# 3 Materiais e métodos

# 3.1.

### Materiais

Os materiais investigados tanto para os ensaios de imersão quando para os ensaios eletroquímicos foram o metal de base (MB) e as juntas soldadas (JS) longitudinais de aços API da classe X70 e X80 recebidos na forma de tubos. As composições químicas são mostradas na Tabela 2 fornecidas pela USIMINAS.

AÇO	Composição química % em peso							
	С	Mn	Si	Nb	Ti	Cr	Мо	Ν
API X70	0,06	1,55	0,18	0,055	0,017	0,02	_	0,0071
API X80	0,04	1,85	0,18	0,073	0,016	0,32	0,03	0,004

Tabela 2: Composição química dos aços API X70 e API X80

As microestruturas dos dois aços são mostradas nas Figuras 7 e 8, o aço API 5L X70 apresentou uma microestrutura ferrítica-perlítica, enquanto que o aço API 5L X80 apresentou uma microestrutura ferrítica com 3,4 vol% de constituinte AM (Austenita-Martensita),





Figura 7: Microestrutura ferritica/perlitica do aço API X70



Figura 8: Microestrutura bainitica com AM (austenita-martensita) do aço API X80

# 3.1.1.

# Amostragem e confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova (cp) foram retirados de um mesmo tubo para eliminar possíveis diferenças relativas às condições de fabricação e composição química tanto da região da solda como da região do metal de base para os dois aços (X70 e X80).

Os tubos foram produzidos com as seguintes dimensões:

- 40,64 cm de diâmetro e 1,905 cm de espessura para o aço X70, e
- 76,2 cm de diâmetro e 1,5875 cm de espessura para o aço X80.

Cada corpo de prova retirado destes tubos (Figura 9a) foi cortado seguindo as seguintes dimensões: 2,5 cm de comprimento (região y) e 1,5 cm de largura (região x) e 0,2 cm espessura ( região z) ver Figura 9b.







Figura 9: Confecção dos corpos de prova

# 3.2.

# Ensaio de imersão

# 3.2.1.

# Preparação e limpeza dos corpos-de-prova

Todos os corpos de prova receberam tratamento superficial de forma a remover óxidos e impurezas, através de lixamento com lixa de carbeto de silicio com granulometria de 220, 320, 400 e 600 respectivamente.

Após o polimento, as amostras foram lavadas com detergente, água destilada e desengorduradas no ultra-som com acetona por 10 minutos, seguidas de secagem com ar quente.

### 3.2.2.

## Montagem dos Corpos de Prova

Os ensaios de imersão foram conduzidos a 1 atm de pressão numa célula contendo uma solução de 1% de NaCl, a diferentes temperaturas: *ambiente, 40, 60* e 80 °C. A solução foi desaereada com N<sub>2</sub> por um período de uma hora com a finalidade de remover todo o oxigênio da solução e aquecida para 40, 60 e 80°C

antes dos corpos de prova serem introduzidos na célula em duas diferentes posições: *submerso e vapor*. O *borbulhamento de CO*<sub>2</sub> *com 99,99% de pureza* foi iniciado após a colocação dos corpos de prova. A duração de cada ensaio foi de 48 horas. A célula de imersão está esquematizada na Figura 10.

Os ensaios de imersão foram realizados nas temperaturas ambiente, 40°C, 60 °C e 80°C totalizando 8 corpos de prova sendo 4 do aço X70 e 4 do aço X80, dois de metal de base e dois da junta soldada. O objetivo de utilizar dois corpos de prova de metal de base e dois da junta soldada do mesmo aço foi avaliar seu comportamento na fase imersa e na fase vapor (Figura 11).



Figura 10: Montagem experimental do ensaio de imersão onde: A.- termômetro, B – recipiente, Ccorpos de prova, D - banho termostático, E - solução 1% NaCl, F - entrada do gás, G - saída do gás.



Figura 11: Metodologia de trabalho nos testes de imersão

# 3.3.

#### Análise de difração de Raios-X após ensaio de imersão

Após o ensaio de imersão, as estruturas cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através de difração de Raios-X. Esta técnica se baseia no princípio de que cada elemento tem seu espectro de emissão característico quando excitado por uma fonte de radiação.

