

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO DO
AÇO API 5L_X65 EM MEIO DE BICARBONATO E
CLORETO UTILIZANDO SERIE TEMPORAL DE
IMAGENS”**

Eduardo Fagiani Fraga*

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Mascaro
*** bolsista CNPq**

São Carlos – SP
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO DO
AÇO API 5L_X65 EM MEIO DE BICARBONATO E
CLORETO UTILIZANDO SERIE TEMPORAL DE
IMAGENS”**

Eduardo Fagiani Fraga*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Mascaro
*** bolsista CNPq**

São Carlos – SP
2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F811i Fraga, Eduardo Fagiani
Investigação do processo de corrosão do aço API 5L_X65 em meio de bicarbonato e cloreto utilizando série temporal de imagens / Eduardo Fagiani Fraga. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
115 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Corrosão. 2. Oleoduto. 3. Cloreto. 4. Carbonato. 5. Eletroquímica. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

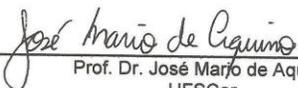
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestre em Química do candidato Eduardo Fagiani Fraga, realizada em 21/11/2014:



Prof. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar



Prof. Dr. José Marjo de Aquino
UFSCar



Prof. Dra. Claudia Eliana Bruno Marino
UFPR

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Prof (a). Dra. Lucia Helena Mascaro, pela orientação, pela inspiração criativa deste projeto e por me conceder a oportunidade de iniciar esta área de pesquisa em corrosão dentro de nosso laboratório. Obrigado pela dedicação e confiança.
- ❖ Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pelas orientações e amizade.
- ❖ Agradecimento especial aos amigos Alex Zimer e Emerson Rios pela força ao longo desse trabalho.
- ❖ Ao grupo de Eletroquímica do LIEC: Adriano Rabelo, Aloadir Oliveira, Lazaro Jr., Paulo Mendes, Renato Garcia, Roberto Matos, Rodrigo Pereira, e demais colegas.
- ❖ A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), ao Departamento de Química e ao LIEC.
- ❖ A CNPq pelo auxílio financeiro.
- ❖ A minha mãe Cecilia Fagiani, minha avó Magdalena Peretti e minha noiva Evelyn Stephano pela força e apoio ao longo da minha caminhada.
- ❖ Ao grande amigo Ederval Guerreiro pela força, conselhos e ao grande impulso na minha vinda a São Carlos e aos grandes amigos londrinenses.
- ❖ E a todos os amigos e colegas que contribuíram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.
- ❖ A todos que contribuíram para a realização desse trabalho direta ou indiretamente.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado	Unidade
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica	---
API	American Petroleum Institute	---
CA	Cronoamperometria	---
CP	Curva de Polarização	---
EA	Eletrodo Auxiliar	---
E_{ca}	Potencial de circuito aberto	V
E_{cor}	Potencial de corrosão	V
EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva	---
ER	Eletrodo de Referência	---
ET	Eletrodo de Trabalho	---
i_{corr}	Corrente de corrosão	A
J	Densidade de corrente	$A\ cm^{-2}$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	---
MO	Microscopia Óptica	---
t	Tempo	s
T	Temperatura	$^{\circ}C$
ΔE	Diferença de Potencial	V

LISTA DE TABELA

TABELA 1.1: Concentração dos íons presentes na água do mar	4
TABELA 1.2 - Composição química dos aços API 5L.....	6
TABELA 4.1- Resultados obtidos na análise química da amostra de aço (% m/m)	43
TABELA 4.2- Dados de i_{corr} e E_{corr} obtidos a partir da Figura 4.4b e os respectivos valores de E_{ca} obtidos a partir da figura 4.4.	54
TABELA 4.3 – Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial adotado.....	64
TABELA 4.4 - Valores de potenciais de circuito aberto obtidos nos experimentos realizados.....	65
TABELA 4.5- Resultados do planejamento em estrela obtido pela ampliação de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central onde x_1 e x_2 representam as variáveis codificadas pelas equações $x_1 = ([\text{Cl}^-]-$ $3,0)/0,5$ e $x_2 = (T-40)/15$	91
TABELA 4.6 - Média dos valores de número de pites e taxa de crescimento pites obtidas nas CAs.	101

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1– Diagrama de fases ferro-carboneto de ferro (adaptado)	10
FIGURA 1.2– Diagramas de Pourbaix a) simplificado para o equilíbrio Fe- H ₂ O [2] e b) do ferro em meio de carbonato 0,1mol L ⁻¹ e 25°C (adaptado) [33].	14
FIGURA 1.3– Diagramas de distribuição de espécies para: o sistema ácido carbônico /bicarbonato /carbonato (adaptado) [35].	15
FIGURA 3.1 - Foto da amostra do tubo API 5L_X65.....	27
FIGURA 3.2 - Foto dos eletrodos de trabalho.	28
FIGURA 3.3 - Eletrodo auxiliar de Pt preparado pelo método de Pechini.	30
FIGURA 3.4 - Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos...	31
FIGURA 3.5 - Forno tubular utilizado para tratamento térmico da amostra a uma temperatura de 900 °C.	35
FIGURA 3.6 - Foto do arranjo experimental do microscópio metalográfico trinocular, célula eletroquímica e potenciostato.....	38
FIGURA 3.7 - Diagrama das etapas envolvidas no tratamento das imagens	39
FIGURA 4.1- Micrografias ópticas das amostras de aço a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico após ataque em solução Nital 2% por 30s, aumento 400x. Em destaque ampliação da fase perlita.....	44
FIGURA 4.2– Microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo de aço após ataque químico por solução de Nital 2%.....	45
FIGURA 4.3 - Micrografia da superfície de aço API 5L_X65 utilizada para análise de inclusões. a) superfície da amostra de aço após polimento e b) micrografia binarizada.	46
FIGURA 4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura, mostrando a superfície de uma amostra de aço API 5L_X65.....	48

FIGURA 4.5 - Potencial de circuito aberto em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e diferentes concentrações de cloreto para uma amostra de aço API 5L_X65 a temperatura ambiente.	50
FIGURA 4.6 –a) Curvas de polarização (CP) e b) diagramas de Evans em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e diferentes concentrações de cloreto para uma amostra de aço API 5L_X65, $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$	53
FIGURA 4.7 – Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 na ausência de Cl^- , aumento de 100x.	55
FIGURA 4.8 - Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 2,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.....	56
FIGURA 4.9 - Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 3,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.....	58
FIGURA 4.10 - Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.....	60
FIGURA 4.11- Micrografias ampliadas, obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.	61
FIGURA 4.12 - Número de pites em função do potencial aplicado e CP para o aço API 5L_X65, em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m) e $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$	62
FIGURA 4.13 - Área média total de pites em função do potencial aplicado e CP para o aço API 5L_X65, em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m) e $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$	63

- FIGURA 4.14 – Representação das condições experimentais adotadas no planejamento fatorial..... 64
- FIGURA 4.15 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço API 5L_X65, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 : (-) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a 40°C e (-) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ Cl^- a 55°C 66
- FIGURA 4.16 - Microscopia óptica do aço durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 : a) $3,0 \%$ (m/m) de Cl^- a 40°C e b) $3,5 \%$ (m/m) de Cl^- a 55°C 68
- FIGURA 4.17 - Formação de halos catódicos durante a E_{ca} para o experimento 8. 69
- FIGURA 4.18 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço API 5L_X65, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 : (-) $[\text{Cl}^-] = 2,25\%$ a 40°C , (-) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ a 55°C , (-) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $18,5^\circ\text{C}$, (-) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $62,5^\circ\text{C}$ e (-) $[\text{Cl}^-] = 3,75\%$ a 40°C 70
- FIGURA 4.19 - Microscopia óptica *in situ* do aço API 5L_X65 durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , (a) $[\text{Cl}^-] = 2,25\%$ a 40°C , (b) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ Cl^- a 55°C e (c) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $18,5^\circ\text{C}$ 71
- FIGURA 4.20- Microscopia óptica *in situ* do aço API 5L_X65 durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , d) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $62,5^\circ\text{C}$ e e) $[\text{Cl}^-] = 3,75\%$ a 40°C 72
- FIGURA 4.21 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço API 5L_X65, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 25°C : (-) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e (-) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ $E = + 350\text{mV vs } E_{ca}$ 73
- FIGURA 4.22 - Microscopia óptica *in situ* do aço API 5L_X65 durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 25°C , a) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ 74
- FIGURA 4.23 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 55°C : (-) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e (-) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$, $E = + 350\text{mV vs } E_{ca}$ 75

- FIGURA 4.24 - Microscopia óptica durante a CA do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 55°C : a) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ 76
- FIGURA 4.25- Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 40°C : (-) $[\text{Cl}^-] = 2,25\%$, (-) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ e (-) $[\text{Cl}^-] = 3,75\%$, $E = + 350\text{mV vs } E_{\text{ca}}$ 77
- FIGURA 4.26 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 40°C : a) $[\text{Cl}^-] 2,25\%$, b) $[\text{Cl}^-] 3,0\%$ e c) $[\text{Cl}^-] 3,75\%$ 78
- FIGURA 4.27 - (a) MEV de uma amostra de aço API 5L_X65 após a realização da CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e de $3,0 \%$ de Cl^- e temperatura de 40°C . (b) resultado da análise de EDS realizada na superfície do eletrodo. 79
- FIGURA 4.28- (a) MEV mostrando um pite de uma amostra de aço API 5L_X65 após a realização da CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e de $3,0 \%$ de Cl^- e a temperatura de 40°C . (b) resultado de análise de EDS realizada em uma região próxima ao pite e, (c) EDS realizada no interior do pite. 81
- FIGURA 4.29 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 25°C : (-) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e (-) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$, $E = + 350\text{mV vs } E_{\text{ca}}$ 82
- FIGURA 4.30 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 25°C : a) $[\text{Cl}^-] = 2,5 \%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5 \%$ 83
- FIGURA 4.31 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 em diferentes temperaturas: a) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ m/m, $E = + 350 \text{ mV vs } E_{\text{ca}}$ 84
- FIGURA 4.32 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ a) 25°C e b) 55°C ; e $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ c) 25°C e d) 55°C 86

- FIGURA 4.33 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ em diferentes temperaturas, [Cl⁻]= 3,0% m/m e o potencial de E= + 350 mV vs E_{ca}. 87
- FIGURA 4.34 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃, (a) 18,5 °C, (b) 40 °C e (c) 62,5 °C e [Cl⁻] = 3,0 % m/m. 88
- FIGURA 4.35 - Planejamento de cinco níveis com ponto central sendo x₁ a concentração e x₂ a temperatura..... 91
- FIGURA 4.36 - Superfície descrita pela equação 26 (a). Curvas de nível da superfície quadrática descrita pela mesma equação (b). A taxa de corrosão máxima ocorre em x₁ = 0,84 e x₂ = -0,3. 95
- FIGURA 4.37 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para amostras de aço API 5L_X65 com e sem tratamento térmico, em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃, em diferentes concentração de íons Cl⁻ a 25°C e E= + 350 mV vs E_{ca}..... 97
- FIGURA 4.38- Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ e 2,5% m/m Cl⁻ (m/m) a 25°C: (-) sem tratamento térmico e (-) com tratamento térmico E= + 350 mV vs E_{ca}. 98
- FIGURA 4.39 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ e 3,5% m/m Cl⁻ (m/m) a 25°C: (-) sem tratamento térmico e (-) com tratamento térmico e E= + 350 mV vs E_{ca}..... 99
- FIGURA 4.40 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃, e concentração de 3,5% m/m de Cl⁻ a 25 °C, a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico. 100
- FIGURA 4.41 - Diferenças entre as taxas de crescimento de pites distintos de um mesmo eletrodo. Microscopia óptica durante o CA, em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃, e de 3,0 % m/m de Cl⁻ a 40°C. 102

IV. RESUMO

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO DO AÇO API 5L_X65 EM MEIO DE BICARBONATO E CLORETO UTILIZANDO SERIE TEMPORAL DE IMAGENS. O processo de corrosão de aço carbono utilizados em máquinas e tubulações de campos de petróleo é principalmente atribuída a presença de CO_2 , e, em alguns casos, a H_2S dissolvido ou dissociado em solução. Esses compostos podem originar o tipo de corrosão mais comum neste sistema: a corrosão por pites. Dependendo das condições de operação da tubulação (pressão, temperatura), pode ocorrer a formação de produtos de corrosão distintos, tais como o carbonato de ferro (FeCO_3). Neste sentido, este trabalho apresenta um estudo da corrosão por pites do aço carbono API 5L_X65 em meio de carbonato e diferentes concentrações de cloreto. As medidas foram feitas em amostras de aço com e sem tratamento térmico. A corrosão foi estudada por meio das técnicas de cronopotenciometria de corrente zero, para se monitorar o potencial de circuito aberto (E_{ca}), curva de polarização (CP) e de cronoamperometria (CA). Em todos os casos foi realizada a observação *in situ* da superfície metálica utilizando um microscópio óptico (MO). As filmagens *in situ* foram separadas em uma sequência de micrografias e tratadas com o software *Image-J* para converter a imagem em informação quantitativa, onde os pites foram selecionados pelo ajuste do histograma da imagem (Threshold) e em seguida as imagens foram binarizadas para separar o fundo (aço) do objeto (os pites). Tal procedimento torna possível a quantificação das regiões em preto (bit 1) e das regiões brancas (bit 0), para se determinar qual parte foi corroída em termos de área e número de ataques pontuais. A série temporal de imagem foi adquirida a 3 e 120 frames min^{-1} durante o E_{ca} e CA, respectivamente. O E_{ca} foi monitorado por 9000 s ou até a sua estabilização e a CA foi realizada polarizando-se o eletrodo em 350 mV mais positivo que o E_{ca} obtido. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaHCO_3 0,1 mol L^{-1} e NaCl em diferentes concentrações. Foi feito um planejamento fatorial variando a concentração dos íons cloreto em 2,25, 2,5, 3,0, 3,5 e 3,75% (m/m) e a temperatura em 18,5, 25,0, 40,0, 55,0 e 62,5 °C. Em todas as medidas o E_{ca} apresentou inicialmente uma queda abrupta e depois se estabilizou em potenciais próximos a -0,69 V. As micrografias *in situ* durante a CA mostraram a formação por pites nas superfícies do eletrodo, porém, não foi possível associar a taxa de corrosão com incremento de íons ou temperatura da solução. Foi observada com o auxílio do MO uma passivação da superfície, por meio de um leve escurecimento da superfície metálica. A caracterização dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi possível observar que ocorre a formação de um filme sobre toda a superfície e pites em alguns pontos, indicando que a corrosão se dá de duas formas, generalizada e localizada.

V. ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE CORROSION PROCESS OF API 5L_X65 STEEL IN BICARBONATE AND CHLORIDE USING IMAGES TEMPORAL SERIES. The carbon steel corrosion process used at in machines and pipelines of oil fields is mainly attributed to the presence of CO₂, and H₂S dissolved at solution. These compounds usually can to carry the corrosion type more common in this system: the pit corrosion. Depending on operation conditions of the pipe (pressure, temperature), the formation of different corrosion products can occur, as iron carbonate (FeCO₃). So, this work presents a pit corrosion study of the API 5L_X65 carbon steel in carbonate solution and different chloride concentrations. The measurements were made at steel samples with and without any heat treatment. The corrosion process was evaluated using the techniques of chronopotentiometry of zero current, to measure the open circuit potential (E_{oc}), the polarization curve (PC) and chronoamperometry (CA). In all cases was evaluated *in situ* the metallic surface using an optical microscope (OM). The *in situ* images were separated into a sequence of micrographs and processed with *Image-J* software to convert the image into quantitative information. The pits were selected by adjusting the image histogram (Threshold) and then the images were binarized to separate the bottom (steel) from the object (the pits). This procedure makes it possible to quantify black (bit 1) and white (bit 0) regions, to determine which part has been corroded relate the area and number of punctual attacks. The time series of image was acquired at 3 and 120 frames min⁻¹ during the E_{oc} and CA, respectively. The E_{oc} was monitored for 9000 s or until its stabilization and the CA was performed polarizing the electrode at 350 mV more positive than E_{oc} obtained. The electrolyte used was a solution of 0.1 mol L⁻¹ NaHCO₃ and NaCl chloride at different concentrations. A factorial design was made by varying the concentration of chloride ions at 2.25, 2.5, 3.0, 3.5 and 3.75% (w / w) and the temperature was 18.5, 25.0, 40.0, 55.0 and 62.5 °C. In all measurements the E_{oc} initially presented abrupt drop and after stabilized at potential near -0.69 V. The micrographs *in situ* obtained during CA showed the formation of pits but it has not been possible to relate the corrosion rate increases with temperature and ion solution increase. Passivation of the surface was observed with the aid of OM considering a slight darkening of the metal surface. The characterization of the films was performed by scanning electron microscopy (SEM). It was observed that the formation of a film over whole surface and pitting occurs at some points, indicating that corrosion occurs in two forms, localized and generalized.

SUMÁRIO

1- <i>INTRODUÇÃO</i>	2
1.1- Aços Usados em Tubulação de Oleoduto.....	5
1.2- Corrosão em Oleodutos	7
1.3- Tratamento Térmico em Amostras de Aço	8
1.4- Corrosão em meio de Íons Carbonato e Cloreto	11
1.5- Diagrama de Pourbaix do Aço em meio de Carbonato	13
1.6- Quimiometria.....	16
1.7- Uso de Imagens <i>in situ</i> para Analisar Processos de Corrosão.....	19
2- <i>OBJETIVOS</i>	24
3- <i>EXPERIMENTAL</i>	26
3.1- Reagentes e Soluções.....	26
3.2- Eletrodos e Células	27
3.2.1- Eletrodo de Trabalho	27
3.2.2- Eletrodo de Referência e Auxiliar.....	28
3.2.3- Célula Eletroquímica.....	30
3.3- Equipamentos e Software Utilizados.....	31
3.4- Procedimento Experimental	33
3.4.1- Polimento dos Eletrodos.....	33
3.4.2- Metalografia dos Eletrodos de Trabalho	34
3.4.3- Análise de Inclusões.....	34
3.4.4- Tratamento Térmico	35
3.5- Medidas Eletroquímicas	36

3.6-	Procedimento para as Filmagens <i>in situ</i> e Tratamento das Imagens	37
3.7-	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	40
4-	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	42
4.1-	Determinação da Composição Química das Amostras do Aço API 5L_X65	42
4.2-	Análise Metalográfica Amostras do Aço API 5L_X65	43
4.3-	Análise de Inclusões das Amostras do Aço API 5L_X65.....	46
4.4-	Medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}) e Curvas de Polarização (CP).....	49
4.5-	Tratamento das Imagens <i>in situ</i> Obtidas das Medidas das Curvas de Polarização	54
4.6-	Planejamento Fatorial utilizado para estudo do processo de corrosão	63
4.6.1-	Medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}).....	65
4.6.2-	Cronoamperometria com a Variação da Concentração de Cloreto a Temperatura Constante	74
4.6.3-	Cronoamperometria com a Variação da Temperatura a Concentração de Cloreto Constante.....	83
4.6.4-	Superfície de Resposta	88
4.7-	Cronoamperometria para Amostras de Aço após Tratamento Térmico.	96
4.8-	Análise Qualitativa dos Pites.....	100
5-	<i>CONCLUSÕES</i>	105
	<i>REFERÊNCIAS</i>	108

Capitulo 1

Introdução

1- INTRODUÇÃO

A extração de petróleo mundial aumentou em 2011 em 1,33%, passando de 82,5 milhões de barris/dia para 83,6 milhões de barris/dia, sendo a que a produção no Brasil cresceu nesse mesmo ano cerca de 2,5% [1]. Entre os anos de 2006 e 2007 foi anunciada a descoberta de petróleo nas camadas do pré-sal no litoral brasileiro. Desde que a produção do pré-sal iniciou, em 2008, já foram extraídos mais de 100 milhões de barris. Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP) no mês de Abril de 2014 a produção de petróleo em áreas de pré-sal bateu novo recorde pelo sexto mês consecutivo, atingindo uma média de 400 mil barris por dia. Essa produção teve origem em 34 poços, localizados nos campos de Baleia Azul, Baleia Franca, Barracuda, Búzios, Caratinga, Jubarte, Linguado, Lula, Marlim Leste, Pampo, Sapinhoá e Trilha¹. Com investimentos no setor, a indústria petroleira deseja extrair das áreas do pré-sal, a produção de 52% do total de óleo produzido no país². Com o aumento da produção de petróleo mundial houve uma necessidade logística para o transporte dos derivados de petróleo. Os oleodutos são os meios de transporte considerados mais seguros para levar petróleo e derivados aos navios petroleiros, terminais e refinarias. No ano de 2011, o Brasil possuía 586 dutos destinados à produção de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos, perfazendo 19,7 mil km de extensão [1].

Uma vez que esses oleodutos empregados nas linhas de transporte operam a uma alta pressão, permitem um aumento na produtividade e no volume de produto transportado. Assim as especificações desses materiais têm se tornado cada vez mais exigente

¹ <http://www.anp.gov.br/?pg=70951&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1402003365327>. data de acesso: 10/09/2014

² <http://www.petrobras.com.br/> data de acesso: 10/09/2014.

quanto à melhoria da qualidade relacionadas a maiores resistências a danos físicos e químicos. Isso tem sido possível com o desenvolvimento de novas tecnologias na fabricação de dutos. Através da adição de elementos de liga ao aço e processos de tempera é possível obter um duto com melhor qualidade e resistência. A American Petroleum Institute (API) é uma organização responsável para assegurar a segurança, qualidade operacional e ambiental e é quem normaliza a produção de oleodutos.

