extraídos pelo circuito equivalente pode-se observar que para os ensaios a 50°C para 7, 15 e 21 dias a capacitância foi maior (Tabela 6.6 e 6.7) e, portanto a camada formada apresentou mais porosidade, no entanto após 30 dias de imersão a camada obtida nesta mesma temperatura apresentou morfologia mais compacta. O que é corroborado pelo valor da capacitância  $\pm (4.5 \text{ F cm}^2)$  a qual diminuiu consideravelmente.

A 75°C para todos os tempos de imersão os valores das capacitâncias foram diminuindo com o tempo e a resistência aumentando indicando a formação de camadas mais protetoras. Estes valores poder ser vistos nas Tabelas 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9.

**Tabela 6. 6- Parâmetros do circuito elétrico equivalente a diferentes tempos de corrosão a 50°C para o P110.**

T (°C)	50	50	50	50
Dias/ horas	7/168	15/360	21/504	30/720
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	6.08	6.624	6.624	33.12
$C_2$ (F cm <sup>2</sup> )	1.02E-3	7.51E-4	4.88E-4	1.30E-3
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	11.57	2.94	3.177	205.88
$C_1$ (F cm <sup>2</sup> )	20.7	52.7	138.7	2.67
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	18.6	35.9	62.1	827.2
$C_{dl}$ (F cm <sup>2</sup> )	25.6	82.6	172	7.05
$R_T$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	30.2	38.2	65.3	1033.1
$n_{c1}$	0.87	0.74	0.87	0.72

**Tabela 6. 7 Parâmetros do circuito elétrico equivalente a diferentes tempos de corrosão a 50°C para o X80.**

T (°C)	50	50	50	50
Dias/ horas	7/168	15/360	21/504	30/720
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	6.31	6.21	6.42	60.03
$C_2$ (F cm <sup>2</sup> )	1.76E-3	1.55E-3	1.41E-3	2.16E-7
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	10.18	9.5	7.3	418.1
$C_1$ (F cm <sup>2</sup> )	37.26	42.02	83.1	0.569
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	19.67	26.91	32.01	494.73
$C_{dl}$ (F cm <sup>2</sup> )	23.1	24.9	56.4	2.33
$R_T$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	29.84	36.43	39.33	913.4
$n_{c1}$	0.85	0.88	0.8	0.65

**Tabela 6. 8- Parâmetros do circuito elétrico equivalente a diferentes tempos de corrosão a 75°C para o P110.**

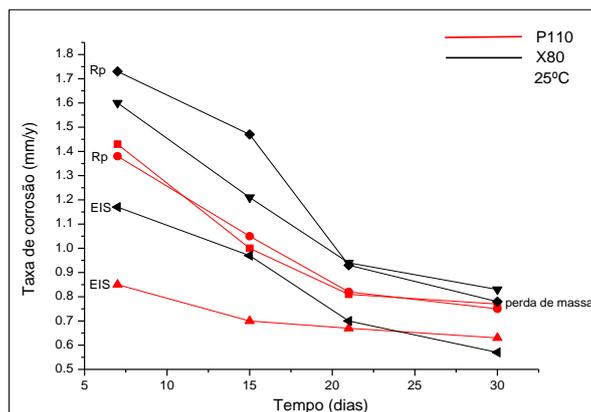
T (°C)	75	75	75	75
Dias/ horas	7/168	15/360	21/504	30/720
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	4.968	6.83	14.49	14.49
$C_2$ (F cm <sup>2</sup> )	1.54E-3	3.23E-4	6.68E-4	1.80E-6
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	13.98	33.12	412.34	664.5

$C_1$ (F cm <sup>2</sup> )	17.181	7.99	4.14	2.07
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	24.04	62.1	548.6	2250.1
$C_{dl}$ (F cm <sup>2</sup> )	17.6	4.08	3.12	2.17
$R_T$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	38.82	96	960	3625.6
$n_{c1}$	0.97	0.95	0.77	0.66

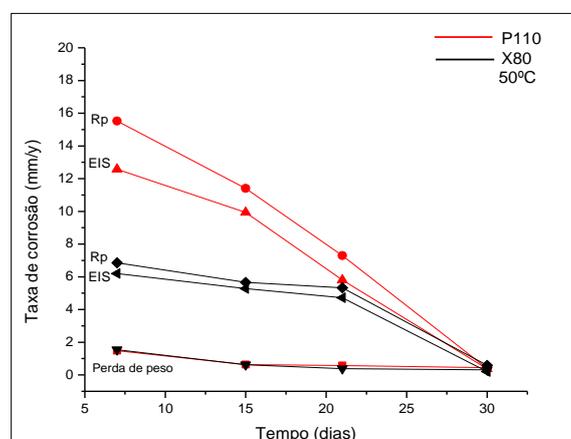
**Tabela 6. 9- Parâmetros do circuito elétrico equivalente a diferentes tempos de corrosão a 75°C para o X80.**

T (°C)	75	75	75	75
Dias/ horas	7/168	15/360	21/504	30/720
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	5.539	8.901	12.6	33.12
$C_2$ (F cm <sup>2</sup> )	1.33E-3	6.25E-4	2.95E-4	4.71E-7
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	12.18	24.93	64.21	2637.18
$C_1$ (F cm <sup>2</sup> )	15.52	8.073	3.77	6.2E-5
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	20.88	42.49	103.5	3323.3
$C_{dl}$ (F cm <sup>2</sup> )	16.87	8.40	4.26	1.88E-4
$R_T$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	33.07	67.42	167.7	5960.6
$n_{c1}$	0.9	0.97	0.93	0.6

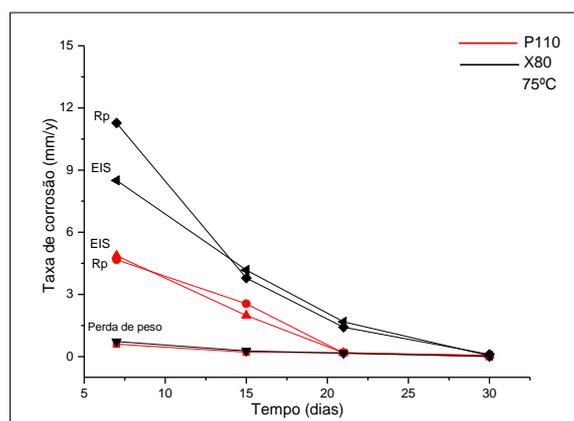
Kinsella et al [11] verificaram que as taxas de corrosão obtidas com a impedância foram semelhantes às obtidas através da perda de massa, sendo a primeira técnica mais rápida, fornecendo também informações sobre a influência do filme de corrosão formado. Desta forma na figura 6.17 são comparadas as taxas de corrosão calculadas por meio das técnicas de perda de massa, RPL e EIS. Observou-se que os valores da taxa de corrosão obtidos nos ensaios de RPL e EIS possuíam o mesmo comportamento- redução no valor- dos resultados obtidos no ensaio de perda de massa. Esta tendência explica a formação de camadas de produtos de corrosão com o aumento do tempo e a temperatura.



(a)



(b)



(c)

**Figura 6. 17-Comparações das taxas de corrosão obtidas por meio de Perda de massa, (RPL) e (EIS); a 25°C (a), 50°C (b) e 75°C (c).**