O difratômetro (Siemens D5000 do DCMM da PUC-RIO) foi operado com tensão 40Kv e corrente de 30mA. Utilizou-se tubo de cobre, emitindo radiação K $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda$ = 1,5406 A. Os espectros foram obtidos com velocidades de varredura de 0,02 graus de 2 theta a cada 5s, a partir de 31 até 46 em 2 $\theta$  (2 teta), pelo método rasante de baixo ângulo (1 grau). As posições angulares e a distância interplanares correspondentes foram calculadas pela lei de Bragg e os picos foram identificados via software Diffrac-plus da Bruker associado ao banco de dados da ICDD. Esta análise foi realizada em todos os corpos de prova do ensaio de imersão para cada temperatura (ambiente, 40 °C, 60 °C e 80°C) totalizando 32 corpos de prova. A finalidade desta análise foi identificar a presença do filme de carbonato de ferro depositado na superfície do aço.

## 3.4.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os corpos de prova que apresentaram filme de carbonato de ferro de acordo com os resultados da análise de difração de Raios-X, foram levados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a caracterização deste filme. Esta caracterização foi realizada utilizando o método de elétrons secundários (SE).

Com a finalidade de caracterizar o filme de carbonato de ferro completamente, os corpos de prova foram observados em duas posições denominadas superfície e lateral. A posição superfícial (região x da amostra conforme Figura 9c) consistiu na observação do filme depositado na superfície da amostra com aumento de 50x, 500x e 1000x com a finalidade da caracterização do depósito e de sua homogeneidade. No caso das amostras da junta soldada foram realizadas imagens tanto da zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) como do metal de solda. A posição lateral consistiu na observação do perfil do filme da região lateral (região z da amostra conforme Figura 9c); foram utilizados aumentos de 500x e 1000x.

#### 3.5.

#### Determinação da taxa de corrosão

A avaliação da taxa de corrosão é feita através do ensaio de imersão e de um ensaio gravimétrico que avalia a perda de massa do material após sua imersão no meio de ensaio. Este estudo seguiu o procedimento da norma ASTM G1<sup>[31]</sup>.

Para determinar a taxa de corrosão foram utilizadas três amostras de cada aço. As amostras foram pesadas em balança analítica de precisão de 10<sup>-5</sup>mg, antes e após o ensaio.

Após a primeira pesagem, montou-se o ensaio de imersão seguindo o mesmo procedimento citado no item 3.2.2 (montagem dos corpos-de-prova). Após 48 horas, os corpos de prova foram decapados numa solução Clark (HCl concentrado + 50g/L SnCl<sub>2</sub> + 20 g/L SbCl<sub>3</sub>) para remoção dos produtos de corrosão e pesados novamente. A taxa de corrosão foi calculada pela seguinte equação:

$$T_c = \frac{8,76 \times 10^4 * \Delta M_c}{A^* t^* \rho}$$
E-1

Onde:

 $T_c$  = Taxa de corrosão, em mm/ano  $\Delta M_c$  = perda de massa corrigida, em g A = área do cp, em cm<sup>2</sup> t = tempo de exposição, em horas  $\rho$  = massa específica, g/cm<sup>3</sup>

# 3.6.

#### Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos são ferramentas importantes para avaliar o comportamento dos materiais frente à corrosão em diferentes meios. Os ensaios eletroquímicos realizados neste estudo consistiram em curvas de polarização, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

# 3.6.1.

### Curvas de polarização

Para impor experimentalmente a um material metálico um potencial diferente de seu potencial de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de polarização como, por exemplo, um potenciostato. Através do *potenciostato* é possível, impor ao metal o potencial desejado e também medir a corrente de polarização através da montagem de uma célula de três eletrodos onde o metal estudado é o eletrodo de trabalho, sendo a medição do potencial feita com um eletrodo de referência (ESC) e um eletrodo auxiliar. Pode-se, assim, obter curvas de polarização experimentais que representam a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 12 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento das curvas de polarização por meio de um potenciostato.

