

5 Discussão

5.1.

Introdução

Os resultados apresentados no Capítulo 4 para os ensaios de imersão mostram a existência do filme de carbonato de ferro em algumas condições para o aço X70 e X80, como mostrados nas Figuras 20 até 33, esta observação foi comprovada através do MEV e da difração de Raios-X. Destas imagens pode-se ver que o filme se deposita sobre toda superfície na fase com imersão entretanto na fase vapor o filme é muito poroso, concentrando-se em certas regiões do metal.

Os ensaios eletroquímicos não indicaram que o filme de carbonato de ferro formado nos ensaios de imersão seja suficientemente protetor para interromper a difusão das espécies e o processo corrosivo. Os resultados das curvas de polarização anódica mostraram um patamar de corrente na ordem de $10\text{mA}/\text{cm}^2$, indicando que há uma taxa constante no processo corrosivo mesmo que lenta, uma vez que há um decréscimo na velocidade da reação. A Técnica de LPR evidenciou que existe uma diminuição na resistência à polarização até 24 horas de imersão, entre 24 e 48 horas a resistência é mantida quase constante sendo que em alguns casos esta resistência aumenta. As curvas de impedância indicaram que há presença do filme na superfície do aço, porém sem propriedades passivas. Mostrado pela diminuição na impedância com o tempo de imersão. Entretanto, houve em certas condições um aumento na impedância em duas horas de imersão indicando mudanças na cinética eletroquímica durante este período, as quais foram atribuídas à formação do filme.

5.2.

Efeito da microestrutura

A microestrutura dos aços influencia não só nas propriedades mecânicas dos metais, como também sua resistência à corrosão. Assim os aços API X70 com microestrutura ferrítica/perlítica apresentaram diminuição nas taxas de corrosão

para a temperatura de 80°C (Figura 42) na fase imersa. No caso, dos aços API X80 com microestrutura bainítica taxas de corrosão que aumentaram com a temperatura foram observadas (Figura 34).

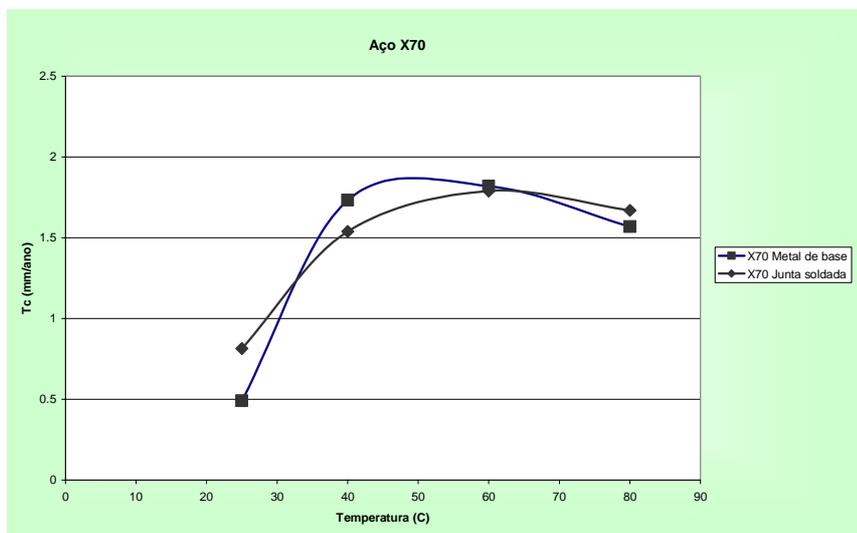


Figura 42: Taxas de corrosão para o aço X70 metal de base e junta soldada

Estudos sobre a presença da cementita (Fe_3C) na microestrutura do aço mostram sua tendência catódica. Observa-se formação de microcélulas galvânicas entre a Fe_3C (catodo) e a ferrita (anodo), resultando em ataques severos nos contornos de grão da perlita [28]. A aderência do filme e sua propriedade protetora têm relação com a presença de Fe_3C , uma vez que a fase cementita pode ancorar o filme no substrato daqui a importância da distribuição e tamanho dos carbeto [13, 26, 27]. Assim, pode se dizer que a distribuição da fase cementita presente no aço X70 ajudou no contacto entre esta fase com a fase ferrítica (fase presente no aço X70), aumentando a concentração de íons ferro (processo de corrosão) os quais favoreceram a precipitação do filme de carbonato de ferro na presença de H_2CO_3 dissolvido na solução.