Os dutos são encontrados em diferentes ambientes como, por exemplo, próximos a zonas industriais ou grandes centros, onde tanto solo quanto o ar possuem fatores que podem intensificar o processo corrosivo. Também os dutos podem ser encontrados em ambientes marítimos onde a presença de sais dissolvidos são os principais causadores de danos. Em estudos de corrosão de oleodutos algumas variáveis devem ser levadas em consideração, como a composição química, microestruturas, a qual está relacionada com o seu histórico de produção e processamento, ambiente ao qual o duto é submetido, temperatura, pH, presença de microrganismos, fluxo e outros fatores. A interação do material com o meio gera a interface metal/solução onde o processo de corrosão verdadeiramente ocorre, e as condições de contorno em que se encontra esta interface vai definir muitas vezes o tipo de corrosão que irá ocorrer [2].

O processo corrosivo de aço carbono de tubulações de campos de petróleo é principalmente atribuído à presença de espécies agressivas que são transportadas junto aos hidrocarbonetos tais como: carbonatos, cloretos, sulfetos, cianetos, ácidos naftênicos, compostos nitrogenados ou oxigenados [3]. A quantidade média de sais dissolvidos esta na ordem de 3,5% (m/v), sendo que os sais dissolvidos encontram-se dissociados em seus respectivos íons. A variação da salinidade da água do mar depende tanto da precipitação e evaporação das águas, do fluxo da água dos rios

para os oceanos quanto da mistura e circulação das águas superficiais e profundas. Os íons cloretos são provenientes principalmente da erosão de rochas e representam cerca de 55% do total de sais presentes na solução[4]. Na mistura das águas dos oceanos também é possível encontrar alguns gases dissolvidos ou ionizados como o $CO_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}$. A concentração dos principais íons presentes são mostradas na TABELA 1.1.

TABELA 1.1: Concentração dos íons presentes na água do mar

Íons	% (m/m)	
Cloreto, Cl^-	18,980	
Sulfato, SO_4^{2-}	2,649	
Bicarbonato*, HCO_3^-	0,140	21,861% de ânions
Brometo, Br^-	0,065	
Borato, $H_2BO_3^-$	0,026	
Fluoreto, F^-	0,001	
Sódio Na^+	10,556	
Magnésio, Mg^{2+}	1,272	12,621% de Cátions
Potássio, K^+	0,380	
Cálcio, Ca^{2+}	0,400	
Estrôncio, Sr^{2+}	0,013	

* Inclui íons CO_3^{2-}

Esses íons e gases presentes nos oceanos podem originar o tipo de corrosão mais comum neste sistema de oleodutos: a corrosão por pites. Dependendo das condições de operação da tubulação (pressão, temperatura), pode ocorrer a formação de produtos de corrosão distintos, tais como: sulfeto de ferro (FeS) e/ou carbonato de ferro ($FeCO_3$) [3][5].

Para um estudo de corrosão de uma liga metálica deve-se levar em consideração três fatores importantes. O primeiro é o tipo de material utilizado bem como sua composição química e estrutura atômica. O segundo é a natureza onde a liga se encontra e o tipo de material a ser transportado. Assim deve-se levar em consideração a concentração das espécies agressivas, impurezas, pressão, temperatura, fluxo, etc. Por fim, considerar a interface metal/meio onde é estudada, principalmente, a cinética das reações presentes, os pontos favoráveis a corrosão e ainda a formação de filmes de passivação, produtos de corrosão entre outros [6][7].

1.1- Aços Usados em Tubulação de Oleoduto

A API classifica os aços empregados em ambientes de produção e transporte de hidrocarbonetos como aços API 5L X de acordo com a composição química e resistência mecânica. Os aços que possuem características de alta resistência e baixa liga (ARBL) são amplamente utilizados na fabricação de dutos de petróleo. Esses aços apresentam os teores máximos dos elementos de liga como o carbono, manganês, titânio entre outros de acordo com a TABELA 1.2 [8].

As variáveis como diâmetro, espessura, a pressão a qual o oleoduto deve suportar em operação e a composição química presente nos aços determinam principalmente sua aplicação. Aços API 5L de graus X60, X65, X70 e X80 estão entre os materiais mais empregados em oleodutos no transporte de petróleo e derivados [9].

TABELA 1.2 - Composição química dos aços API 5L.

		<i>% m/m</i>							
Espécie	A	B	X42	X46	X52	X56	X60	X65	X70
C	0,22	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,26
Mn	0,90	1,20	1,30	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,65
P	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
S	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ti	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

O controle no processo de fabricação dos aços HSLA visa alcançar principalmente uma melhor tenacidade e resistência desses aços. A natureza da precipitação e também suas temperaturas de solubilidade são os principais fatores das respostas de desempenho dos aços HSLA. Os elementos microligantes em diferentes concentrações são encontrados nas várias fases do aço. Assim como o vanádio, tendo uma maior solubilidade em austenita garante ao aço uma melhor resistência mecânica. Elementos como Nb, V, Ti e Mo são utilizados no processo de refinamento de grão dos aços. O Mo e Nb são também utilizados para aumentar a resistência de tração do aço [10] [11]. Os micros elementos adicionados na liga podem formar, por precipitação, nitretos, sulfetos, carbonetos (estequiométricos ou não estequiométricos). Os precipitados dependem da concentração de nitrogênio, enxofre e carbono presentes. Mn é adicionado com a finalidade de melhorar a soldabilidade do aço, entretanto, na presença de enxofre,

forma inclusões de MnS, o que pode ocasionar redução na ductilidade do aço [9][11].

1.2- Corrosão em Oleodutos

A corrosão, em geral, é um processo espontâneo de deterioração de materiais metálicos, ligas ou materiais não metálicos pela interação química (transferência de carga ou elétrons) ou eletroquímica (corrente elétrica). O processo corrosivo pode estar aliado ou não a tração mecânica. A deterioração por corrosão afeta não só a durabilidade do material, mas também o desempenho. A oxidação dos materiais pode ocorrer através do contato com o ambiente sendo os oxidantes usuais o oxigênio e a água [12]. Os produtos de corrosão formados podem ser protetores ou não protetores. A formação de um filme protetor depende de sua solubilidade ao meio, porosidade ou aderência. [13].

Problemas relacionados à corrosão são comuns e ocorrem em diferentes setores, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, automobilística, construção civil entre outras [14]. De modo geral, podemos dizer que os problemas relacionados à corrosão apresentam basicamente três aspectos principais: econômico, em relação à preservação das reservas minerais e em relação à preservação e integridade de vidas humanas.

Mesmo com o avanço na tecnologia de fabricação de aços mais resistentes à corrosão, estatísticas mostram que os dutos não estão livres de acidentes e a corrosão continua ocupando uma parcela significativa de falhas frequentes. Segundo Organização Mundial da Corrosão (World Corrosion Organization – WCO) o custo dos danos

causados pela corrosão no mundo gira em torno de 1,3 e 1,4 trilhões de dólares, o que representa 3,1 a 3,5 % do PIB mundial [15]. Em se tratando de refinarias de petróleo e petroquímicas o estudo dos processos de corrosão tem um papel principal, uma vez que cerca de 50 % das falhas nos materiais utilizados nesses setores estão diretamente ligados à corrosão [16]. O rompimento de um oleoduto pode gerar danos irreparáveis ao meio ambiente, e, além disso, os custos causados por danos em estruturas metálicas da indústria petrolífera em todo o mundo, pela indústria petrolífera, são facilmente convertidos em bilhões de dólares. A proteção de estruturas metálicas nesse tipo de indústria não é econômica, devido à extensão dimensional dos equipamentos e dutos, porém é necessária para se evitar danos. Várias alternativas vêm sendo estudadas e aplicadas no combate à corrosão, sendo comuns as proteções catódicas, revestimentos e inibidores de corrosão [12]. No entanto, conhecendo-se as características corrosivas do petróleo e até mesmo do extrato aquoso proveniente deste, que serão transportados através dos dutos, é possível fazer um planejamento adequado do tipo de estrutura a ser utilizada, que seja mais resistente para determinados casos, diminuindo posteriores gastos com alternativas de combates à corrosão. Dentro deste contexto, o estudo, monitoramento, prevenção e estimativa, desse tipo de corrosão, tornam-se muito importante.

1.3- Tratamento Térmico em Amostras de Aço

A necessidade de melhoria da qualidade dos aços utilizados no transporte de petróleo tem gerado um avanço na tecnologia de fabricação de aços. Neste caso, as tubulações de aço tendem a ficar com maior diâmetro interno, porém com menor espessura de parede, o que permite um

aumento no transporte. Para isso os aços devem apresentar uma boa resistência mecânica e resistência à corrosão, uma vez que esses dutos são submetidos a condições de alta pressão e grandes variações de temperatura.

O tratamento térmico é uma operação a qual visa o aquecimento e resfriamento de um material sob condições controladas de temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento, tempo e atmosfera com o objetivo de alterar suas propriedades ou conferir características apropriadas ao uso deste material. As características de um aço dependem além das condições de fabricação, dos componentes que formam sua composição [17].

Os tratamentos térmicos modificam, em maior ou menor escala, a estrutura dos aços, resultando, em consequência na alteração mais ou menos pronunciada, de suas propriedades [17]. Dentre os objetivos do tratamento térmico em um aço esta a remoção de tensões, a melhora na resistência mecânica, ductilidade, usinabilidade, resistência ao desgaste, aumento a resistência à corrosão, homogeneização da amostra quanto ao tamanho dos grãos e dispersão de seus constituintes [18].

Um diagrama de equilíbrio de fases ferro-carboneto de ferro consiste em um gráfico da variação de temperatura em função das quantidades de carbono da liga metálica. As fases presentes após o resfriamento da liga podem ser identificadas na FIGURA 1.1, onde está representado um diagrama para uma liga de até no máximo 6,70% em massa de carbono. O carboneto de ferro Fe_3C (cementita) é um composto formado por uma fase metaestável, pois pode decompor-se em fases mais estáveis como o Fe e C (grafite). Outros constituintes da liga são a ferrita (α -ferro), austenita (γ -ferro) e a ferrita (β -ferro) [19].

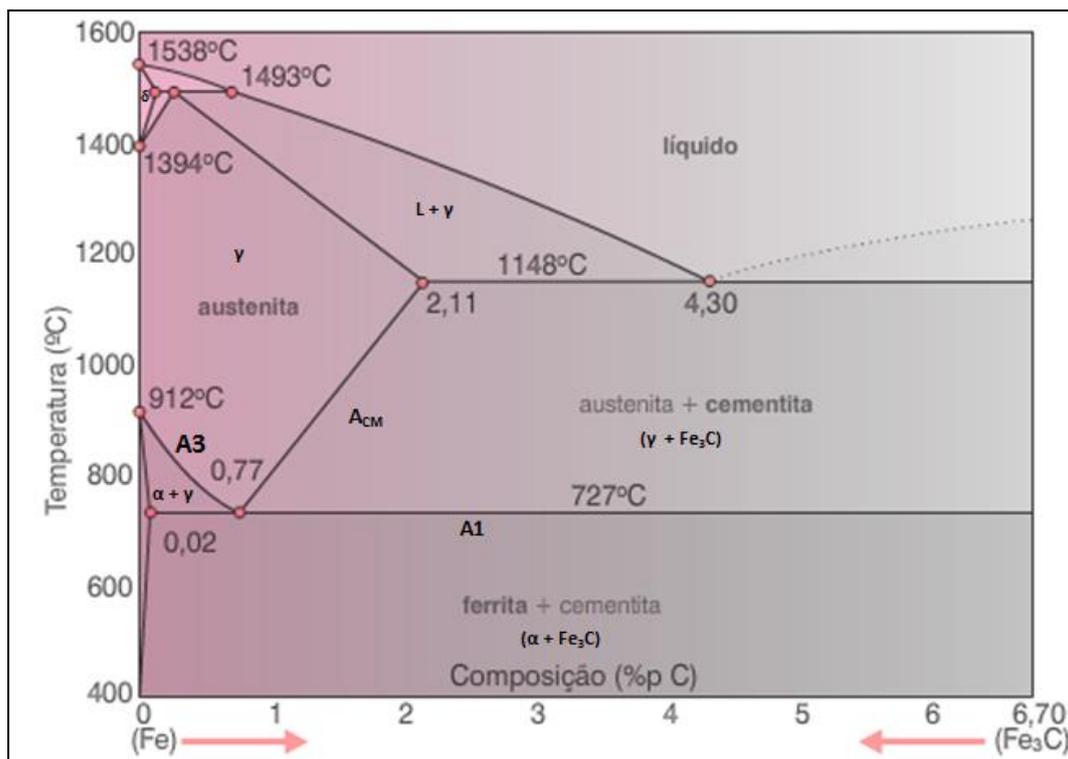


FIGURA 1.1– Diagrama de fases ferro-carboneto de ferro (adaptado)³

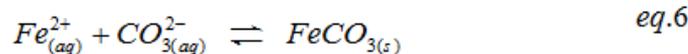
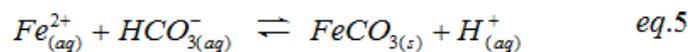
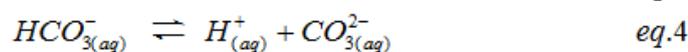
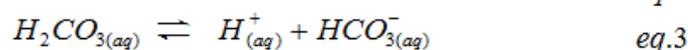
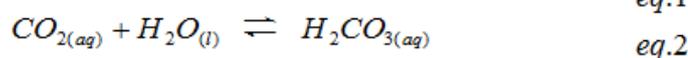
Em um tratamento térmico, como o recozimento pleno de uma amostra de aço, o aquecimento é feito a uma temperatura acima da temperatura crítica (linha A3) obtendo a completa austenização do material, isto é, a dissolução de todo carboneto de ferro, seguido de um resfriamento lento até a temperatura ambiente. A temperatura final de aquecimento, as taxas de aquecimento e resfriamento e a atmosfera a ser utilizada dependem das propriedades e das estruturas almejadas ao final do processo [19].

³ <http://www.cienciadosmateriais.org/> acessado em 28/09/2014

1.4- Corrosão em meio de Íons Bicarbonato e Cloreto

As condições de trabalho destes oleodutos envolvem altas temperaturas, altas pressões e fluxos multifásicos de água do mar/óleo cru. Desta forma, a corrosão por carbonato torna-se bastante complexa de ser investigada em condições reais. A corrosão do aço carbono em oleodutos está relacionada com a presença de gases dissolvidos como o $CO_{2(g)}$ [3][5]. Na corrosão ácida, o carbonato de ferro ($FeCO_3$) torna-se o produto de corrosão muito importante, formando um filme sobre a superfície do metal. [20][21]. Quando sua solubilidade é excedida na parte aquosa, ocorre a precipitação deste filme sobre o metal base [20][22], formando em alguns casos, películas protetoras [23]. O aspecto protetor desta camada depende do pH da solução, bem como da composição do meio, temperatura, pressão, fluxo [23] entre outros fatores.

A corrosão em soluções de carbonato e bicarbonato em presença de íons cloreto é amplamente estudada na literatura [22][25][26][27]. Os produtos de dissolução são os mesmos que os encontrados quando ocorre a dissolução do $CO_{2(g)}$ em solução aquosa, sua hidratação e posterior ionização produzindo o íon bicarbonato ($HCO_{3(aq)}^-$), Eq. 1 a 3 [20][28]. Este último pode ainda se ionizar novamente produzindo o íon carbonato ($CO_{3(aq)}^{2-}$) e outro íon hidrogênio, Eq. 4. [20]. As reações envolvidas para estas duas dissociações, pKa 6,1 e pKa 10,4, respectivamente, são listadas na Eq. 3 e 4 [29]. Durante a corrosão do aço carbono em meio de bicarbonato, a siderita ($FeCO_3$) pode precipitar dentro do pite, tão logo a dissolução anódica de ferro se inicie [30], de acordo a Eq. 5 ou Eq. 6.



De acordo com NESIC [28] o filme de carbonato de ferro pode precipitar dentro do pite formando uma espécie de impedimento difusional. Assim, mesmo o pite estando parcialmente passivado no seu interior o mesmo ainda se mantém ativo. Esta película é uma condição necessária para o crescimento dos pites devido à acidificação da região da superfície juntamente com a presença de íons Cl^- , que ativam a dissolução do ferro. Em seguida, íons Cl^- tendem a se acumular para contrabalancear com os íons H^+ produzidos durante a reação de formação do filme e, como consequência, os pites crescem na superfície do metal. Neste contexto, os íons Cl^- tem um papel importante no crescimento e estabilização dos pites [31].

Quanto a investigação acerca da corrosão por $CO_{2(g)}$, a influência negativa dos íons Cl^- sobre o fenômeno da passivação é resultante da adsorção competitiva entre íons Cl^- e $HCO_3^-_{(aq)}$ [31]. Assim, estudos da corrosão do aço carbono em soluções contendo estes íons irão melhorar a compreensão deste processo de corrosão frequentemente observado em campos de petróleo e gás na indústria petrolífera.

1.5- Diagrama de Pourbaix do Aço em meio de Carbonato

Um estudo das possíveis reações e dos produtos obtidos em um processo de corrosão pode ser investigado inicialmente através de um estudo do diagrama de equilíbrio entre potencial de eletrodo (potencial padrão de hidrogênio - E_H) e o pH (diagramas de Pourbaix) [12].

Este tipo de diagrama indica os possíveis processos eletroquímicos sobre uma superfície metálica em meio de uma solução aquosa. Assim é possível prever as espécies do sistema que são obtidas em determinadas regiões do diagrama [32]. Porém, não é possível obter a taxa de corrosão, mas o diagrama identifica regiões as quais o metal ou liga metálica sofre corrosão (oxidação), região de passivação (metal ou liga são protegidos por uma película de óxido), e região de imunidade (a corrosão ou passivação são suprimidas).

A FIGURA 1.2a mostra simplificada o diagrama E/pH para o sistema ferro-água em temperatura ambiente. As reações que só dependem do pH estão representadas paralelas ao eixo das ordenadas, enquanto as reações que só dependem do potencial (E_H) estão representadas paralelas ao eixo da abscissa. As reações que dependem tanto do pH quanto do E_H estão representadas por um conjunto de retas inclinadas. As equações dessas retas decorrem da aplicação da equação de Nernst às reações em questão [12]. Através da FIGURA 1.2b observa-se os produtos da reação do ferro em uma solução de carbonato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As linhas dos diagramas representam as fronteiras entre as estabilidades das espécies iônicas presentes. A região de passivação é representada no diagrama através da formação de um filme de carbonato de ferro [33][34][35].

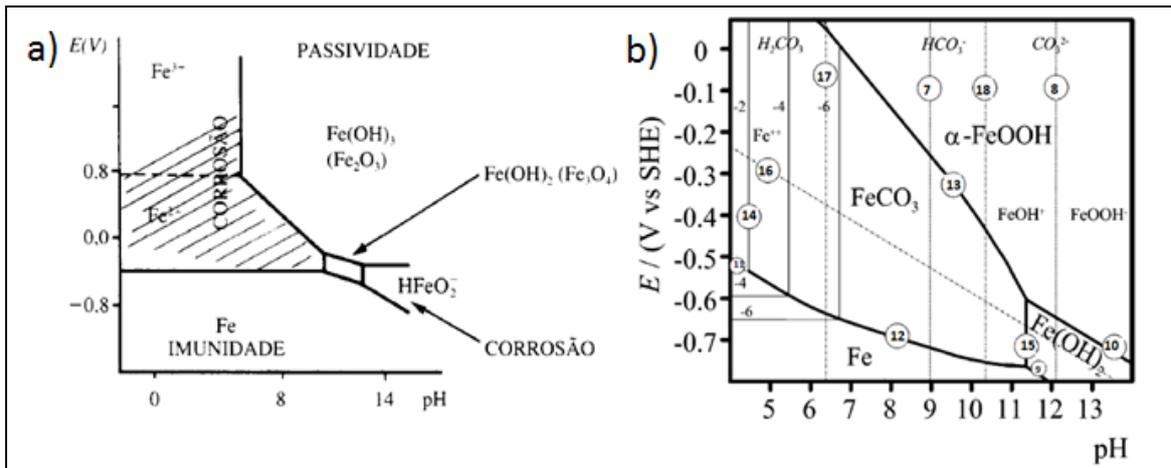
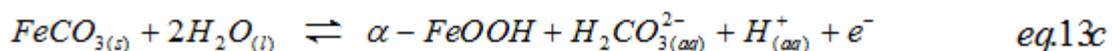
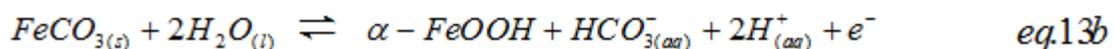
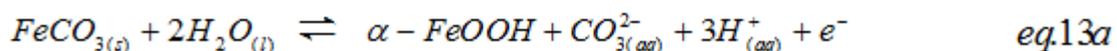
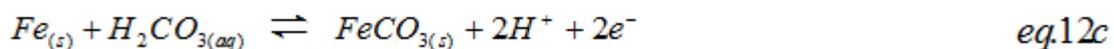
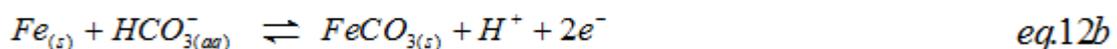
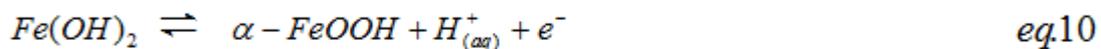
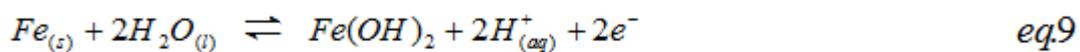
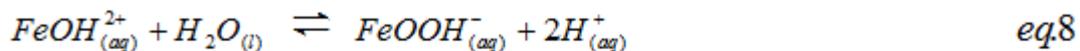
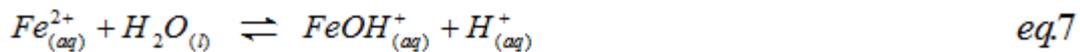
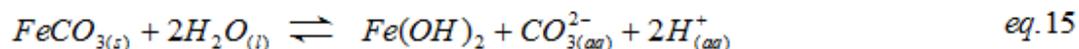
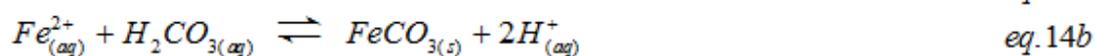


FIGURA 1.2– Diagramas de Pourbaix a) simplificado para o equilíbrio Fe-H₂O [12] e b) do ferro em meio de carbonato 0,1 mol L⁻¹ e 25°C (adaptado) [32].