Estas curvas não são representativas de uma única reação, mas sim do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.



Figura 12: Esquema simplificado

### 3.6.2.

### Resistência à Polarização Linear

A técnica da resistência à polarização linear consiste na aplicação de pequenas variações de potencial, da ordem de  $\pm 10$  mV em torno do potencial de corrosão do metal, para que se obtenham respostas em corrente o mais linear possível. O objetivo desta técnica é o de medir a resistência que um dado material, exposto a determinado meio oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo e conseqüentemente fornecendo taxas de corrosão instantâneas de metais expostos aos eletrólitos.

Deste modo, aplicando-se pequenos potenciais em torno do potencial de corrosão e medindo-se as correntes associadas, é possível a determinação da *resistência à polarização linear* (Rp, ohms.cm<sup>2</sup>) do eletrodo através dos coeficientes de Tafel, pela equação E-2:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = Rp = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)}$$
(E-2)

Onde:  $\Delta i_{app}$  é a corrente externa aplicada,  $\beta_a e \beta_c$  são os coeficientes de Tafel nos ramos anódicos e catódicos, respectivamente.

Na figura 13, mostra-se a linearidade entre a corrente e o potencial.



Figura 13: Relação linear entre a densidade de corrente e o potencial [32]

Desde que o valor desejado seja a densidade de corrente pode-se escrever a equação E-2, da seguinte forma:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3Rp(\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{Rp}$$
E-3

Esta equação é usada diretamente para determinar  $i_{corr}$ , sendo B:

$$B = \frac{1}{2,3\left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c}\right)}$$
E-4

Foi observado experimentalmente que os valores de  $\beta_a$  variam normalmente entre 60 e 120 mV, enquanto  $\beta_c$  entre 60 e infinito.

Para valores de:

 $\beta_a = \beta_c = 60 \text{mV}$ , B é igual a 13 mV e

 $\beta_a$  = 120 mV e  $\beta_c$  = infinito, B é igual a 52 mV.

 $\beta_a=\beta_c=120\ mV$  é usado como uma aproximação, então  $B=26\ mV.$ 

Usando este valor para B obtêm-se erros no cálculo do valor de  $i_{corr}$  em um fator menor a dois, então a equação E-2 pode ficar: <sup>[32]</sup>

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = Rp = \frac{0.026}{i_{corr}}$$
(E-5)

#### 3.6.3.

#### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidades de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente resistências de polarização; o declive de Tafel tem que ser determinada por um outro método.

Sabe-se que num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico E(t) varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A\cos\omega t \tag{E-6}$$

onde  $\omega = 2\pi f$ , sendo f a freqüência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O  $\omega$  é expresso em radianos.

A resposta da corrente I(t) a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = Bsen(\omega t + \phi)$$
(E-7)

onde  $\phi$  é a defasagem (ângulo de fase) da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase (Figura 14).

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = ZI(t) \tag{E-8}$$

onde Z é chamado de **impedância**. O sistema de corrente direta pode ser visto como aplicação de uma corrente alternada num limite de freqüência **zero**<sup>[10]</sup>.

$$R = \frac{V}{I} \tag{E-9}$$



Figura 14: Potencial aplicado e corrente resultante relativo ao método de Espectroscopia de Impedância eletroquímica.

# 3.6.3.1.

# O método de espectroscopia de impedância eletroquímica

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica, aplica potenciais em faixas de freqüência de aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^4$  Hz, com a finalidade de obter toda a informação do processo de corrosão. Já que a amplitude da onda de potencial é pequena a superfície do eletrodo não é destruída.

A reação eletroquímica na impedância pode ser modelada por um circuito equivalente com cada elemento do circuito correspondendo a um dos processos eletroquímicos, químicos ou físicos. O circuito equivalente mais simples da analise de espectroscopia de impedância eletroquímica é mostrado na figura 15 onde Rp e Rs são a resistência à polarização e a resistência da solução respectivamente. C é a capacitância associada com a interfase eletrodo/eletrólito. <sup>[33]</sup>



Figura 15: Interface eletrodo-eletrólito (a), circuito equivalente em (b). [33]

Os diagramas utilizados nas análises da técnica de impedância são o de *Nyquist* e os de *Bode*:

# a. Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist é construído lançando-se, nos eixos correspondentes, os valores das componentes real e imaginário ( $Z^e Z^{\sim}$  respectivamente) da impedância do sistema, este gráfico é mostrado na figura 16.