As imagens do filme de carbonato de ferro precipitado sobre a superfície de metal (Figuras 27 - 33) indicam que estes são muito porosos. Nestic [20] estudou a influencia da Fe_3C na formação do filme e observou que a presença de Fe_3C na microestrutura forma filme de carbonato de ferro poroso.

A pesar das taxas de corrosão terem diminuído para o aço X70, a morfologia das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) para o aço X70 e X80 não mostram uma diferença significativa (como porosidade,

espessura) que indicassem essa diferença nas taxas de corrosão. Assim com base na explicação que a quantidade de cementita ajuda a elevar a concentração de íons Fe^{2+} no início do processo corrosivo favorecendo a precipitação do filme, a pouca quantidade de cementita na microestrutura do aço X80 pode ter diminuído a concentração destes íons no início do processo corrosivo diminuindo então a precipitação do filme

Na Figura 43 mostram-se as imagens do aço X70 metal de base para 40°C (Figura 43a) e a 80°C (Figura 43b), após da remoção do filme de FeCO_3 . Observou-se corrosão localizada (formação de pite) na de 40°C e corrosão uniforme na temperatura de 80°C. Muñoz e colaboradores ^[21] estudaram as taxas de corrosão do aço X70 em função da temperatura por perda de massa e observaram que a temperaturas baixas as taxas de corrosão aumentaram devido a continua formação dos íons Fe^{2+} . A medida que a temperatura foi aumentada a 60°C aproximadamente, a formação do filme de FeCO_3 formado foi mais aderente à superfície e protetor, assim as taxas de corrosão começaram a diminuir. Eles mostraram a morfologia do ataque por microscópio óptico e encontraram que nas temperaturas de 25°C a 65°C a corrosão foi localizada, já para 75°C a corrosão foi uniforme.

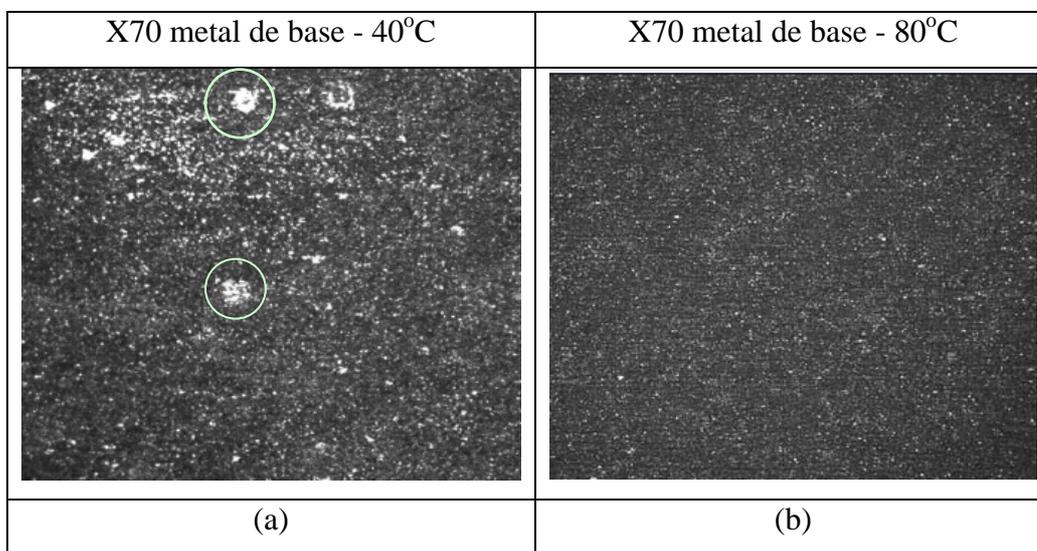


Figura 43: Imagens no microscópio óptico 50X para o aço X70 metal de base, a) 40°C e b) 80°C.