As reações listadas a seguir correspondem ao equilíbrio das espécies encontradas no diagrama de Pourbaix da FIGURA 1.2b [33], sendo que algumas destas reações já foram citadas no item 1.4.

Sistema Fe-H₂O





Sistema H_2O -Carbonato



As espécies de carbonato presentes em uma solução dependem, além da temperatura e concentração, do pH do meio. A FIGURA 1.3 mostra a evolução das espécies em solução em função do pH e as respectivas reações estão representadas pelas equações 17 e 18 [36].

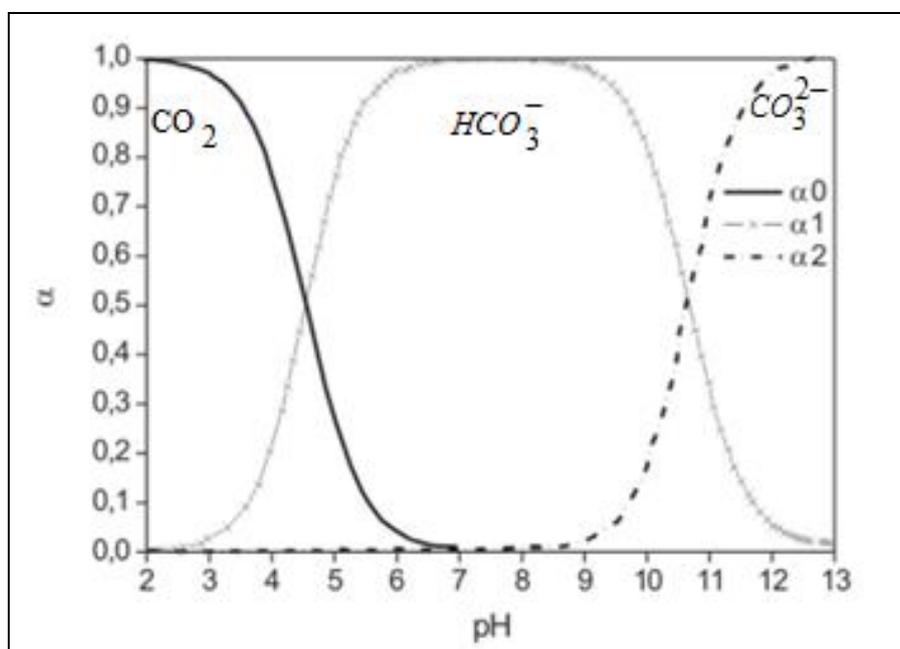


FIGURA 1.3– Diagramas de distribuição de espécies para o sistema ácido carbônico /bicarbonato /carbonato (adaptado) [36].

1.6- Quimiometria

A quimiometria pode ser considerada uma área que se refere à aplicação de métodos matemáticos e estatísticos à solução de problemas de origem química, podendo contribuir no planejamento dos experimentos e na análise dos resultados obtidos. Com o contínuo avanço tecnológico das técnicas instrumentais, impulsionada pelo uso cada vez mais frequente de microprocessadores e microcomputadores nos laboratórios de química, é indispensável o tratamento de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico. Com as ferramentas matemáticas apropriadas, aliadas à alta capacidade de processamento dos computadores atuais, torna-se possível correlacionar os sinais obtidos, tal como intensidades, com os resultados desejados, como por exemplo concentrações, até mesmo em sistemas químicos complexos.

A aplicação de técnicas quimiométricas se torna importante também em casos onde os recursos financeiros e laboratoriais para a pesquisa são limitados. Uma reflexão deve ser realizada no início de cada pesquisa científica para definir adequadamente as condições experimentais que permitam a aquisição de resultados confiáveis, uma vez que a otimização de parâmetros experimentais de relevância é considerada como uma das etapas mais críticas do trabalho científico, principalmente daqueles que tem como objetivo o desenvolvimento de processos tecnológicos aplicáveis em larga escala [37].

É comum utilizar a otimização de variáveis experimentais por meio de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez (processo uni variado), o qual apresenta desvantagens tais como um maior tempo gasto para otimização e a impossibilidade de se avaliar as interações

entre as variáveis que afetam o processo em estudo, o que pode resultar numa otimização experimental de baixa eficiência, ou seja, sem o estabelecimento de ótimos verdadeiros, os quais podem ser atingidos com o emprego de sistemas multivariados [38].

Planejar experimentos é o mesmo que definir uma sequência de obtenção de dados experimentais a fim de atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponível na literatura, o planejamento fatorial é corriqueiramente o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência no sistema, de modo que todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas durante o rodízio de experimentos [39].

Considerando as diversas vantagens da utilização do planejamento fatorial, podem-se destacar as seguintes:

- redução do número de ensaios sem perda da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

O planejamento fatorial é normalmente representado por b^k ,

onde **k** representa o número de fatores e **b** o número de níveis escolhidos [40]. O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator **k** está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, em um experimento com **k** fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (**k** vezes) = 2^k observações da variável resposta. Deste modo, se no planejamento forem escolhidos 2 níveis diferentes para 3 fatores (2^3), então o número de experimentos diferentes a serem realizados será 8.

Embora os planejamentos fatoriais do tipo 2^k são mais comuns, e que mesmo sendo possível fazer uma exploração completa de uma grande região no espaço das variáveis (>4), estes ainda se mostram vantajosos para um número reduzido de níveis, pois permitem verificar tendências importantes do sistema em estudo para a realização de posteriores investigações. Neste tipo de planejamento fatorial, no qual os níveis são costumeiramente codificados com os sinais (+) e (-), é fácil esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de planejamento e também determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema.

Considerando que nos estudos de corrosão há um grande número de fatores a serem avaliados, tais como temperatura, eletrólito, concentração, tipo de material, tratamento prévio do material e ainda que estes fatores sejam dependentes entre si, o planejamento experimental pode ser um poderoso aliado nestes estudos.

1.7- Uso de Imagens *in situ* para Analisar Processos de Corrosão

As técnicas comumente utilizadas no monitoramento da corrosão são a inspeção visual, medidas de perda de massa, resistência a polarização linear, sensores, ultrassom entre outras [15]. No entanto, algumas dessas técnicas são de difícil implementação, ou então, podem fornecer resultados não conclusivos para o monitoramento de alguns tipos de corrosão. Um exemplo é a análise da corrosão puntiforme por perda de massa, onde neste caso os resultados não são confiáveis devido à pequena massa perdida durante este tipo de ataque. Em relação a inspeção visual, esta é bastante subjetiva quanto há pequenas mudanças no avanço da corrosão, ou mesmo, para o avanço da corrosão puntiforme.

Em 2005, CHOI e KIM [41] propuseram o uso da análise quantitativa de imagens para investigar os processos de corrosão, ao invés de métodos eletroquímicos. Neste caso, a observação de uma superfície corroída pode fornecer informações importantes sobre a evolução, mecanismos e tipos de corrosão. Mesmo com técnicas de imagem simples, por exemplo, a microscopia óptica, a comparação de superfícies corroídas para determinar o tamanho de grão (metalografia) pode ser usada para se correlacionar estas informações ao histórico de processamento do material [42], ou ainda de maneira mais avançada para se realizar extrapolações sobre a estrutura de grãos através de modelos tridimensionais [43].

Em 2007, PEREIRA e BUENO [44] utilizaram imagens juntamente com análise quimiométrica com ao finalidade de avaliar e controlar de qualidade de tintas. A classificação dos depósitos anticorrosivos foi conseguida analisando-se na imagem o grau de degradação destas aos testes de corrosão acelerada em laboratório.

Para analisar as imagens da superfície corroída é necessário convertê-las em sistemas de coordenadas de cor adequada a análise. Por exemplo, quando estudamos a textura, cor e forma de uma superfície corroída, as imagens podem ser coloridas (32 bits) [45] e representadas no sistema tricromático de cores RGB (Red, Green e Blue) que se subdivide em três classes, com diferentes máximos de sensibilidade. Outra característica normalmente usada para se distinguir cores entre si é o sistema HSI (Hue, Saturation, Intensity), onde H expressa um comprimento de onda específico de cor, S o seu grau de pureza e I a intensidade luminosa da cor [46]. Por outro lado, as imagens podem ser convertidas em escala de cinza (8 bits) [7][47] gerando 256 níveis de tons de cinza, os quais podem ser relacionados a diferentes tipos de ataque. CHOI e KIM [41] apresentaram uma análise morfológica e classificação dos tipos de danos na superfície por corrosão através do processamento digital de imagens coloridas, ao passo que, KAPSALAS *et al.* [48], usaram a escala de cinza para a detecção de pontos negros para quantificar os danos por corrosão.

Em trabalhos recentes, ZIMER *et al.* [3][5] utilizaram técnicas eletroquímicas acopladas à microscopia óptica a fim de obter uma série temporal de micrografias durante a formação de pites, causados pela variação de potencial, na superfície do aço AISI 1040 em meios contendo H_2S e Cl^- . O acoplamento das duas técnicas permitiu que os autores pudessem criar correlações precisas entre o desenvolvimento dos pites, em termos dimensionais, com a carga elétrica consumida durante o experimento eletroquímico. Os autores utilizaram imagens coloridas e binarizadas para quantificar a formação inicial de filmes de sulfeto de ferro em regiões específicas da superfície do aço carbono (grãos perlíticos). A influência do Cl^- neste tipo de corrosão foi evidente, devido a sua adsorção

competitiva entre as espécies HS^- e Cl^- levando a um processo cíclico na formação filmes de FeS como já sugerido na literatura [49].

Utilizando a técnica de ruído eletroquímico em potencial de circuito aberto, também acoplada ao microscópio óptico, RIOS *et al.* [50] estudaram o processo inicial de corrosão do aço AISI 1020 em água do mar artificial. Foi possível observar uma variação no tipo de corrosão do aço com o tempo, onde inicialmente predominava o surgimento de pites seguido pela formação de corrosão intergranular, e a partir de 14 horas, a corrosão uniforme se tornava predominante. O acoplamento das duas técnicas, nesse caso, permitiu além de identificar a sequência de surgimento dos diferentes tipos de corrosão, e distinguir a contribuição de cada tipo no processo corrosivo.

RYBALKA *et al.* [51], utilizando experimentos potencioestáticos e medidas *in situ* com um microscópio óptico, estudaram a corrosão do aço 20Kh13 em soluções contendo íons Cl^- . Os autores mostraram que existe uma dependência do número de pites com o potencial aplicado, e do diâmetro médio dos pites com o tempo de exposição ao meio agressivo. HEUSLER e KORROSION [52] mostraram que o número de pites aumenta com a polarização e com a concentração de Cl^- , mas decrescia com o incremento do pH da solução. Uma área adjacente a um pite ativo foi encontrada, onde nenhum novo pite se formaria em determinadas condições experimentais. O raio desta área aumentava com o decréscimo da concentração de íons cloreto e com o incremento do pH da solução, mas se apresentava independente do potencial.

Um dos objetivos do presente projeto será estudar a corrosão puntiforme. Neste caso, as imagens binarizadas (para 1 bit) são melhor empregadas, pois é possível separar o fundo da imagem (background) dos objetos em análise, isto é, é possível determinar a porcentagem de área

ocupada pelos pites da região visualizada. Espera-se que com o uso de uma série temporal de imagens obtidas *in situ*, durante medidas eletroquímicas, quantificar a evolução dos ataques puntiformes no tocante a área e números de pites, de maneira dinâmica, em emulsões de água salina e carbonatos.

Capitulo 2

Objetivos

2- OBJETIVOS

- i. Estudar a corrosão do aço API 5L_X65 por meio de series temporais de imagens, obtidas por microscopia óptica *in situ*, sob diferentes condições de concentração de carbonatos e íons cloretos
- ii. Analisar os filmes obtidos de acordo com o tempo de exposição aos meios agressivos quantificando dados da corrosão puntiforme tais como: tamanho de pites, número de pites, taxas de crescimento
- iii. Comparar as informações qualitativas obtidas das imagens com os dados eletroquímicos tais como: monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{ca}), curva de polarização (CP) e cronoamperometria (CA)
- iv. Caracterizações *ex situ* por MEV e EDS da superfície após os ensaios corrosivos, quando se fizer necessária à análise dos produtos de corrosão formados na superfície metálica

Capitulo 3

Experimental

3- *EXPERIMENTAL*

Neste capítulo serão descritos os reagentes, soluções, materiais, equipamentos, célula eletroquímica e os procedimentos experimentais utilizados para a realização do projeto de pesquisa do mestrado.

3.1- Reagentes e Soluções

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida pelo Sistema Milli-Q modelo Direct 8/16.

Uma solução estoque de concentração de 30 % (*m/m*) de cloreto de sódio foi preparada utilizando-se NaCl (Qhemis 99,0 %), a qual corresponde a uma solução de 5,12 mol L⁻¹. A partir dessa solução estoque, foram preparadas outras soluções com diferentes concentrações de Cl⁻: 2,25; 2,5; 3,0; 3,5; 3,75; 4,0 e 4,5 % (*m/m*). Para o preparo das soluções de bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ foi utilizado NaHCO₃ (Synth 99,7%).

Na análise metalográfica foi utilizada uma solução de Nital 2,0 %, sendo a mesma composta por 2 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃ Synth 65% *m/m*) em 98 mL de etanol (Merck 99%).

Para preparar o filme de óxido de platina sobre titânio, o qual foi utilizado como eletrodo auxiliar, utilizou-se ácido cítrico anidro (Synth 99,7 %), ácido oxálico (Fluka, 97 %), etileno glicol (Synth 99 %) e ácido

hexacloroplatínico IV hexahidratado $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 37 %) e titânio (TiBrasil 99,7 %).

3.2- Eletrodos e Células

3.2.1- Eletrodo de Trabalho

Para a montagem do eletrodo de trabalho (ET) foi utilizado uma amostra de tubo de aço API 5L_X65 representada na FIGURA 3.1, fornecido pela empresa TRANSPETRO SA. O tubo possuía aproximadamente 25 polegadas de diâmetro e 1,0 cm de espessura.



FIGURA 3.1 - Foto da amostra do tubo API 5L_X65.

Tarugos cilíndricos de 0,49 cm de diâmetro, obtidos a partir do tubo, foram utilizados para confeccionar os eletrodos de trabalho. Estas amostras de aço foram embutidas em resina de poliéster (Massa Fix[®]) e o contato elétrico foi feito por meio de uma haste de latão soldada. O

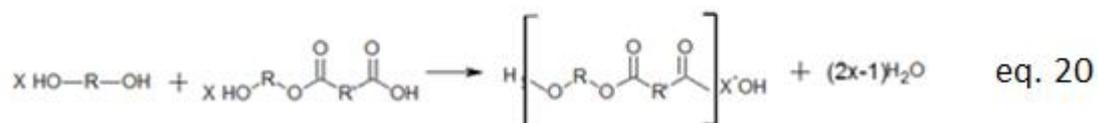
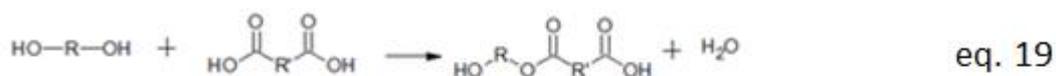
eletrodo possuía uma forma cilíndrica com uma área geométrica exposta de $0,19 \text{ cm}^2$, conforme mostra a FIGURA 3.2.



FIGURA 3.2 - Foto dos eletrodos de trabalho.

3.2.2- Eletrodo de Referência e Auxiliar

Como eletrodo de referência (ER) foi utilizado um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) em meio de KCl saturado. Como eletrodo auxiliar (EA) optou-se por utilizar platina, em forma de semicírculo, confeccionado por um método desenvolvido em nosso laboratório [53] baseando no método de Pechini [54] que permite obter eletrodos com alta área e diferentes geometrias a um baixo custo. O método de Pechini consiste em uma reação de poliesterificação entre um ácido alfa carboxílico (ácido cítrico) e um polihidroxiálcool (etileno glicol) formando uma rede polimérica, na presença de íons metálicos distribuídos homogeneamente. As equações 19 e 20 de formação são dadas por:



Para o preparo da resina pelo método Pechini utilizou-se a proporção em mol de Platina, ácido cítrico e etileno glicol (Pt:AC:EG), dada por 1:8:32. No preparo dissolveu-se o ácido cítrico em etileno glicol sob agitação e aquecimento a 60 °C. Em seguida foi adicionado o ácido hexacloroplatinico IV hexahidratado e mantido o aquecimento e a agitação até diluição completa.

O substrato utilizado foi titânio cortado em forma de semicírculo, o qual passou por um jateamento de areia seguido de um ataque químico em ácido oxálico 10% a quente por 30 minutos e, enfim, enxaguado em água destilada. Este processo foi repetido por 3 vezes.

A resina foi aplicada sobre o substrato de titânio por pincelamento. A seguir, foram feitos três tratamentos térmicos: o primeiro a 100 °C por 30 minutos para eliminar moléculas de água e em seguida por mais 30 minutos a 250 °C e finalizando, a 400 °C por 10 minutos para eliminar a toda matéria orgânica. Este procedimento foi repetido por 10 vezes, sendo que na décima vez o material foi resfriado a uma taxa de 5 °C por minuto.

Para finalizar a confecção do eletrodo auxiliar, o substrato de Ti recoberto com o filme de platina foi embutido em um tudo de vidro e Araldyte[®] conforme mostrado na FIGURA 3.3.



FIGURA 3.3 - Eletrodo auxiliar de Pt preparado pelo método de Pechini.

3.2.3- Célula Eletroquímica

Considerando que no desenvolvimento deste trabalho um dos objetivos era obter as imagens de microscopia óptica durante as medidas eletroquímicas. Foi necessária a utilização de uma célula eletroquímica especial, que fosse possível realizar as medidas eletroquímicas e a captação das imagens simultaneamente através de um microscópio invertido. O desenho dessa célula foi desenvolvido em nosso grupo e utilizado em todos os experimentos.

Na FIGURA 3.4 é apresentada uma foto da célula eletroquímica utilizada. O corpo da célula é de vidro Pyrex[®], contendo um compartimento interno com capacidade de 100 mL, e camisa externa termostatizável. A base da célula é uma placa de vidro plana, na qual foi colada o corpo com cola Araldyte[®]. A tampa foi feita de NYLON[®] e

possuía entradas para eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER), eletrodo auxiliar (EA), entrada para borbulhamento e saída de gás nitrogênio.

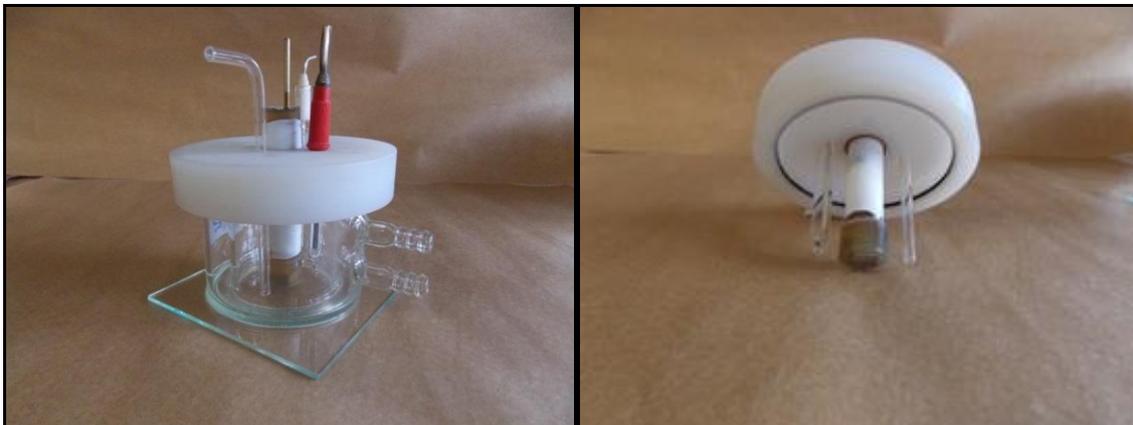


FIGURA 3.4 - Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Este tipo de célula pode então ser acoplada a um microscópio trinocular metalográfico invertido de modo que as medidas eletroquímicas fossem efetuadas junto com a aquisição de imagens digitais, e se pudesse filmar, em tempo real, a superfície do eletrodo no momento em que a corrosão se inicia e durante sua evolução.