Figura 16: Diagrama de Nyquist<sup>[33]</sup>

A vantagem desse diagrama é a facilidade de observação dos efeitos da impedância em um sistema eletroquímico. Para altas freqüências a impedância é dada exclusivamente pela resistência da solução (Rs). Para freqüências mais baixas, a impedância é dada pela soma das resistências solução e de polarização (Rs+Rp).<sup>[34]</sup>

#### b. Diagrama de Bode

É possível uma representação da variação da impedância absoluta |Z| e do ângulo de fase ( $\phi$ ) em função da freqüência (w) mostrados na figura 17.

O gráfico da Figura 17 de  $|Z| \times \log(f)$  mostra que a altas freqüências, a resistência ôhmica domina a impedância do sistema, sendo que Rs pode ser lido extrapolando-se o eixo y à plataforma horizontal gerada na curva. A baixas freqüências obtém-se a soma de Rs e Rp.

Do gráfico ângulo de fase ( $\phi$ ) x log(f), verifica-se que em freqüências próximas a zero o ângulo de fase também é próximo de zero, justificando o comportamento resistivo do sistema eletroquímico. Para ângulo de fase máximo ( $\phi_{max}$ ) tem-se o valor da capacitância de dupla-camada. <sup>[34]</sup>



Figura 17: Diagrama de Bode<sup>[33]</sup>

### 3.6.4.

# Eletrodo de trabalho

Os corpos de prova dos aços API 5L X70 e API 5L X80, tanto para o metal de base como para a junta soldada foram inicialmente cortados com uma área de 1cm<sup>2</sup>. Para obter o contato elétrico, foi necessário realizar brasagem de um fio de cobre ao aço. Foi utilizado como metal de brasagem um fio de Pb-Sn. A amostra após brasagem foi embutida em resina epóxi. O embutimento foi feito de modo a

expor apenas a superfície frontal dos corpos de prova ao meio de ensaio. A superfície frontal das peças foi preparada através de abrasão com lixa de carbeto de silício com granulometria de 220 a 600, com o objetivo de eliminar qualquer resíduo de resina e de óxido.

Na Figura 18 são mostrados os eletrodos utilizados como eletrodos de trabalho.





#### Figura 18: Montagem do eletrodo de trabalho

Para se evitar a formação de frestas entre o metal e o epóxi, houve o cuidado de proteger essa região, através de aplicação de uma fina camada de resina acrílica.

#### 3.6.5.

#### Montagem da célula eletroquímica

A solução aquosa utilizada nos ensaios foi 1% de NaCl, pressão de 1 atm e a diferentes temperaturas ambiente, 40 °C, 60 °C e 80°C. A solução foi desaereada com nitrogênio por um período de uma hora antes do ensaio. A célula eletroquímica utilizou a configuração de três eletrodos na qual o eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como o eletrodo de referência. Junto com estes 2 eletrodos foram colocados os 5 eletrodos de trabalho (X70 ou X80 dependendo do ensaio) e o gás CO<sub>2</sub> (99.99%) borbulhado para dentro da solução. A Figura 19 mostra a montagem da célula eletroquímica. Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando o equipamento Solartrom modelo SI 1280B da DCOR/INT e consistiram em ensaios de: **espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)** com uma faixa de freqüência de  $10^4$  a  $10^2$  Hz e amplitude de 5 mV, ensaios de **resistência à polarização linear (RPL)** com uma taxa de ±10mV em torno do potencial de corrosão e **curvas de polarização anódicas** medidas até um potencial +800mV acima do potencial de equilíbrio com uma velocidade de varredura de 18mV/min. As medidas foram feitas no momento da imersão, e após 2 h, 24 hs e 48 hs.



Figura 19: Montagem da Célula Eletroquímica