Da própria experiência durante os ensaios e as análises de difração de Raios-X foi observado que as temperaturas mais altas 60°C e 80°C, o filme de carbonato de ferro decompõe-se com maior rapidez do que, as temperaturas mais baixas.

Heuer and Stubbins ^[35] caracterizaram a decomposição do filme de FeCO_3 por difração de Raios-X e revelaram que o filme é instável e facilmente descomposto em Fe_2O_3 . Nosso caso não foi identificado nenhum óxido na superfície, mas sim a decomposição do filme como pode ser observado nas imagens capturadas em datas diferentes para o mesmo metal nas mesmas condições de ensaio e de acondicionamento da amostra (Figura 44). Wu e colaboradores ^[36] observaram que o filme de carbonato de ferro foi instável e parcialmente descomposto em $\alpha\text{-FeOOH}$ dentro do dessecador. Eles sugerem que para preservar o filme formado a elevadas temperaturas, o tempo de imersão do metal dentro do meio contendo CO_2 deveria ser incrementado.

Na Figura 44a, é mostrado o filme de FeCO_3 com 3 dias após o ensaio de imersão com o mesmo aspecto que as imagens da temperatura ambiente onde o filme de carbonato de ferro também foi identificado por difração de Raios-X. Quando o corpo de prova ficou no dessecador durante aproximadamente uma semana a morfologia do filme mudou como mostrado na Figura 44b para o mesmo aço e nas mesmas condições (X80, metal de base, 60°C). O que pode indicar que o filme não é estável no ar. É provável que em certos casos o filme de carbonato de ferro tenha-se descomposto impedindo a identificação durante a análise de Raios-X.

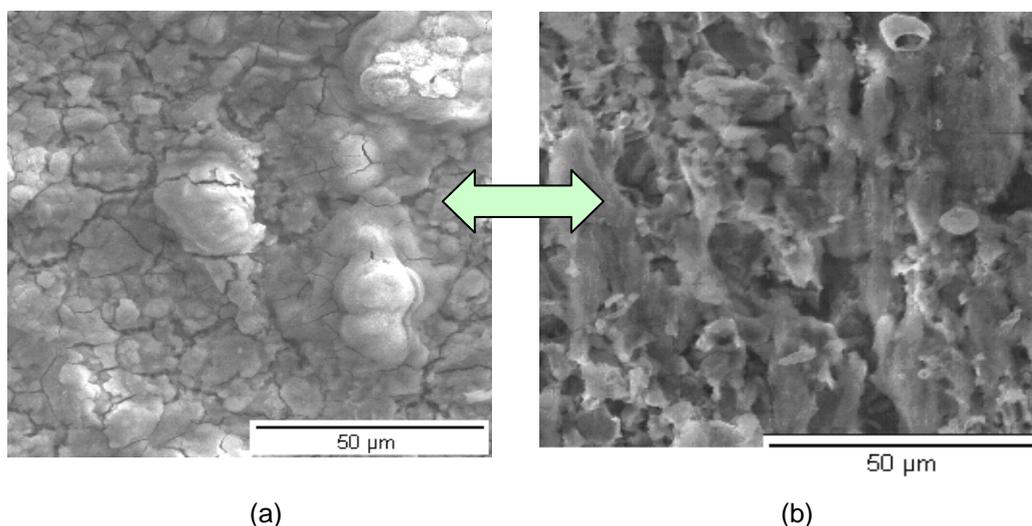


Figura 44: Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X, para a aço X80 metal de base na temperatura de 60°C , obtidas em períodos diferentes (a) imagem após de 3 dias do ensaio (b) imagem após de 5 dias do ensaio,

Dugstad ^[18] observou que a baixas temperaturas a precipitação do filme é lenta devido à alta supersaturação de carbonato de ferro dissolvido. Nestas

condições um filme com baixa cristalinidade é formado. A baixa cristalinidade dos cristais dificulta o análise de difração de Raios-X. A Figura 45 mostra a imagem do filme depositado sobre a superfície do metal a temperatura de 40°C, apesar da análise de Raio-X não ter identificado o filme de carbonato de ferro, este precipitado (Figura 45a) apresenta morfologia similar das imagens mostradas para a temperatura ambiente onde os análises de Raios-X, mostraram que este filme é o carbonato de ferro (Figura 45b).