3.3- Equipamentos e Software Utilizados

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- pH-metro da marca **Denver (Ultrabasic)** modelo **UB-10:** para a verificação do pH das soluções;

- Politriz da marca **Arotec APL-4**: utilizado para lixar e polir os eletrodos de trabalho;
- Banho termostático da marca **Polystat**: para controle da temperatura da célula eletroquímica;
- Ultrassom da marca **Maxclean** modelo 1450: para a limpeza de eletrodos e preparo de soluções;
- Potenciostato da **AutoLab** modelo **PGSTAT-30**: para a realização dos ensaios eletroquímicos. Esse potenciostato foi conectado a um microcomputador com o software **GPES** para controle e aquisição de dados;
- Espectrômetro de emissão óptica por centelha, da marca **Spectra** modelo **SpectromaXx**, (AQ-388 rev.003): para a determinação da composição química das amostras de aço;
- Determinador de carbono e enxofre **LECO CS-444** (IT AQ-242 rev.012): para caracterização do aço;
- Microscópio **Zeiss** modelo **DSM-940A SUPRA_35**: para aquisição das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Microscópio **FEI_INSPECT_F50**: modelo **EDAX_GENEIS**: para obtenção das microanálises dos produtos de corrosão;
- Microscópio metalográfico trinocular invertido marca **Opton** - mod. **TNM-07T-PL**: para a aquisição das imagens da superfície dos eletrodos de aço. Esse microscópio contendo uma câmera digital 2.0 Mpixel foi conectado a um microcomputador com o software **Scope Photo**[®], possibilitando o controle dos parâmetros de aquisição e tratamento de imagens;

- Software **Image-J**, versão 1.47V⁴: utilizado para a determinação da fração das fases presentes no material – (caracterização por metalografia), na análise da corrosão durante o E_{ca} , na curva de polarização anódica (monitoramento da evolução da corrosão *in situ*) e na cronoaperometria CA;

- Software **Virtua Dub**[®], versão 1.7.8: utilizado para extrair os frames das filmagens.

3.4- Procedimento Experimental

3.4.1- Polimento dos Eletrodos

Para os ensaios de corrosão, metalografia e microscopia os eletrodos de trabalho foram polidos com o auxílio de uma politriz utilizando lixas de diferentes granulometrias na sequência de 80, 120, 240, 400, 600, 1200 e 2000 e acabamento final com suspensão de alumina 0,3 μm . Para o polimento adotou-se o procedimento de rotação das amostras em 90° e aumento do tempo de exposição do eletrodo ao material abrasivo [55][56] na medida em que se trocavam as lixas, a fim de garantir que todos os riscos da superfície do aço fossem removidos. Durante o processo de lixamento e polimento foi utilizado água como material refrigerante. Após o polimento final, os corpos de prova foram limpos em água destilada em um banho de ultrassom por 10 s e, logo em seguida, secos em papel absorvente.

⁴ <http://imagej.nih.gov/ij/> – Programa *Image-J* – acessado em 01 de junho de 2014.

3.4.2- Metalografia dos Eletrodos de Trabalho

Para analisar a microestrutura das amostras do aço API 5L_X65 foi feita uma análise metalográfica. Estas amostras foram embutidas em resina Epoxi[®], conforme já mostrado na FIGURA 3.2, lixadas e polidas até obtenção de uma superfície especular.

Na revelação metalográfica foi utilizada a solução de Nital 2%, sendo que pingou-se de 1 a 3 gotas dessa solução a fim de recobrir toda a superfície do eletrodo e controlou-se o tempo de exposição do corpo de teste em 30 s. Em seguida, a amostra foi lavada rapidamente com água destilada, e seca em ar quente. A superfície do eletrodo foi observada em um microscópio óptico previamente ajustado para obter as micrografias com aumentos de 400, 200 e 100 vezes. Foi realizada a captura de 10 imagens por campo de observação, devido a possíveis diferenças de homogeneidade das amostras de aço, norma ASTM E-1382 [57]. O resultado da metalografia qualitativa foi feito de uma média dos valores obtidos.

3.4.3- Análise de Inclusões

As mesmas amostras descritas acima foram utilizadas para análise de inclusões. Novamente, as amostras foram polidas até obter uma superfície especular, sendo estas levadas ao microscópio óptico e capturadas 10 imagens com aumento de 100 vezes. Esse procedimento foi realizado para identificar e determinar o possível número de inclusões por cm^2 da amostra. Essa análise é importante para os estudos posteriores de

corrosão por pite, uma vez que é conhecido que os mesmos se iniciam nestas inclusões.

3.4.4- Tratamento Térmico

O tratamento térmico das amostras de aço teve como objetivo de homogeneizar o tamanho e a disposição dos grãos. O tratamento térmico foi realizado em um forno de bancada da marca EDGCON – 5P, conforme mostrado na FIGURA 3.5. Após análises iniciais na amostra de aço bem com sua composição química e de posse do diagrama de fases ferro-carboneto de ferro o tratamento térmico adotado foi um aquecimento em atmosfera inerte a uma temperatura de 900 °C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Após, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente em atmosfera inerte a uma taxa de resfriamento de 10 °C min⁻¹ [17] [18].



FIGURA 3.5 - Forno tubular utilizado para tratamento térmico da amostra a uma temperatura de 900 °C.

3.5- Medidas Eletroquímicas

No estudo do processo de corrosão das amostras de aço API 5L_X65 foram utilizadas as técnicas de potencial de circuito aberto (E_{ca}), curvas de polarização (CP) e cronoamperometria (CA). Em todos os experimentos as amostras de aço foram polidas até que a superfície estivesse especular.

O potencial de circuito aberto, E_{ca} , foi monitorado por 9000 s ou até a estabilização do mesmo. Após a estabilização do potencial foram obtidas as CP_s ou CA_s .

As CP_s foram feitas com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e com um intervalo de potencial (ΔE) de 350 mV mais negativo e 350 mV mais positivo que o E_{ca} [58] o que totaliza 700 mV na varredura direta dos potenciais. As curvas obtidas foram representadas na forma de Diagrama de Evans de modo a se obter o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}) para cada condição experimental. As medidas de CA foram realizadas em um potencial de 350 mV mais positivo que o E_{ca} por um tempo de 600 s.

O uso de planejamentos fatoriais é uma metodologia a qual pode ser utilizada para se estudar os vários fatores que influenciam na corrosão do meio através de um mínimo de experimentos realizados. Nesse estudo foram avaliadas as respostas de E_{ca} , CP e CA por intermédio da variação da concentração de íons cloreto e variando a temperatura através de um planejamento fatorial composto central do tipo estrela. Nestes estudos foram utilizadas soluções de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ puras e com adição de NaCl nas concentrações de 2,0; 2,25; 2,5; 3,0; 3,5; 3,75 e 4,5 %

(m/m) e as temperaturas foram de 18,5; 25,0; 40,0; 55,0 e 62,5 °C. A solução contendo Cl^- e carbonato apresentava um pH em torno de 9,0. Assim, é possível afirmar, pelo diagrama de distribuição das espécies apresentado na Figura 1.3, que o íon em maior concentração é o HCO_3^- . Ainda pelo digrama de Pourbaix, Figura 1.2, pode-se inferir que este eletrólito em contato com a superfície do metal propiciará a formação do filme de FeCO_3 .

3.6- Procedimento para as Filmagens *in situ* e Tratamento das Imagens

Conforme mencionado anteriormente, durante as medidas eletroquímicas foram realizadas as filmagens da superfície do eletrodo de aço. Para tanto, as imagens ampliadas da superfície foram feitas com aumentos de 100 vezes, e o arranjo experimental utilizado pode ser visto na FIGURA 3.6, o qual é constituído basicamente de um Microscópio Metalográfico Trinocular Invertido, a célula eletroquímica e o potenciostato.

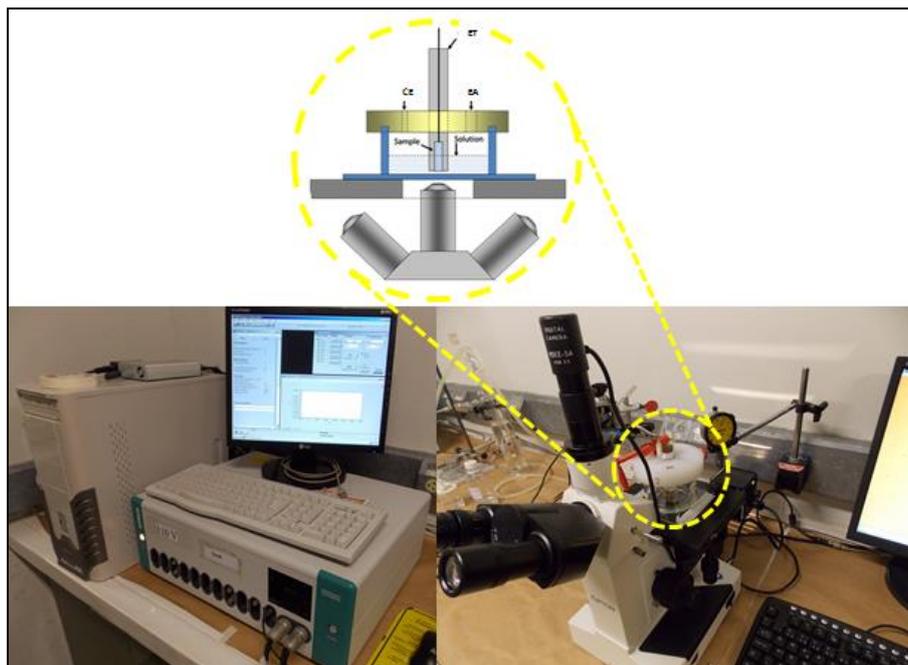


FIGURA 3.6 - Foto do arranjo experimental do microscópio metalográfico trinocular, célula eletroquímica e potenciostato.

As filmagens *in situ* do eletrodo de trabalho foram coletadas em uma taxa de aquisição de 3 frames min^{-1} para o E_{ca} e 120 frames min^{-1} para a CP e a CA. A partir da obtenção das filmagens, o arquivo de vídeo foi separado em frames por meio do programa *Virtual Dub*[®] resultando em uma sequência de imagens representativas da evolução dos processos de corrosão com o tempo. A resolução das imagens foi de 1280 x 1024 pixels, sendo que estas foram abertas no programa *Image-J* para o tratamento quantitativo. As imagens obtidas no aumento de 100 vezes, utilizado na aquisição resultou em uma imagem de 680,0 x 544,0 μm . Este procedimento foi realizado pela atribuição de uma distância em pixels de 0,53 micra/pixel para este aumento. Em seguida, as imagens foram convertidas para 8 bit (256 tons de cinza) e os ajustes de cor e saturação (threshold) foram estabelecidos. Para finalizar o tratamento, as imagens foram binarizadas. Desta forma, comparando-se as áreas das regiões pretas

(bit 0) e brancas (bit 1) pode-se facilmente determinar quais regiões superficiais foram corroídas e quantificá-las em função do tempo. Um diagrama das etapas envolvidas neste tratamento das imagens é mostrado na FIGURA 3.7

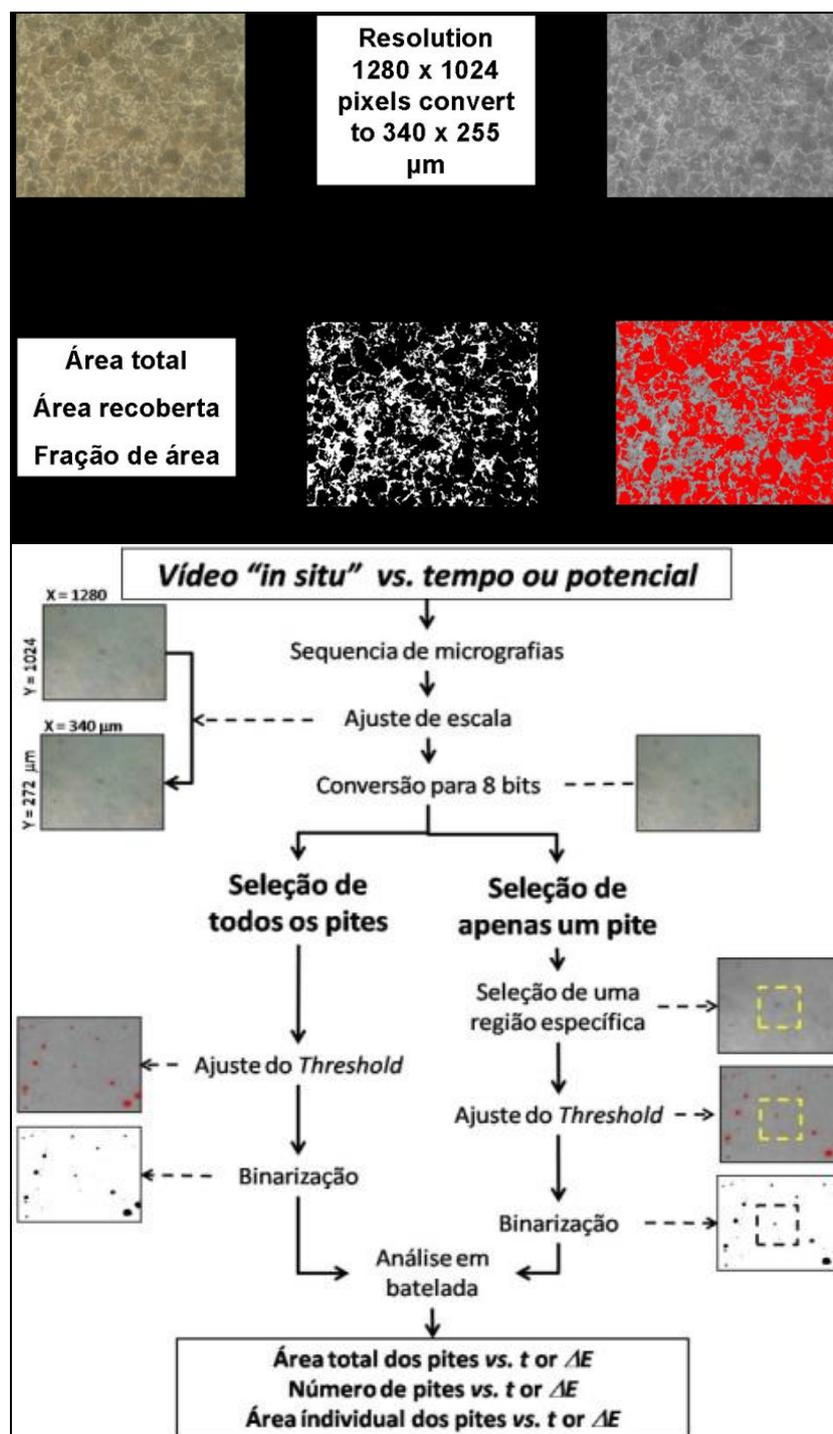


FIGURA 3.7 - Diagrama das etapas envolvidas no tratamento das imagens

3.7- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir das amostras de alguns dos experimentos gerados no planejamento fatorial composto central, ou seja, em diferentes condições experimentais após as medidas eletroquímicas. Para a realização das análises *ex situ*, após a realização das medidas experimentais, as amostras foram lavadas com água destilada e imediatamente armazenadas em um dessecador. Esse procedimento não impede de que haja crescimento do filme de óxido de ferro ao ar, mas minimiza esse processo.

Capitulo 4

Resultados e Discussão

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos para o estudo de corrosão das amostras de aço em meio de bicarbonato de sódio na presença e ausência de cloreto. Esses resultados foram agrupados em duas partes, sendo a primeira onde se fez um estudo da influencia da concentração de cloreto no processo de corrosão utilizando as técnicas de E_{ca} e CP concomitante com a análise de microscopia óptica *in situ*. Na segunda parte foi realizado um planejamento experimental tendo como variáveis a temperatura e concentração de cloreto sendo que o processo de corrosão foi avaliado usando as técnicas de CA e microscopia óptica *in situ*.

4.1- Determinação da Composição Química das Amostras do Aço API 5L_X65

Um dos fatores principais no estudo de corrosão de ligas é sua composição, portanto, para iniciar este trabalho foi avaliada a composição química do tubo de aço fornecido pela empresa TRANSPETRO SA. Esta análise foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS) e os resultados comparados com os valores tabelados para as amostras de aço carbono comumente usadas em tubulações na indústria petrolífera, que seguem as normas API 5L [7][59]. Na TABELA 4.1 são apresentadas as porcentagens de cada um dos elementos de liga da amostra de aço analisada.

TABELA 4.1- Resultados obtidos na análise química da amostra de aço (% m/m)

C	Mn	P	S	V	Cr	Ni	Mo	Al	Si	Cu	Ti	Fe
0,14	1,66	0,007	< 0,001	0,036	0,01	0,017	< 0,002	0,048	0,16	0,01	0,013	97,93

O teor de carbono obtido (0,14 % m/m) está de acordo com a classificação da norma API (TABELA 1.1), sendo que o máximo permitido para um aço API 5L_X65 é de 0,28 % [59]. Cabe ressaltar também a presença de alguns elementos de liga importantes como o manganês, alumínio, enxofre, titânio entre outros.

4.2- Análise Metalográfica das Amostras do Aço API 5L_X65

O estudo da morfologia dos metais foi realizado para verificação e constatação de fases presentes na microestrutura da amostra de aço. Esta etapa é muito importante, pois a caracterização microestrutural é de grande interesse para esse estudo, uma vez que esta pode influenciar no processo de corrosão da amostra de aço carbono utilizada. A microestrutura da liga está intimamente ligada à composição química, além de outros fatores tais como o tratamento térmico, tratamento mecânico, processo de fabricação e outros processos a que o material tenha sido submetido [9].

No microscópio óptico podem ser observadas diferenças cristalinas evidenciadas em função da dissolução seletiva, ou da coloração

seletiva do ataque químico. O reagente Nital é responsável por gerar uma corrosão localizada nos contornos de grãos [61]. Foram feitas análises metalográficas do aço antes e após tratamento térmico de 900°C, como descrito na parte experimental. As micrografias obtidas são apresentadas na FIGURA 4.1 com aumento de 400 vezes, após ataque químico com solução de Nital 2% por 30 s.

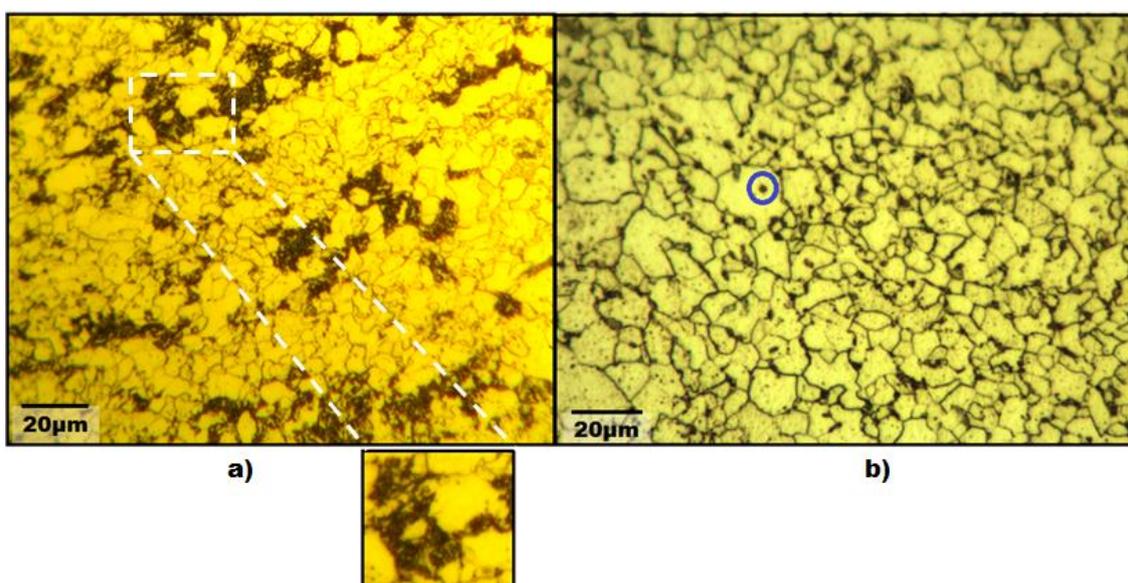


FIGURA 4.1- Micrografias ópticas das amostras de aço a) sem tratamento térmico e b) após tratamento térmico após ataque em solução Nital 2% por 30s, aumento 400x. Em destaque ampliação da fase perlita.

Pela análise metalográfica foi possível observar a presença de grãos de ferrita (área mais clara), a qual é composta por ferro e baixo teor de carbono e a fase perlita (grãos com fases escuras na superfície do aço-destacada no aumento), composta por ferro e cerca de 0,8 % de carbono. Os grãos de perlita são lamelas e possivelmente é composta por carbeto de ferro e alfa-ferro.

A superfície do aço sem tratamento térmico e após ataque com solução de Nital foi observada no microscópio eletrônico de varredura e a imagem obtida está representada na FIGURA 4.2. Nessa micrografia de MEV é possível observar com mais detalhes formação dos grãos de ferrita (parte escura) e perlita (parte branca em destaque).

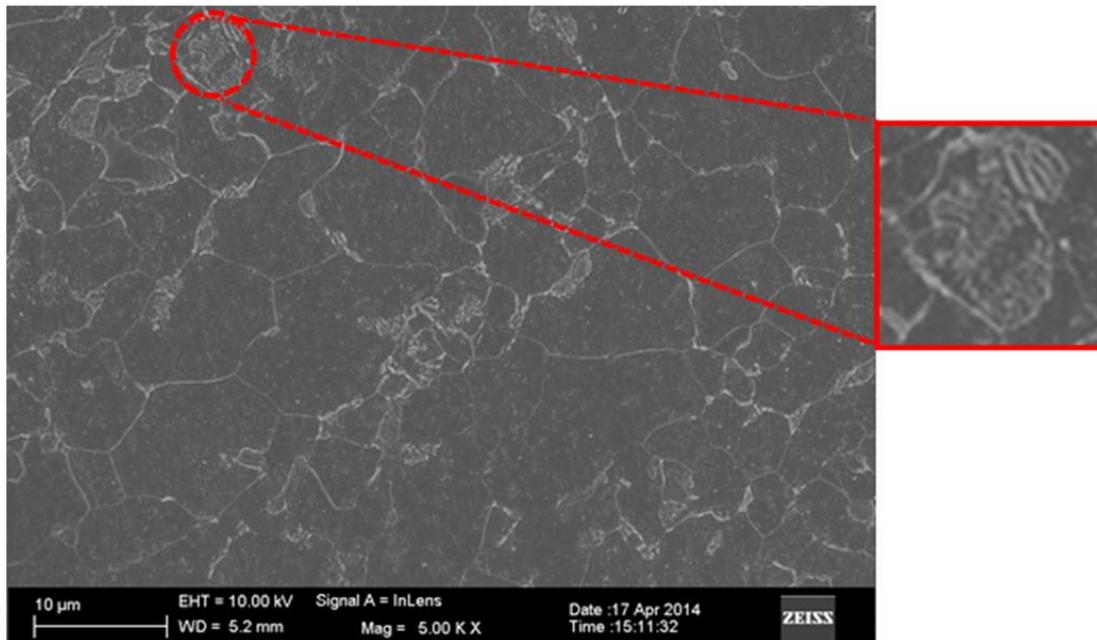


FIGURA 4.2– Microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo de aço após ataque químico por solução de Nital 2%.

Através do tratamento das imagens obtidas e com o auxílio do programa computacional *Image-J* constatou-se que para o aço sem tratamento térmico (FIGURA 4.1a) a fase perlita corresponde a cerca de 12,30 % do total da área da amostra, enquanto o restante (87,70 %) é composto pela fase ferrita. Após o tratamento térmico os tamanhos dos grãos são mais homogêneos comparados ao aço sem o tratamento térmico. A análise da imagem da FIGURA 4.1b do aço após o tratamento térmico mostra uma diminuição da fase perlita, correspondente a cerca de 8,30 % do total da área da amostra, enquanto o restante (91,70 %) é composto pela

fase ferrita. Nesta figura observa-se ainda o aparecimento de pontos escuros, destacados como círculos em azul, que podem ser devidos a inclusões.

4.3- Análise de Inclusões das Amostras do Aço API 5L_X65

Esse procedimento foi realizado para identificar e determinar o possível número de inclusões por cm^2 da amostra de aço API 5L_X65 sem tratamento térmico. Essa análise é importante para os estudos posteriores de corrosão por pite, uma vez que é conhecido que os mesmos se iniciam nestas inclusões [62][63]. Na FIGURA 4.3a está representada uma micrografia da superfície da amostra de aço após polimento até que a superfície ficasse especular. Nessa figura observam-se pontos escuros atribuídos a presença de inclusões na liga. Para uma melhor contagem destas inclusões foi realizada a binarização da imagem em preto e branco, conforme FIGURA 4.3b. Na análise contou-se uma média de 124 ± 26 inclusões/ cm^2 .

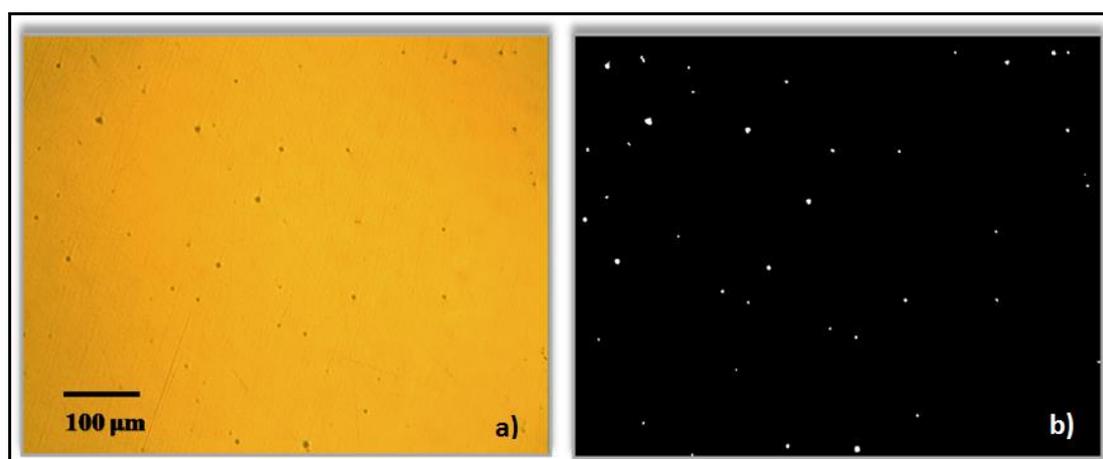


FIGURA 4.3 - Micrografia da superfície de aço API 5L_X65 utilizada para análise de inclusões. a) superfície da amostra de aço após polimento e b) micrografia binarizada.

Uma caracterização *ex situ* foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e EDS para amostras do aço API 5L_X65. A micrografia de MEV da FIGURA 4.4a representa uma superfície de um eletrodo polido com destaque para uma inclusão no centro da imagem. A FIGURA 4.4b mostra uma análise de EDS realizada no interior de uma inclusão de outra amostra do aço polido. O resultado mostra uma grande concentração de Mn dentro da inclusão. Considerando a composição do aço na TABELA 4.1, e associando com o resultado do EDS pode-se concluir que as inclusões sejam formadas principalmente de sulfeto de manganês e óxido de manganês.

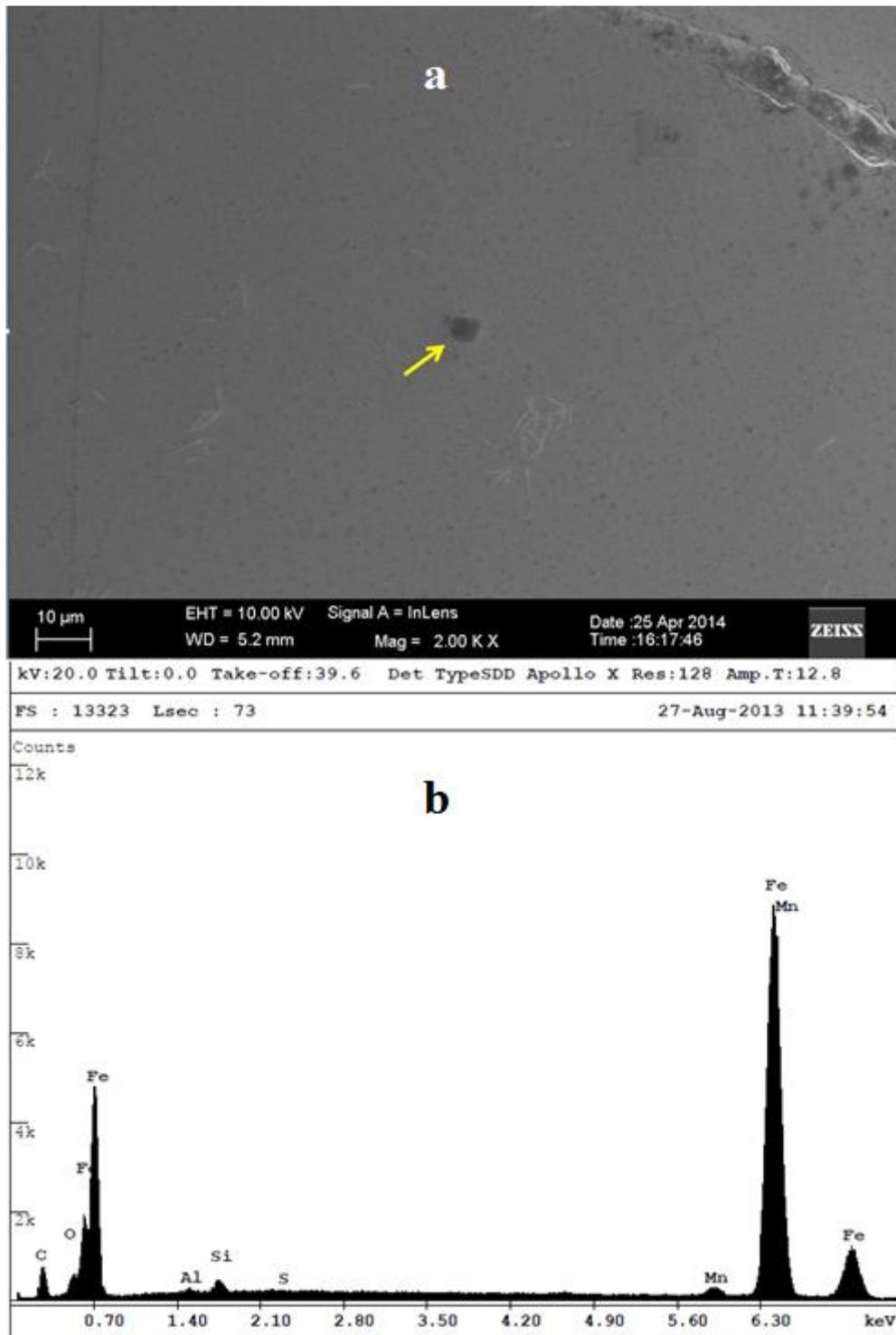


FIGURA 4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura, mostrando a superfície de uma amostra de aço API 5L_X65.

4.4- Medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}) e Curvas de Polarização (CP)

Após a caracterização das amostras quanto a sua composição e microestrutura iniciou-se os estudos de corrosão nas amostras de aço sem tratamento térmico. Os primeiros ensaios de corrosão foram medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) e curvas de polarização (CP) acopladas a observação *in situ* da superfície metálica utilizando um microscópio óptico (MO). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa contendo NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e íons cloreto em concentrações de 0, 2,5, 3,5 e 4,5 % (m/m) e a temperatura de 25 °C.

No momento de imersão do aço na solução é estabelecida uma interface aço/solução, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, surge uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, é denominado de E_{ca} . Na interface podem ocorrer diferentes processos: transferência de carga, fenômenos de superfície definidos por processos de adsorção de moléculas ou íons presentes no meio e a formação de produtos de corrosão. No caso do aço em processo de corrosão, o E_{ca} pode ser considerado como um potencial misto entre os processos anódico e catódico envolvidos sendo, portanto, um indicativo do potencial de corrosão (E_{corr}) de um sistema em análise. A uma temperatura constante, o E_{ca} depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da composição do eletrólito.

O E_{ca} foi monitorado por 7000 s, tempo esse necessário para a sua estabilização e as curvas obtidas são apresentadas na FIGURA 4.5.

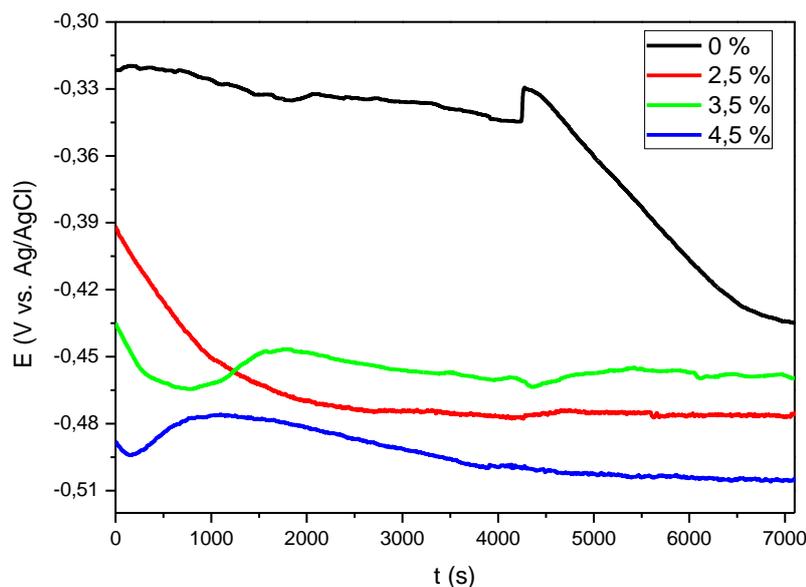


FIGURA 4.5 - Potencial de circuito aberto em meio de $0,1\text{mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e diferentes concentrações de cloreto para uma amostra de aço API 5L_X65 a temperatura ambiente.

Analisando a FIGURA 4.5 observa-se que as curvas E_{ca} apresentaram um comportamento distinto para cada concentração de cloreto, principalmente no tempo de até 3000 s. As amostras que foram imersas nas mais altas concentrações de cloreto (3,5 % e 4,5 % m/m - curvas azul e verde) mostraram uma queda inicial do potencial para valores mais negativos, seguido de um aumento e depois uma nova queda, ou seja, com um máximo de potencial. Este comportamento é característico de um sistema em que há formação de filme não passivante. A queda inicial do potencial é atribuída a um processo de corrosão, a qual leva ao aumento da concentração de íons ferro na interface metal/solução sendo seguido da formação de um filme, que neste caso se deve provavelmente a formação de carbonato e cloretos de ferro [33][64]. Com a formação do filme ocorre o deslocamento do potencial para valores mais positivos, indicando que o processo de corrosão é parcialmente inibido. Entretanto este filme não é

passivo, o processo de corrosão continua a ocorrer e o potencial novamente diminui até sua estabilização. Para a solução com 2,5 % m/m de cloreto já se tem apenas a queda de potencial com o tempo de imersão, o que é característico de um sistema que se tem um processo de corrosão sem formação de filme, sendo que o mesmo pode ser por pite [64]. Na ausência de cloreto, por sua vez, o potencial fica estável em um valor mais positivo por um longo período de tempo e depois cai lentamente para valores mais negativos. Esse comportamento seria indicativo que o aço até cerca de 4000 s não sofre corrosão significativa neste meio, mas para um longo período de tempo o processo de corrosão pode se iniciar. Analisando o diagrama de Pourbaix de aço em meio de bicarbonato pode-se dizer que pode ter ocorrido inicialmente a formação de um filme de carbonato de ferro o qual após um tempo perde sua característica protetora devido a dissolução [30][35].

De uma forma geral observa-se na FIGURA 4.5 que o E_{ca} se estabilizou em potenciais cada vez mais negativos com o aumento da concentração de Cl^- , indicando que o processo de corrosão é facilitado em maiores concentrações deste haleto.

Cabe ressaltar que a partir das microfilmagens *in situ* realizadas durante as medidas e E_{ca} não permitiram observar mudanças significativas na superfície experimentos durante todo o tempo de realização dos experimentos e, portanto, não foram apresentadas.

Para estes mesmos sistemas foram realizados os ensaios de corrosão acelerada por curvas de polarização por varredura potenciodinâmica iniciada após a estabilização do potencial de circuito aberto. As curvas de polarização foram realizadas a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e estão representadas na FIGURA 4.6a. Na FIGURA 4.6 b as mesmas curvas estão apresentadas na forma de diagrama

de Evans, ou seja, potencial *vs.* $\log j$ e a partir destas foram determinados os valores de j_{corr} e E_{corr} dados na TABELA 4.2. Na FIGURA 4.6a observa-se inicialmente uma corrente catódica que está relacionada a redução do oxigênio. Em potenciais mais positivos um pico anódico relacionado a formação de filme na superfície do aço, ou seja, há um aumento inicial da corrente devido a dissolução do metal seguido de uma queda dessa corrente devido a formação de um filme na superfície do eletrodo. Para a solução sem íons Cl^- , a corrente de pico é muito menor que as demais, indicando que houve menor dissolução do metal. Depois do pico a corrente volta a aumentar, o que caracteriza um processo de transpassivação com dissolução do filme através da película. O potencial onde este processo se inicia é menor para mais alta concentração de cloreto, ou seja, a 4,5% e não é detectado na ausência de cloreto.

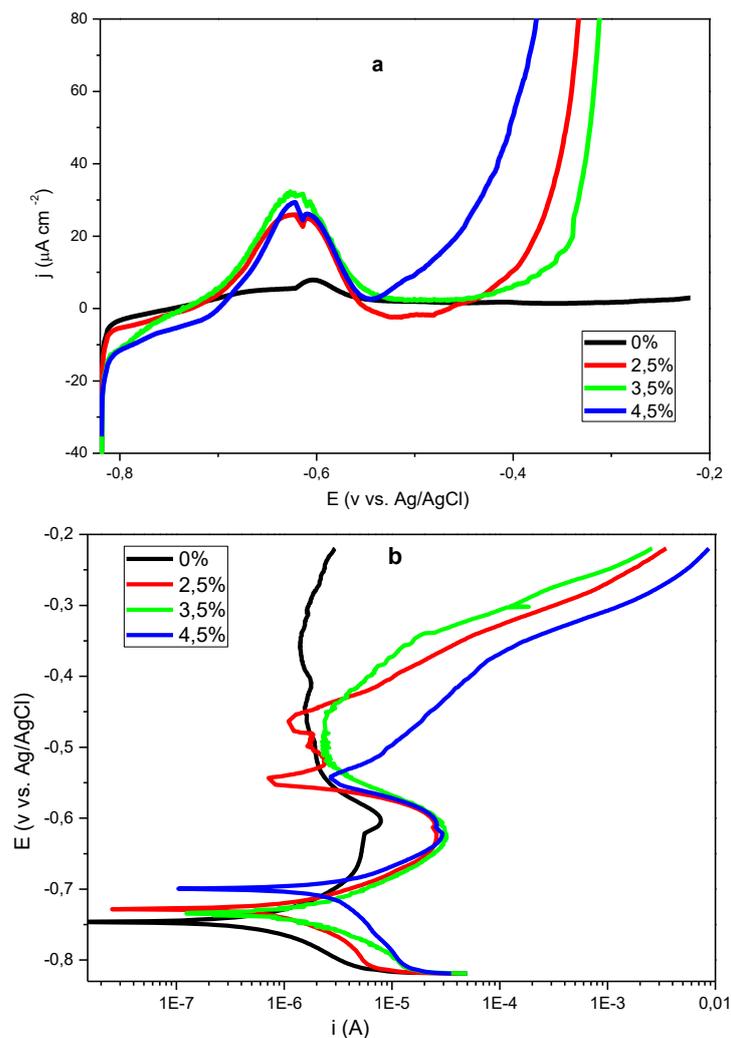


FIGURA 4.6 –a) Curvas de polarização (CP) e b) diagramas de Evans em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e diferentes concentrações de cloreto para uma amostra de aço API 5L_X65, $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

Na FIGURA 4.6b observa-se a regiões catódicas e anódicas, sendo esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva, como discutido acima. Em todas as curvas apresentadas se tem claramente distinguidas as regiões catódicas e anódicas de dissolução ativa característica de metais imersos em meio que há que corrosão ativa. Nesta região pode-se determinar a corrente e o potencial de corrosão das amostras

nos diferentes meios utilizados, cujos valores são apresentados na TABELA 4.2

TABELA 4.2- Dados de i_{corr} e E_{corr} obtidos a partir da Figura 4.4b e os respectivos valores de E_{ca} obtidos a partir da figura 4.4.

[Cl ⁻] / %(m/m)	E_{corr} / (V)	i_{corr} / (mA)	E_{ca} / V
0	-0,747	0,645	-0,434
2,5	-0,729	0,880	-0,477
3,5	-0,735	1,160	-0,458
4,5	-0,698	3,890	-0,505

Os dados da TABELA 4.2 mostram que a corrente de corrosão aumenta com a concentração de cloreto como esperado e de acordo com o observado para os dados de potencial de circuito aberto. Entretanto, os valores do potencial de corrosão tem um comportamento diferente do E_{ca} . Isto pode ser devido ao fato que a CP foi obtida após a estabilização do E_{ca} e assim pode haver na superfície um filme previamente formado que alteraria o potencial de corrosão. A formação de um filme poroso de FeCO_3 sobre a superfície do aço explicaria o aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) do sistema com o aumento da concentração de Cl^- .

4.5- Tratamento das Imagens *in situ* Obtidas das Medidas das Curvas de Polarização

Algumas das imagens capturadas durante as filmagens *in situ* das curvas de polarização, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e ausência de Cl^- , são apresentados na FIGURA 4.7. As aquisições das imagens foram

realizadas a $120 \text{ frames min}^{-1}$, com uma resolução 1280×1024 , e com aumento de 100 vezes. Nestas imagens não é possível distinguir nenhuma mudança significativa na superfície do metal, bem como formação de pite, como esperado, uma vez que pela CP o pico de dissolução do metal tinha uma corrente muito baixa e também i_{corr} era muito pequena.