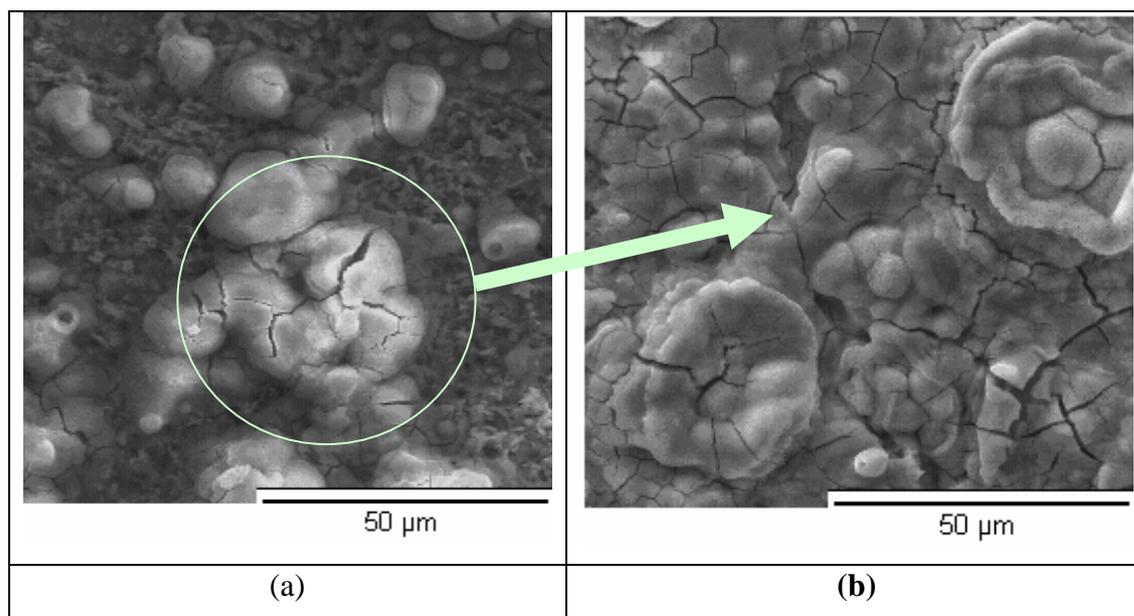


Figura 45: Imagem no MEV do aço X80 metal de base, a) 40°C e b) temperatura ambiente.

5.3. Ensaio eletroquímico

As **curvas de polarização anódica** mostradas nas Figuras 36 e 37 para o metal de base e junta soldada mostram um processo de dissolução ativa na faixa de potencial estudado (800mV). Apesar dos resultados no microscópio óptico após remoção do produto de corrosão indicar a corrosão localizada na temperatura de 40°C, as curvas de polarização mostram corrosão uniforme sem sinais da corrosão localizada para todas as temperaturas.

Nesic ^[19] e colaboradores, mostraram as curvas de polarização para o aço X65 em função da temperatura a pH 5 numa solução de 1%NaCl. Estas curvas indicaram que o aço estudado apresentou um aumento na corrente de 0,01 a 10 mA/cm² numa faixa de potencial de aproximadamente 200mV o que mostraria que o aço é dissolvido continuamente e não houve presença do filme de FeCO₃.

Nossos resultados mostraram o mesmo comportamento, as curvas alcançaram um patamar quase constante indicando um processo de equilíbrio na reação de dissolução do aço. A passivação do metal não foi observada e pode estar relacionada com a porosidade do filme, possibilitando que os íons do metal se difundam entre os poros do filme até a solução.

Os gráficos de **impedância eletroquímica** (Figuras 40 e 41) apontaram um decréscimo na impedância, confirmando o caráter não protetor do filme de carbonato de ferro, indicado pela diminuição do diâmetro do semicírculo. As informações encontradas na literatura ^[29, 36, 37] sugerem que este comportamento indica a diminuição da resistência do material e a aceleração das taxas de corrosão. Assim, um filme com propriedades não protetoras é formado sendo incapaz de interromper as reações eletroquímicas.

A formação de filmes com espessura fina e porosa, não protegem o metal. Nestic^[17] mostrou que filmes menos porosos e mais grossos diminuem as taxas de corrosão já que as espécies demoram maior tempo em chegar à solução.

Mora e Turgoose ^[29] estudaram o comportamento do aço carbono numa solução contendo CO₂ em pH de 3,8. As curvas de impedância mostram um aumento no diâmetro do semicírculo durante as primeiras 18 horas de imersão, o qual foi atribuído ao crescimento do filme de FeCO₃. Desta forma os gráficos de Nyquist (Figura 40 e 41) mostram o comportamento do metal em função do tempo de imersão. Para as Figuras 40a e 40b dos aços X70 e X80 metal de base na temperatura ambiente pode ser observado o aumento da impedância nas primeiras 2 horas de imersão. Este aumento pode ser atribuído à formação do filme. A diminuição gradual foi observada para as seguintes 24 e 48 horas que indicariam a instabilidade do filme inicialmente formado. Assim, poderíamos dizer que o filme inicialmente formado não foi o suficientemente estável para impedir a dissolução do aço durante um longo período.

Da mesma forma, a Figura 46 mostra as impedâncias para os aços X70 e X80 junta soldada em função da temperatura onde o aumento no diâmetro do semicírculo é observado para a temperatura de 40°C, diminuindo gradualmente para 60°C e 80°C. Assim as taxas de precipitação do filme a 40°C foram mais rápidas que as taxas de difusão das espécies da superfície do metal para o volume da solução se comparadas com as temperaturas maiores. Apesar deste fenômeno, os gráficos de Nyquist (Figura 41c e 41d), para a temperatura de 40°C indicam a

diminuição do diâmetro do semicírculo com o tempo de imersão. Assim, a aceleração da taxa de precipitação do carbonato de ferro observada na Figura 46 não é o suficientemente rápido para mitigar o processo corrosivo. Para o caso do metal de base os gráficos de Nyquist indicam a diminuição do diâmetro do semicírculo. Esta diminuição com o aumento da temperatura indica que existe uma aceleração das reações eletroquímicas na superfície sendo estas mais rápidas do que a precipitação do filme.

Nos gráficos de Nyquist pode ser claramente observado que os pontos a baixas frequências são desviados do comportamento ideal do semicírculo. Este desvio é sugerido estar relacionado com mudanças na superfície dos metais 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 ^[38] o qual é causado pela variação na espessura do filme, heterogeneidades e rugosidades na superfície.