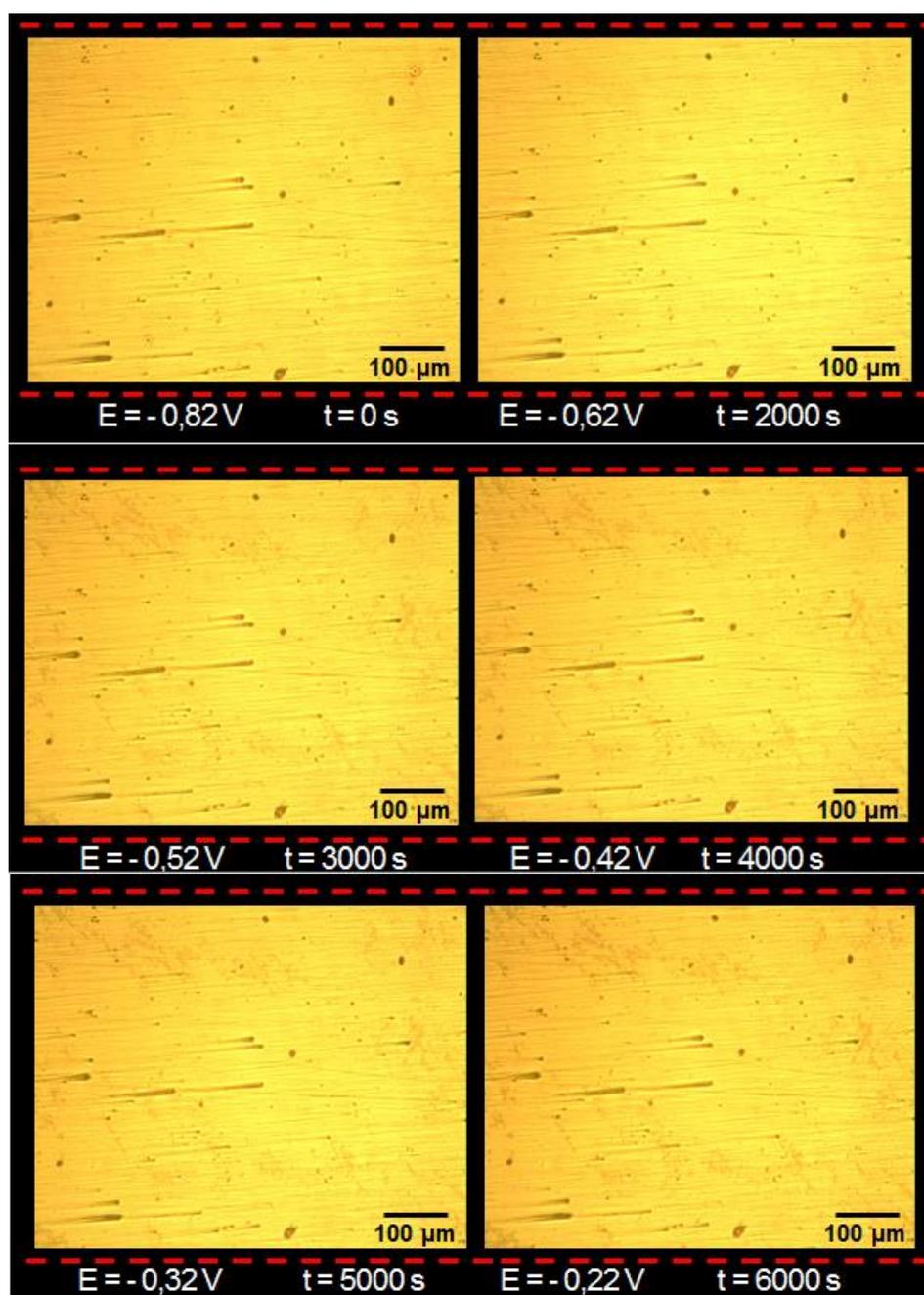


FIGURA 4.7 – Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 na ausência de Cl^- , aumento de 100x.

Na FIGURA 4.8 apresenta-se os quadros capturados durante as filmagens *in situ* das curvas de polarização apresentados, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e em 2,5 % de Cl^- (m/m). A aquisição das imagens foi realizada a $120 \text{ frames min}^{-1}$, com resolução 1280×1024 e com aumento de 100 vezes.

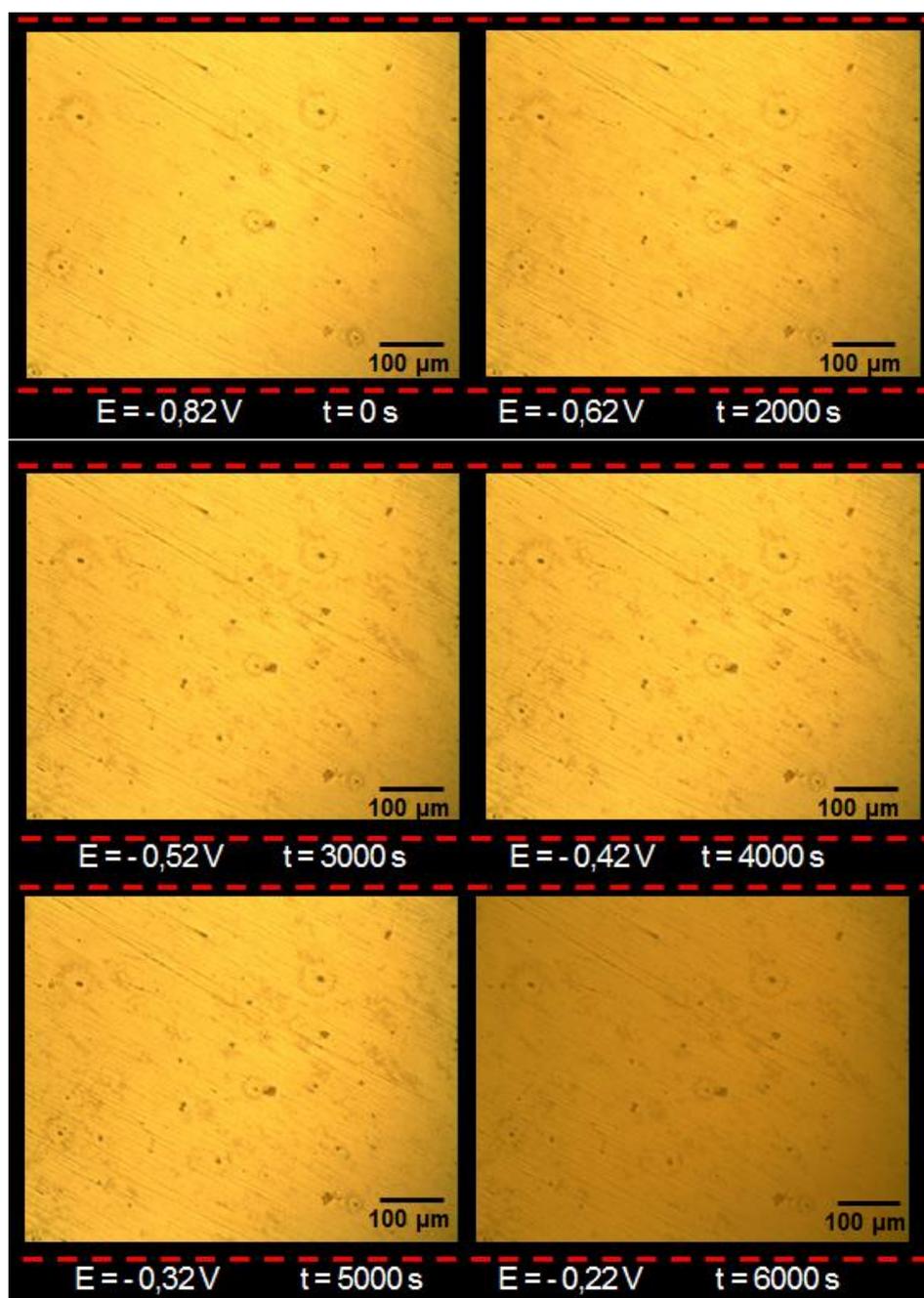


FIGURA 4.8 - Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 2,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.

Através das imagens da FIGURA 4.8 não é possível distinguir nenhum processo corrosivo por pites. Diferente do que observado na ausência de cloreto, ao final do experimento a imagem mostra uma camada mais escura que recobre toda superfície. Essa camada pode ser atribuída a formação de um filme de carbonato de ferro. Quando se analisa o filme onde se tem a imagem temporal também é possível observar o desprendimento de subprodutos de corrosão da superfície do eletrodo diluindo-se na solução.

Os quadros capturados durante as filmagens *in situ* das curvas de polarização em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 3,5 % de Cl^- (m/m) são apresentados na FIGURA 4.9. A aquisição das imagens foi realizada a $120 \text{ frames min}^{-1}$, com resolução 1280×1024 e com aumento de 100 vezes.

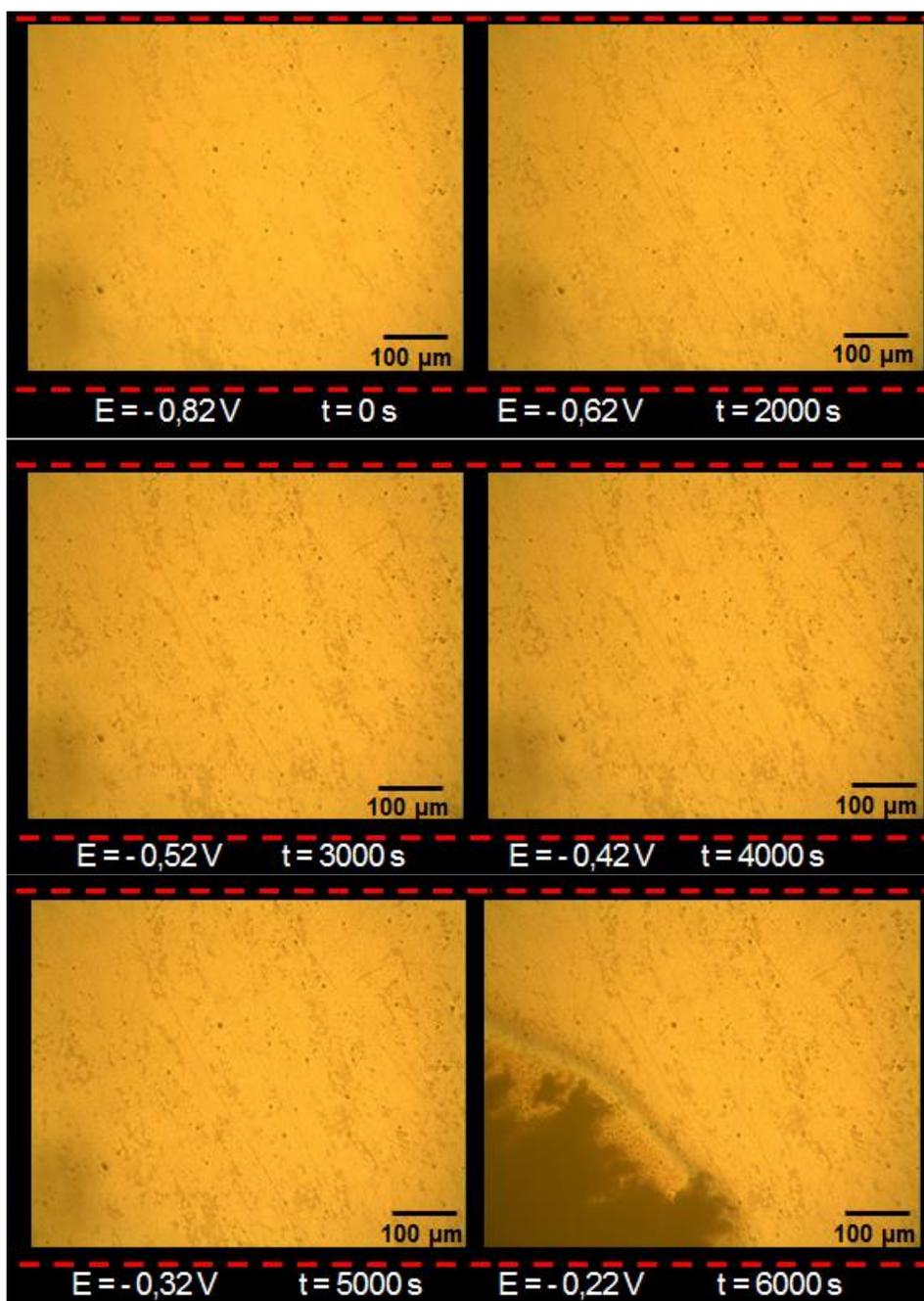


FIGURA 4.9 - Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 3,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.

Nesse caso, já é possível observar o escurecimento de parte da superfície, o que pode ser atribuída a formação de um filme de carbonato de ferro. A partir de 5800 s, é observada no canto inferior esquerdo das

imagens, a evolução de corrosão generalizada e seguido da liberação de subprodutos da corrosão.

Finalmente na FIGURA 4.10 são apresentadas as micrografias em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e em 4,5 % de Cl^- (m/m). A aquisição das imagens foi realizada a $120 \text{ frames min}^{-1}$, com resolução 1280×1024 e com aumento de 100 vezes.

Nas imagens obtidas (FIGURA 4.10) próximo a 2200 s é possível observar o início da formação de uma camada escura por toda superfície e também o desprendimento de subprodutos do processo de corrosão diluindo-se na solução. A camada formada é atribuída à formação de um filme de carbonato de ferro.

Os resultados das imagens *in situ* estão de acordo com os dados da CPs, pois mostram que o processo de corrosão e transpassivação é mais significativo na presença de cloretos e que aumenta com o aumento da concentração de cloreto.

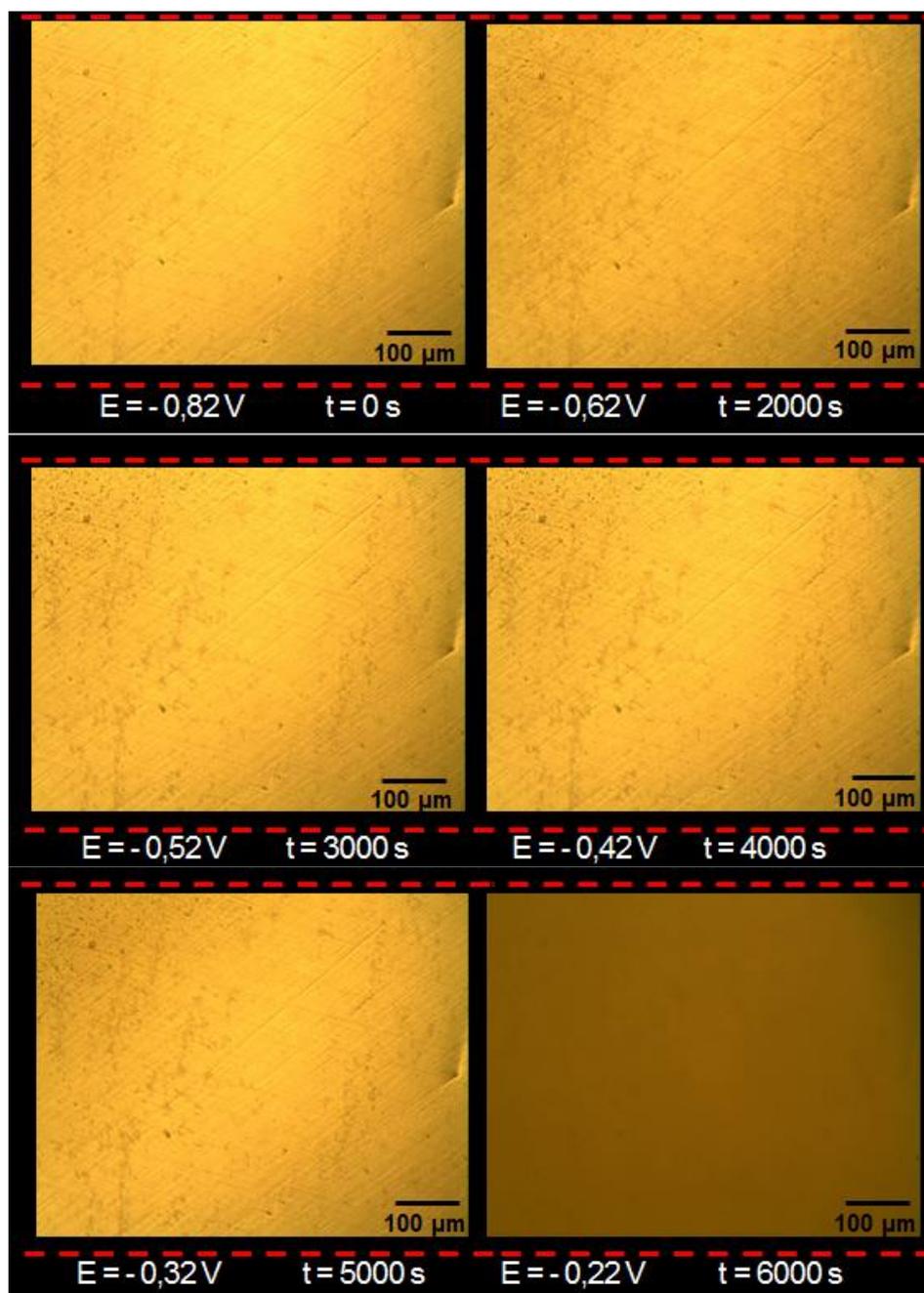


FIGURA 4.10 - Micrografias obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.

Na concentração de 4,5% de Cl^- foi ainda possível observar o início da formação de corrosão por pites, como se pode ver na ampliação na FIGURA 4.11 para o tempo 0 e 4700 s.

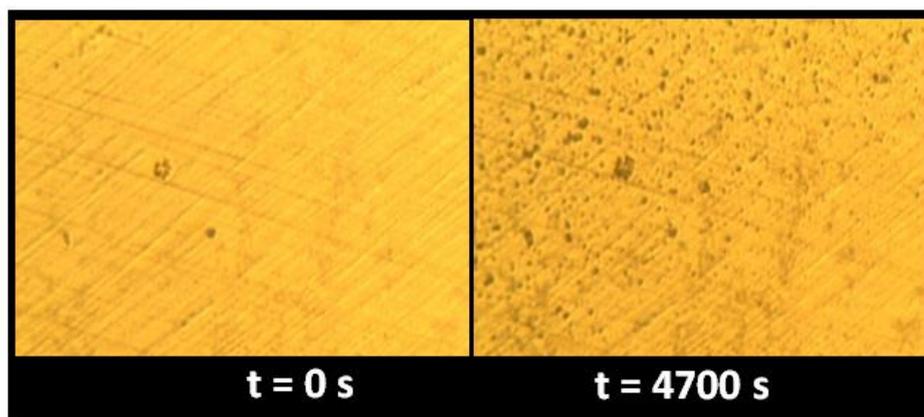


FIGURA 4.11- Micrografias ampliadas, obtidas para o aço API 5L_X65, durante a curva de polarização em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m), aumento de 100x.

As imagens onde foi observado o aparecimento de pites foram tratadas com o objetivo de se calcular o número médio de pites em função do potencial de polarização e o resultado é apresentado na FIGURA 4.12, juntamente com a curva de polarização. Esta figura mostra que abruptamente a partir de $-0,68 \text{ V}$ e o número de pites chega próximo a 400. Esse crescimento vai até próximo a $-0,61 \text{ V}$ e a partir deste potencial o número permanece praticamente constante. O potencial de crescimento abrupto do número de pites está muito próximo ao potencial de corrosão da TABELA 4.2, que é de $-0,698 \text{ V}$ e coincide com o aumento de corrente catódica vista na CP, indicando que nesta alta concentração de cloreto provavelmente o processo de corrosão preferencial é por pite e não por corrosão generalizada. O fato do número de pites não aumentar em maiores potenciais foi observado em um outro trabalho do grupo e pode ser explicado pelo fato de que há formação de áreas catódicas próximas ao pite em que se inibe o crescimento de novos pites [3].

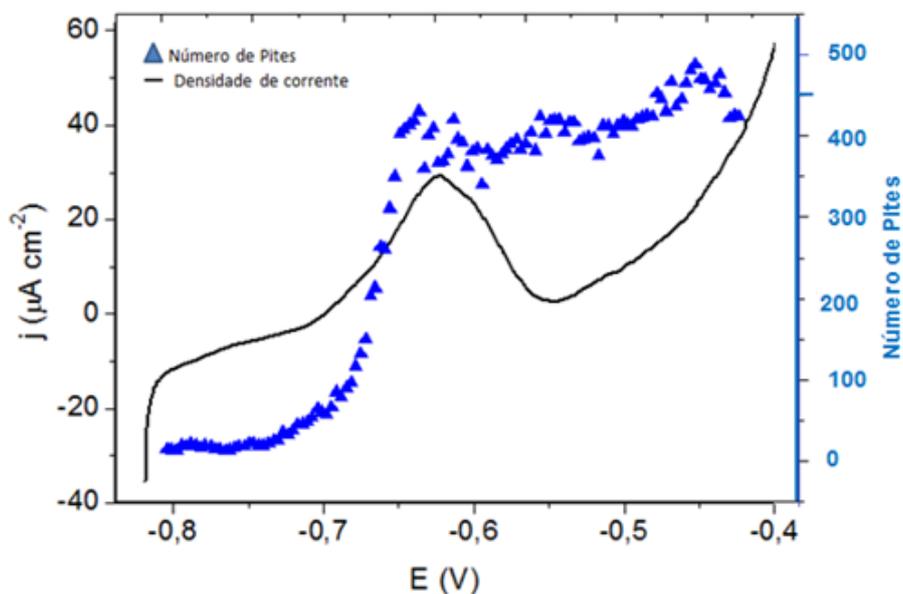


FIGURA 4.12 - Número de pites em função do potencial aplicado e CP para o aço API 5L_X65, em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m) e $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

A partir das imagens dos pites também pode-se determinar a área de cada pite e se ter um valor médio. Na FIGURA 4.13 observa-se a evolução da área média total dos pites em função do tempo de polarização, conjuntamente com a curva de polarização. Semelhante ao número de pites a área média total dos pites aumenta até próximo ao potencial de -0,61 V. Após esse potencial a área média permanece praticamente constante, indicando que o pite também não cresce em tamanho.

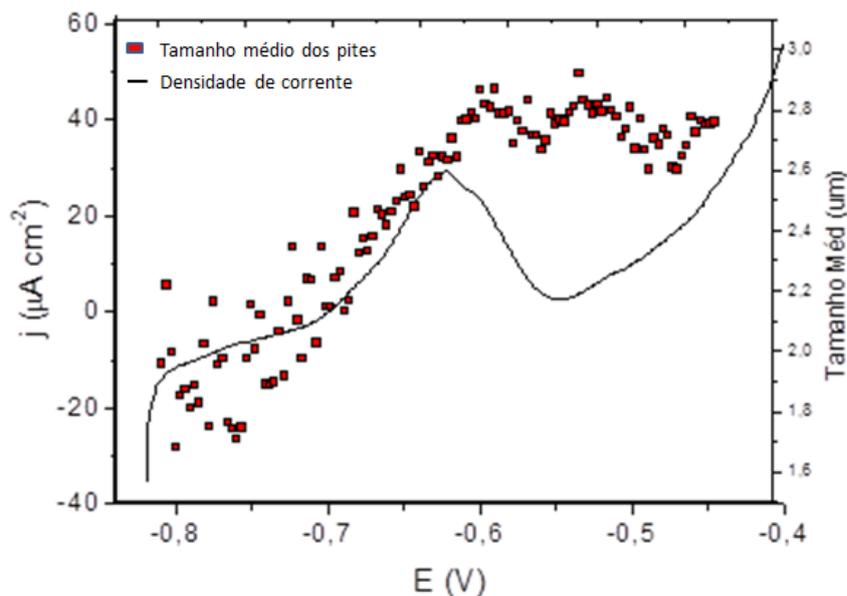


FIGURA 4.13 - Área média total de pites em função do potencial aplicado e CP para o aço API 5L_X65, em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 4,5% de Cl^- (m/m) e $v = 0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

4.6- Planejamento Fatorial utilizado para estudo do processo de corrosão

Visando uma melhor investigação do processo corrosivo do aço carbono API 5L_X65, foi feito um planejamento fatorial composto central do tipo estrela em que correlaciona as variáveis de concentração de íons Cl^- e temperatura, a fim de nos possibilitar uma análise de qual é o efeito mais significativo neste processo. Essas duas variáveis adotadas e seus respectivos níveis são mostrados na TABELA 4.3 e na FIGURA 4.14. Este estudo foi feito a partir das respostas obtidas das medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) e cronoamperometria (CA), também acopladas a observação *in situ* da superfície metálica por meio da microscopia óptica (MO).

TABELA 4.3 – Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial adotado.

Experimento	[Cl ⁻]/ %(mm)	Temperatura/ °C
1	2,25	40,0
2	2,50	25,0
3	2,50	55,0
4	3,00	18,5
5	3,00	40,0
6	3,00	62,5
7	3,50	25,0
8	3,50	55,0
9	3,75	40,0

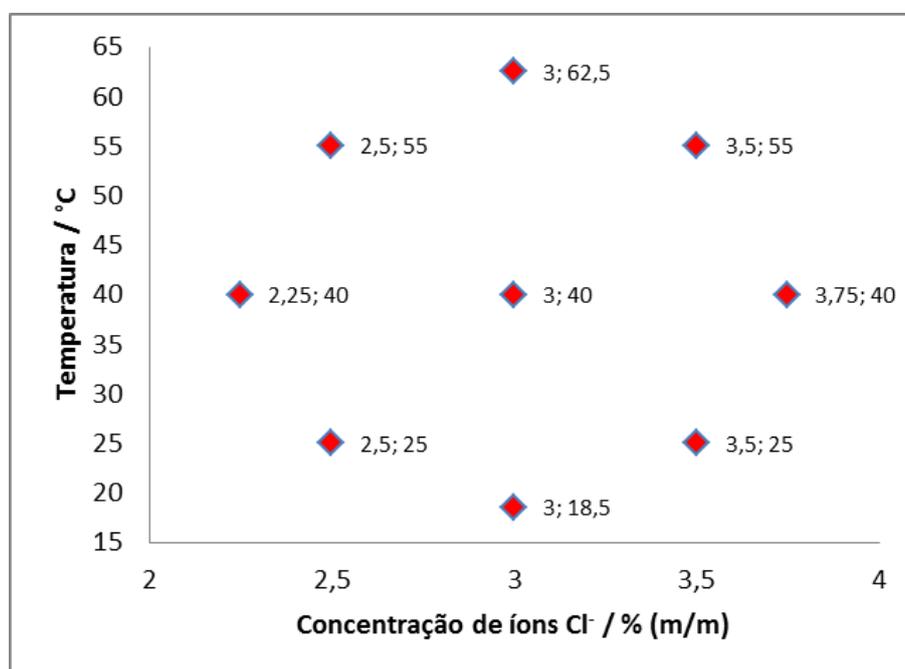


FIGURA 4.14 – Representação das condições experimentais adotadas no planejamento fatorial.

4.6.1- Medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca})

Foi investigado o comportamento do E_{ca} do aço API 5L_X65 exposto a uma solução aquosa contendo NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e íons Cl^- em concentrações e temperaturas especificadas na TABELA 4.3. O E_{ca} foi monitorado até o tempo necessário para a sua estabilização (TABELA 4.4). Os valores de E_{ca} obtidos variaram entre $-0,68 \text{ V}$ e $-0,72 \text{ V}$ para as diferentes soluções. O comportamento do E_{ca} ao longo do tempo foi agrupado de acordo com sua variação temporal similar para todas as condições experimentais utilizadas no planejamento experimental e o mesmo será discutido a seguir.

TABELA 4.4 - Valores de potenciais de circuito aberto obtidos nos experimentos realizados.

Experimentos	[Cl⁻] / (%)	T / (°C)	tempo / (s)	E_{CA} / (v)
1	2,25	40,0	3200	-0,70
2	2,50	25,0	4110	-0,68
3	2,50	55,0	7500	-0,71
4	3,00	18,5	6300	-0,69
5	3,00	40,0	3600	-0,70
6	3,00	62,5	4500	-0,70
7	3,50	25,0	8000	-0,71
8	3,50	55,0	5050	-0,72
9	3,75	40,0	4000	-0,70

Inicialmente serão discutidos os experimentos 5 e 8 onde as medidas de E_{ca} apresentaram uma queda abrupta nos primeiros 200 s seguido de uma estabilização em valores próximos a -0,72 V conforme FIGURA 4.15. No experimento 8, onde a concentração de cloreto e temperatura são maiores houve uma maior flutuação do potencial na região do patamar.

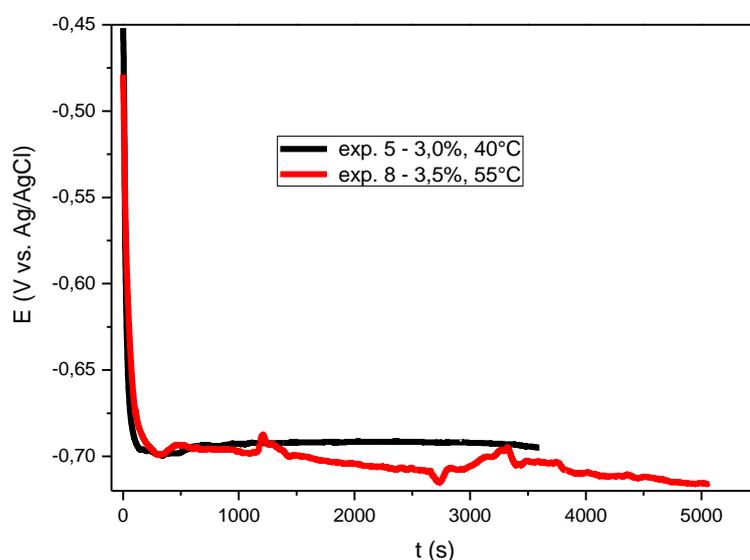


FIGURA 4.15 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço API 5L_X65, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 : (—) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a 40°C e (—) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ Cl^- a 55°C .

Lembrando que o E_{ca} pode ser considerado como um potencial misto indicativo do potencial de corrosão (E_{corr}) e que o mesmo depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da composição do eletrólito pode-se dizer que para as condições avaliadas nos experimentos 5

e 8 o comportamento da amostra de aço é muito semelhante. A forma da curva de E_{ca} é indicativa que houve um processo de dissolução do metal sem a formação de filme passivo. A flutuação maior no E_{ca} para o experimento 8 ainda indica que pode haver um processo de formação de filme poroso e não passivo com dissolução do metal através destes poros.

Para uma melhor compreensão dos efeitos que alguns fenômenos de interface, tal como a formação de produtos de corrosão, podem ter sobre os valores de E_{ca} , estes foram correlacionados com as microfilmagens feitas em sincronismo, FIGURA 4.16. Comparando a curva obtida para o experimento 5 com as micrografias da FIGURA 4.16a é possível notar que houve pouca variação no potencial de estabilização, em concordância com as imagens, onde não observou-se qualquer mudança significativa na superfície do eletrodo. Por outro lado, no experimento 8 (FIGURA 4.16b) é possível observar o início da nucleação de alguns pites na superfície do eletrodo, os quais foram ressaltados através das setas na imagem. Neste experimento também é possível notar o surgimento halos catódicos em torno de alguns pites formados e de uma película escura de filme de carbonato de ferro por toda superfície do eletrodo.

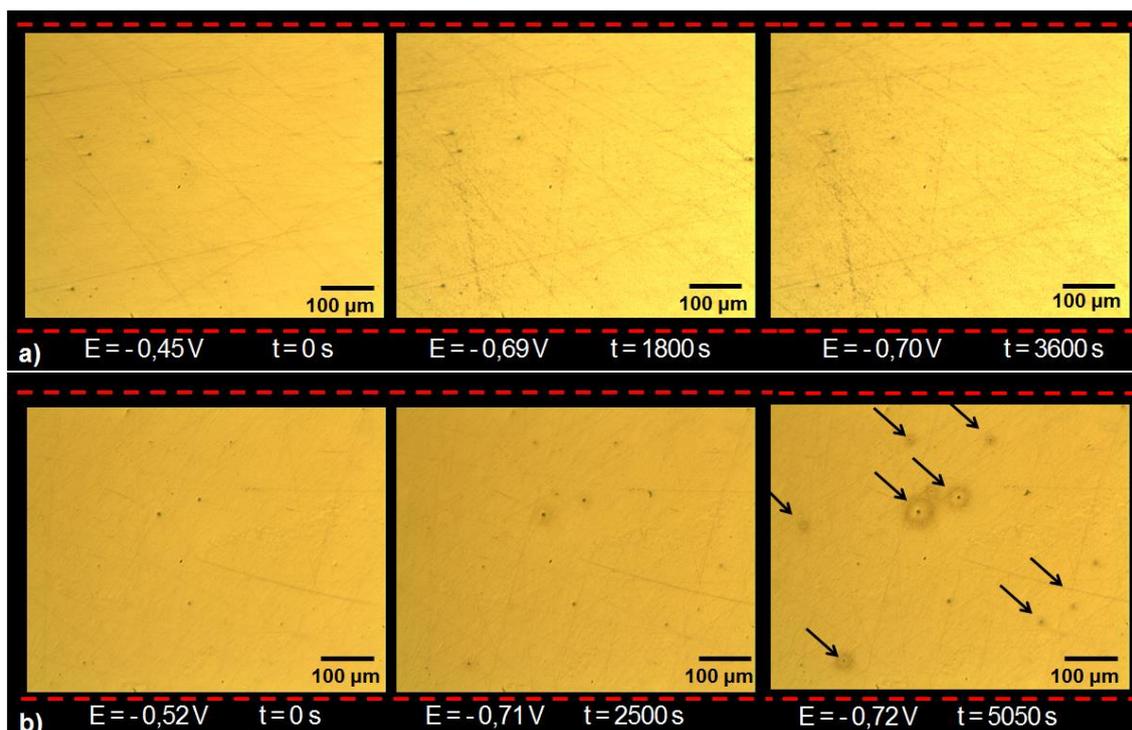


FIGURA 4.16 - Microscopia óptica do aço durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 : a) 3,0 % (m/m) de Cl^- a 40°C e b) 3,5 % (m/m) de Cl^- a 55°C .

O início do processo corrosivo por pites pode explicar os transientes observados no valor de E_{ca} na curva para o experimento 8 (FIGURA 4.15). Segundo CHENG *et al.* [64][65] esses transientes ocorrem devido a processos corrosivos que apresentam natureza randômica e que se manifestam como flutuações espontâneas de potencial em torno de um estado estacionário. Em algumas condições experimentais, os transientes podem ser mais intensos que em outras, no entanto eles são comuns durante a formação de pites.

Em condições de estado estacionário, a carga produzida pelas reações anódicas no metal pode ser consumida pelas reações de redução de espécies químicas encontradas na interface metal/solução, assim como também pode ser consumida pelo recarregamento da capacitância interfacial do filme passivo formado. Na maioria dos casos o processo de

redução não é suficientemente rápido para consumir toda a carga proveniente da oxidação do metal, logo a maior parte dessa carga gerada será utilizada para o recarregamento capacitivo do filme de corrosão [64][65].

Na FIGURA 4.17 é possível observar a formação dos halos catódicos ao redor do pite em estado de dissolução ativa. A presença dos halos catódicos pode indicar uma espessura distinta do filme de carbonato de ferro nesta região, ou em alguns casos por um gradiente de concentração hemisférica de íons que rodeiam o pite, formando microlentes [66].

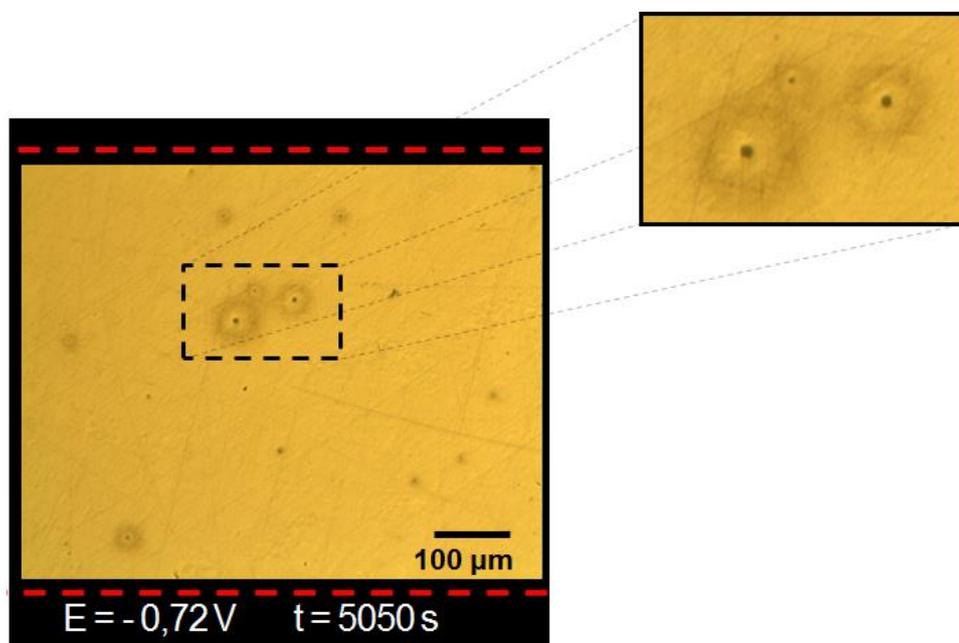


FIGURA 4.17 - Formação de halos catódicos durante a E_{ca} para o experimento 8.

Um comportamento distinto do anterior foi observado para as medidas de E_{ca} nos experimentos 1, 3, 4, 6 e 9, onde se tem um patamar inicial de potencial, denominado período de indução [64]. Este período é característico de um estágio inicial de corrosão por pites, a qual começa ocorrer nos defeitos e/ou inclusões. Após este período há uma nova queda

de potencial a valores mais negativos até a estabilização do potencial, FIGURA 4.18. Os valores de E_{ca} obtidos parecem não depender das condições experimentais de temperatura e concentração de cloreto agrupadas aqui e está em cerca de -0,70 V.

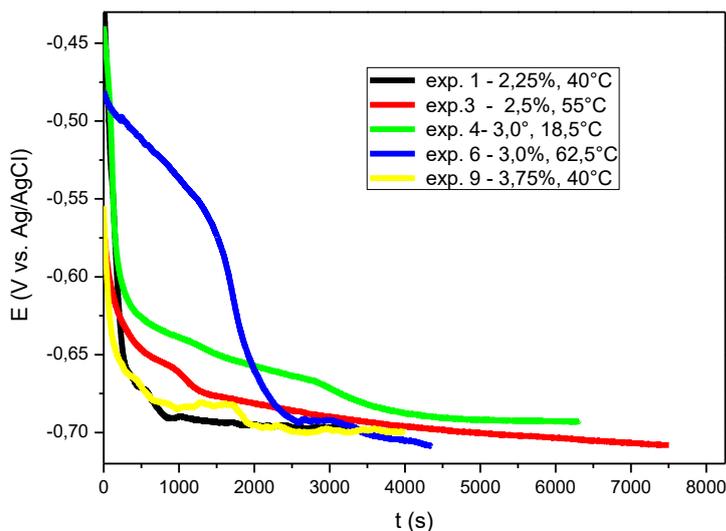


FIGURA 4.18 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço API 5L_X65, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 : (■) $[\text{Cl}^-] = 2,25\%$ a 40°C , (■) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ a 55°C , (■) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $18,5^\circ\text{C}$, (■) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $62,5^\circ\text{C}$ e (■) $[\text{Cl}^-] = 3,75\%$ a 40°C .

O período de indução varia com as condições experimentais utilizadas, mas sem dúvida é melhor evidenciado para o experimento 6, onde é possível observar uma queda de potencial mais lenta até próximo a 2000 s, seguido de uma queda abrupta em tempos maiores. No período de indução considera-se que existe a formação de corrosão localizada suficiente para alterar o valor do potencial. As imagens obtidas para os respectivos E_{cas} estão representadas na FIGURA 4.19 e na FIGURA 4.20. Nota-se que não houve variação significativa nas imagens durante o E_{ca} , apenas um leve escurecimento da superfície devido possivelmente a

formação de um filme passivante de carbonato de ferro na superfície do eletrodo. Assim, infelizmente não foi possível detectar nas imagens o processo de corrosão por pites nas inclusões, como esperado pelo período de indução observado durante as medidas de E_{ca} .

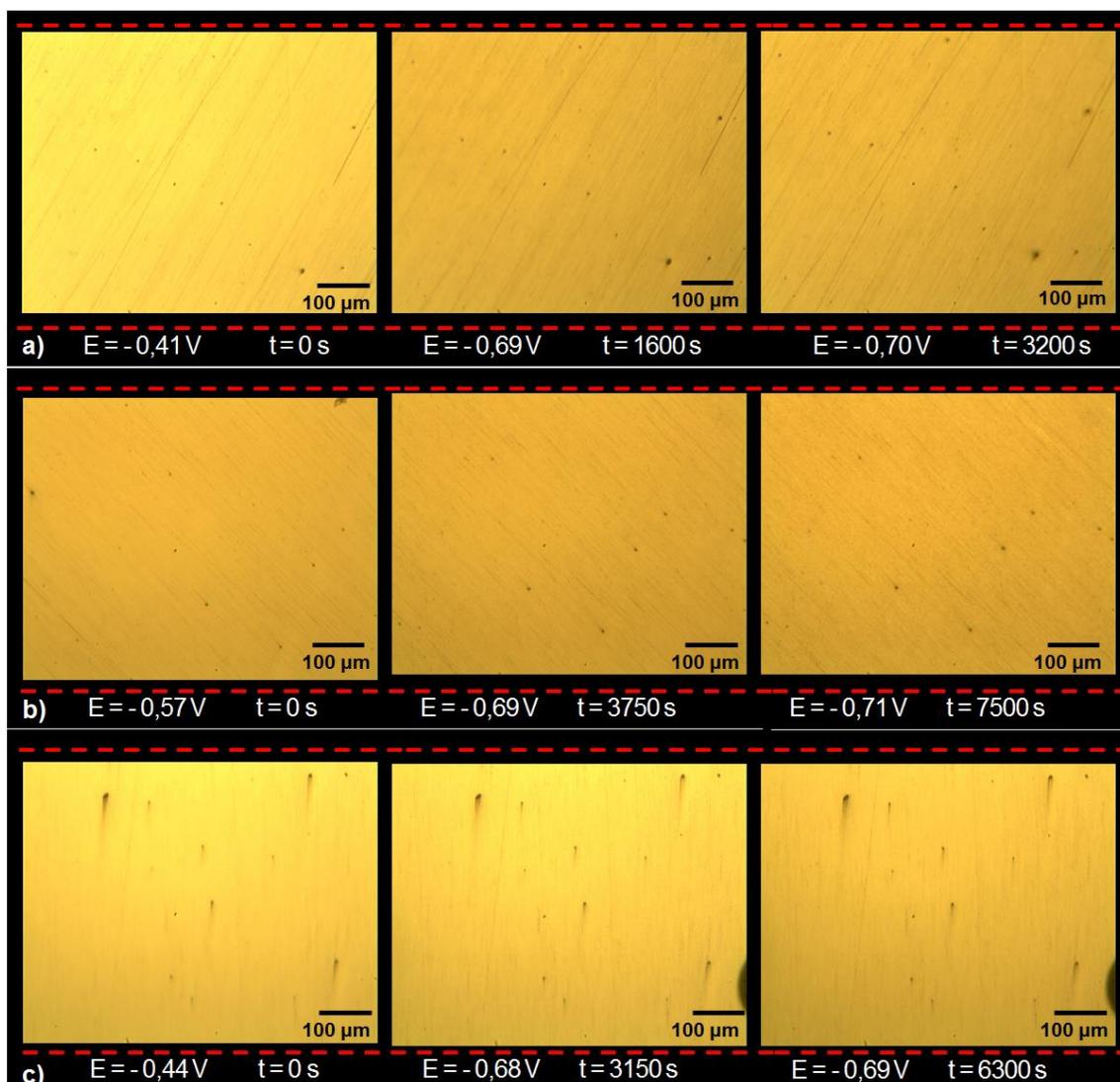


FIGURA 4.19 - Microscopia óptica *in situ* do aço API 5L_X65 durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , (a) $[\text{Cl}^-] = 2,25\%$ a 40°C , (b) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ a 55°C e (c) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $18,5^\circ\text{C}$