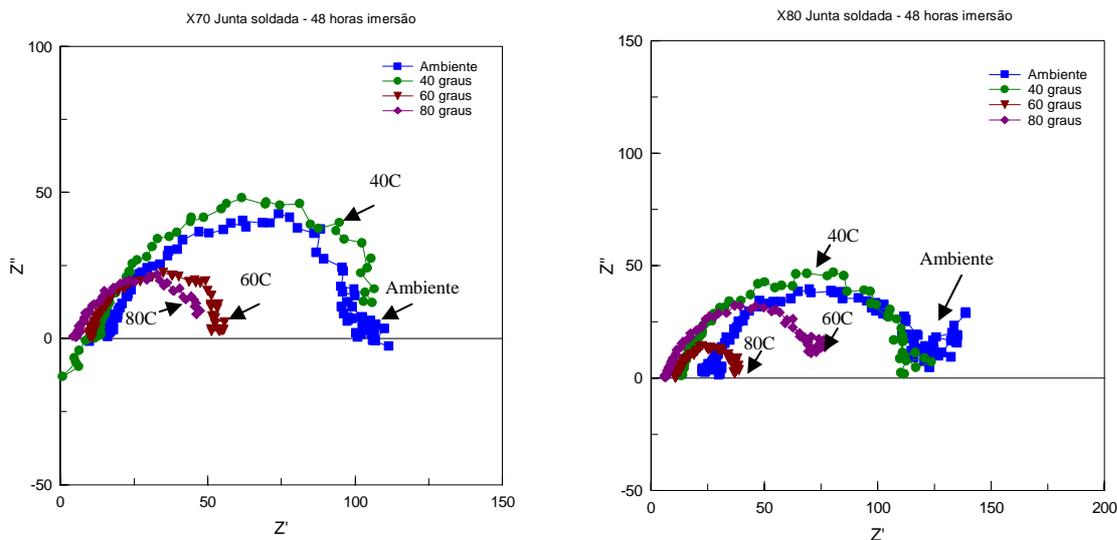


Figura 46: Gráficos de Nyquist dos aços X70 e X80 junta soldada em solução de 1%NaCl com borbulhamento de CO₂ (99,9%) em função da temperatura.

Os **gráficos da resistência à polarização linear** (Figura 38 e 39) mostram claramente valores de Rp maiores nas temperaturas mais baixas indicando que o metal tem maior resistência à corrosão, ou seja, as taxas de corrosão são menores nestas temperaturas (ambiente e 40°C). Concluem-se que o aumento na temperatura acelera o processo corrosivo diminuindo a resistência do metal.

A Figura 47 mostra a diminuição do Rp para os dois aços X70 e X80 metal de base e junta soldada em 48 horas de imersão. Inicialmente se pode observar a diminuição dos valores de Rp com a temperatura até 60°C mantendo-se quase constante entre 60 °C e 80°C. Outra observação importante é que o metal com maior resistência foi o aço X70 metal de base na temperatura ambiente diminuindo rapidamente a 40°C.

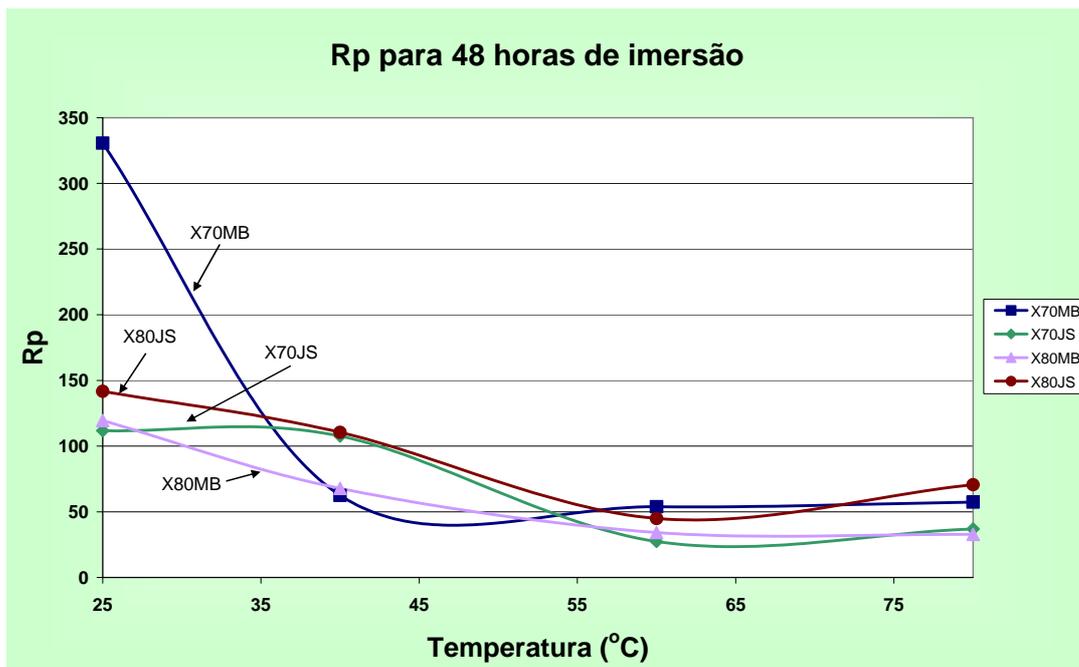


Figura 47: Curvas da resistência à polarização dos aços X70 e X80 metal de base e junta soldada em função da temperatura com 48 horas de imersão.