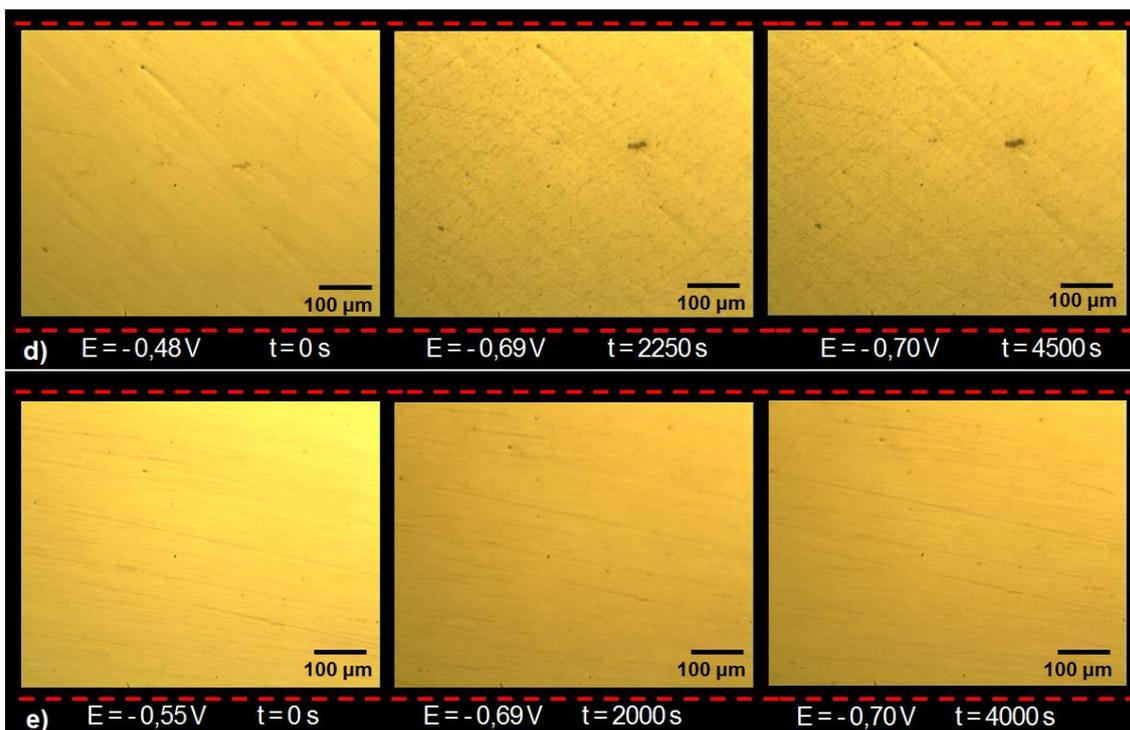


FIGURA 4.20- Microscopia óptica *in situ* do aço API 5L_X65 durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaHCO_3 , d) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ a $62,5^\circ\text{C}$ e e) $[\text{Cl}^-] = 3,75\%$ a 40°C .

Nos experimentos 2 e 7, mostrados na FIGURA 4.21, após a uma queda abrupta do potencial é possível notar um pequeno aumento do potencial, que pode ser atribuído ao surgimento de um filme de passivação sobre a superfície do eletrodo. Os potenciais começam a se estabilizar após 2000 s, próximo a $-0,68 \text{ V}$ e $-0,71 \text{ V}$ para os experimentos 2 e 7 respectivamente. Um potencial mais negativo foi obtido quando se aumentou a concentração de cloreto e a temperatura foi mantida constante, estando de acordo com o já observado anteriormente.

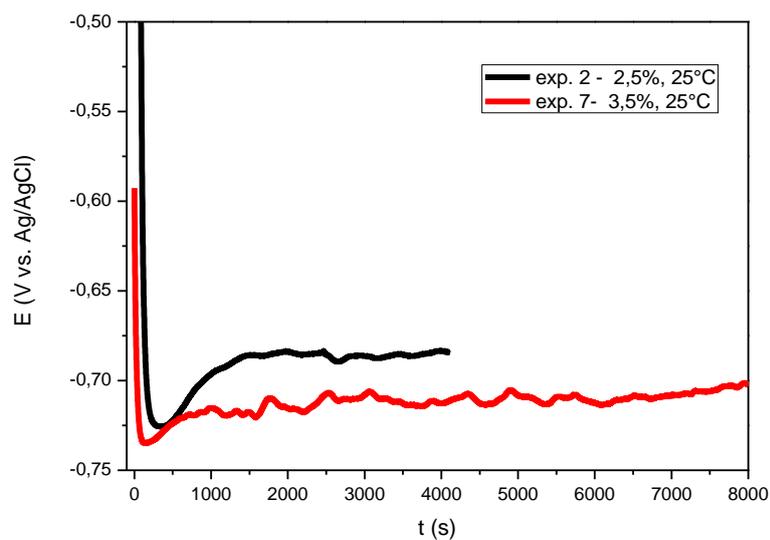


FIGURA 4.21 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço API 5L_X65, em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ a 25°C: (-) [Cl⁻] = 2,5% e (-) [Cl⁻] = 3,5% E = + 350mV vs E_{ca}.

Novamente, as informações das imagens obtidas para os respectivos E_{cas}, são apresentadas na FIGURA 4.22. Nenhuma variação significativa foi observada na superfície do eletrodo.

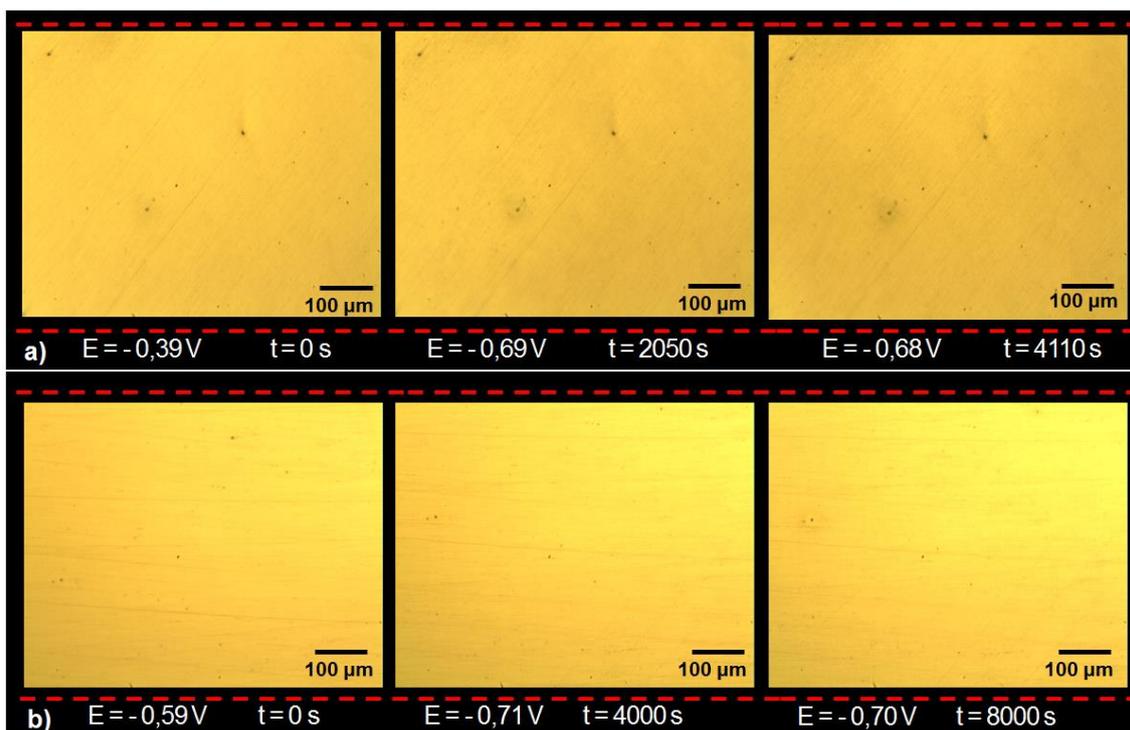


FIGURA 4.22 - Microscopia óptica *in situ* do aço API 5L_X65 durante o E_{ca} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 25°C , a) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$.

As CAs foram realizadas polarizando-se o eletrodo em 350 mV mais positivo que o E_{ca} . Os dados obtidos foram separados em 2 grupos. O primeiro mostra a variação da corrente em função do tempo para as diferentes concentrações de cloreto a uma dada temperatura. O segundo grupo de resultados mostra a variação da corrente em função do tempo para as diferentes temperaturas e a uma dada concentração de cloreto.

4.6.2- Cronoamperometria com a Variação da Concentração de Cloreto a Temperatura Constante

A FIGURA 4.23 mostra as curvas de densidade de corrente em função do tempo, obtidas a partir da aplicação de um potencial de 350 mV

mais positivo que o E_{ca} obtido para as concentrações 2,5 % e 3,5 % (m/m) de Cl^- a 55 °C.

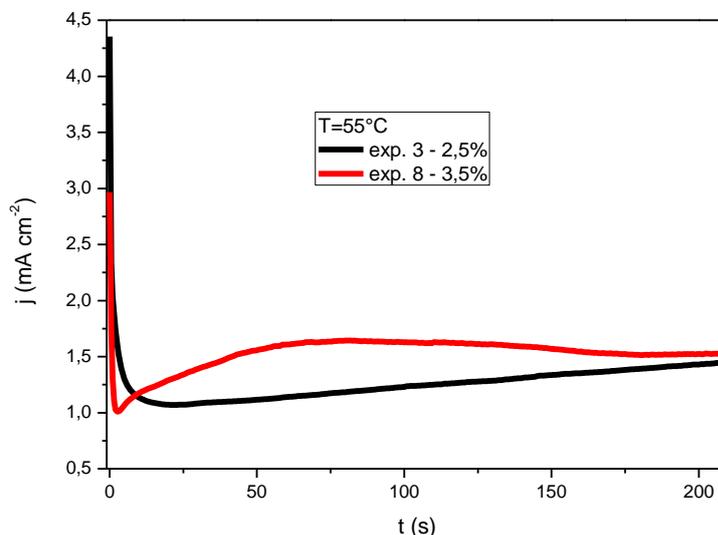


FIGURA 4.23 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 55 °C: (-) $[Cl^-] = 2,5\%$ e (-) $[Cl^-] = 3,5\%$, $E = +350\text{mV vs } E_{ca}$.

Através da FIGURA 4.23 é possível observar que no início dos experimentos a corrente cai abruptamente, o que é característico do processo de carregamento da dupla camada. Em tempos maiores as duas curvas se diferem, sendo que no caso do experimento 8, o qual contém maior concentração de íons cloreto, há um máximo de corrente em cerca de 75 s. Este máximo de corrente geralmente ocorre em processos de nucleação e poderia indicar que houve a nucleação de um filme sobre a superfície do aço. Já para o experimento 3, com menor concentração de íons cloreto, a corrente parece aumentar linearmente, o que poderiam indicar um processo de dissolução ativa através de um filme resistivo. Possivelmente essa diferença está relacionada pela passivação dos pites, no

entanto, para confirmarmos isso é necessário fazer uma análise das imagens que foram obtidas durante a aquisição do sinal de corrente.

As imagens obtidas simultaneamente com as respectivas CAs da FIGURA 4.23 estão representadas na FIGURA 4.23 onde é possível notar o surgimento de pites para ambos os experimentos. Para o experimento 8, ainda se nota que a superfície fica escurecida e que há o aparecimento de halos catódicos ao redor de alguns pites, o que estaria de acordo com o discutido acima sobre a nucleação de um filme. Para o experimento 3 somente da parte superior se vê a formação de uma área escura, indicando que na maior parte da superfície ocorre a dissolução ativa do metal.

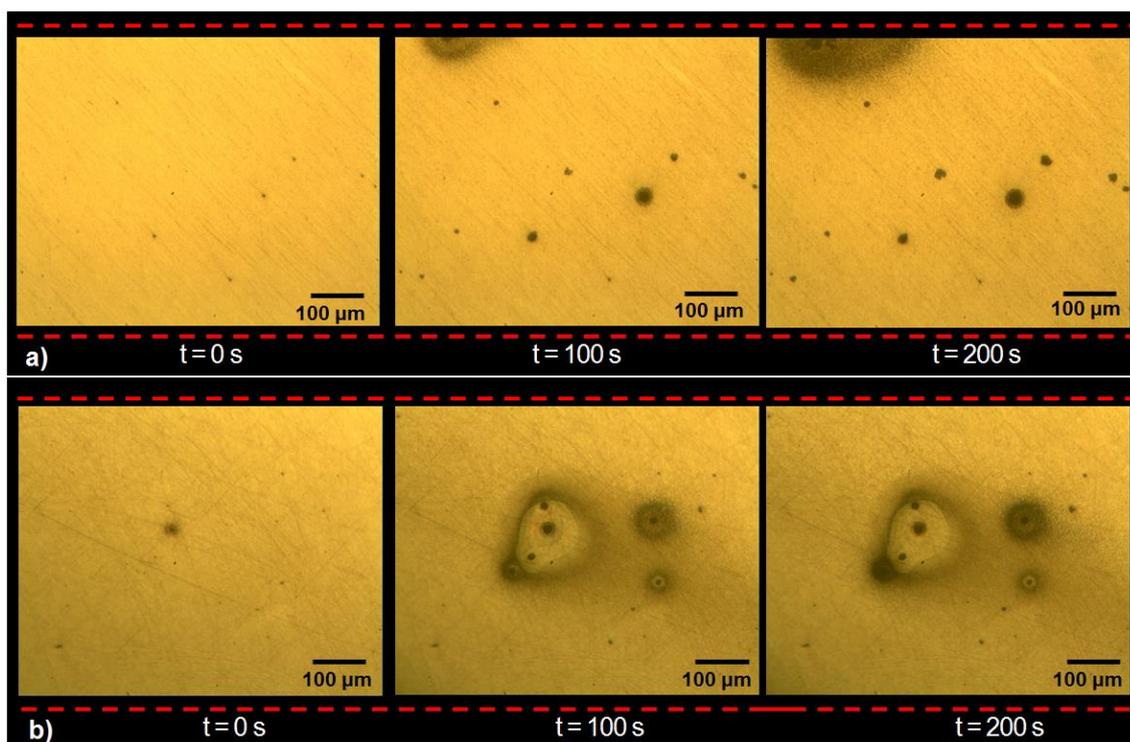


FIGURA 4.24 - Microscopia óptica durante a CA do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 55°C : a) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$.

A FIGURA 4.25 mostra as curvas cronoamperométricas para as concentrações 2,25 %, 3,0 % e 3,75 % (m/m), de Cl^- a 40°C ,

experimentos 1, 5 e 9 respectivamente. Todas as curvas apresentam uma tendência ao aumento de corrente com o tempo com indicativo de que será atingido um máximo ou patamar, como no caso de nucleação de filme. A maior densidade de corrente foi observada para a concentração de 3,75 %, porém para concentrações mais baixas houve uma inversão na tendência, sendo que para a solução de 2,25 % de Cl^- houve uma maior densidade de corrente maior do que a solução de 3,0 % de Cl^- . Este comportamento indicaria que o processo e corrosão seria menos significativo para a concentração de cloreto de 3,0 % de Cl^- .

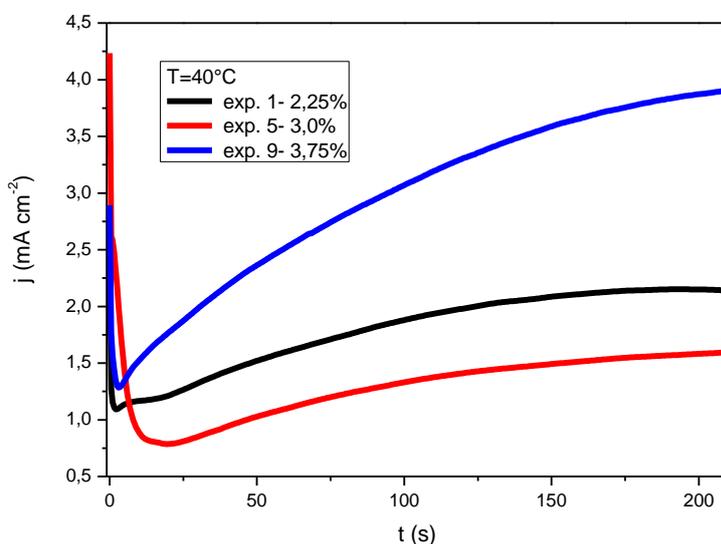


FIGURA 4.25- Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 40°C : (■) $[\text{Cl}^-] = 2,25\%$, (■) $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ e (■) $[\text{Cl}^-] = 3,75\%$, $E = +350\text{mV vs } E_{\text{ca}}$.

As imagens obtidas simultaneamente com as respectivas CAs então representadas na FIGURA 4.26 e em todas as concentrações é possível notar a formação de pites na superfície do eletrodo, porém os experimentos 1 e 9 (FIGURA 4.26a e FIGURA 4.26c) houve a formação de halos catódicos e grandes áreas recobertas por um filme escuro. Novamente as imagens obtidas estão de acordo com a CAs.

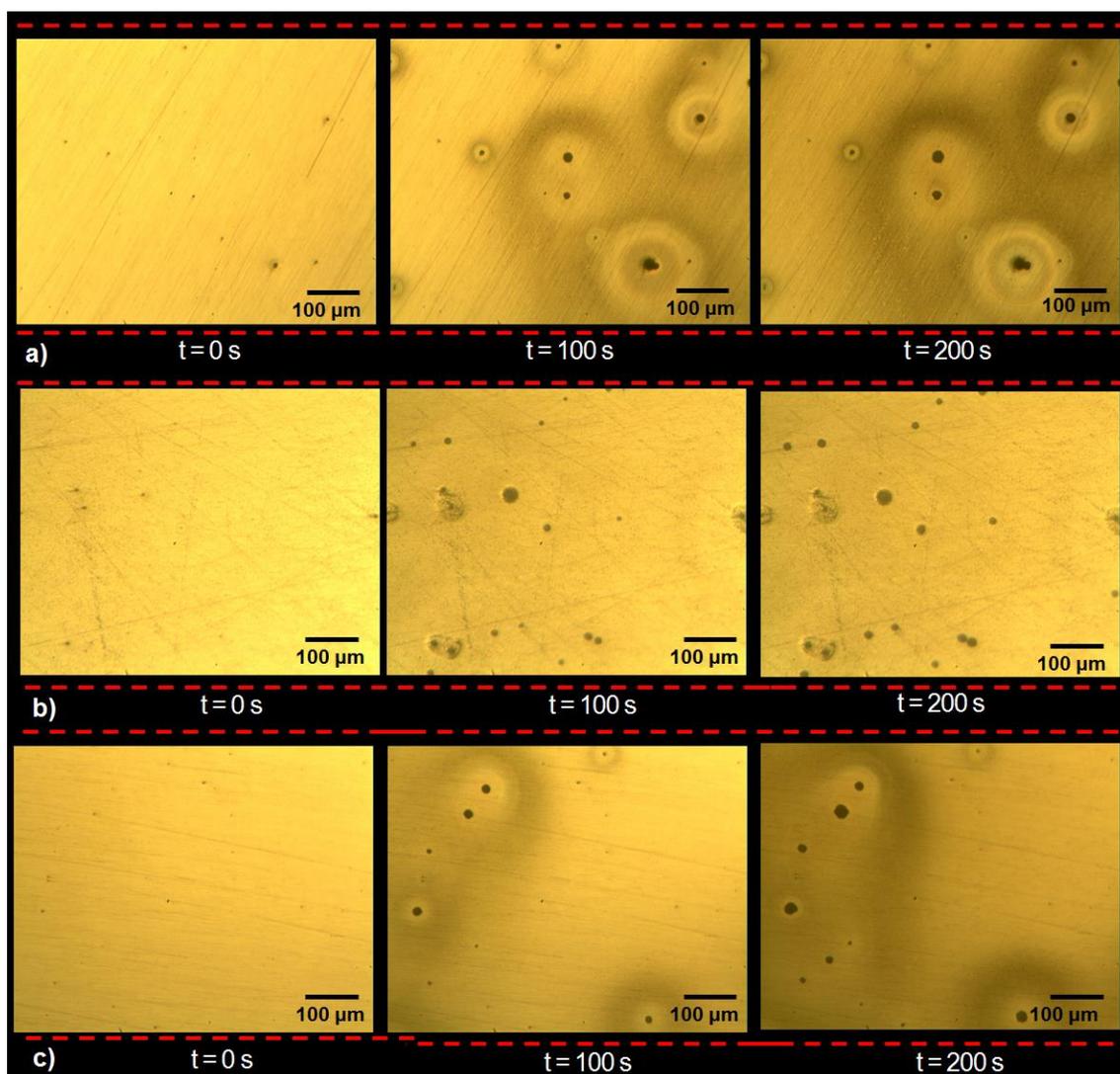


FIGURA 4.26 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 40°C : a) $[\text{Cl}^-]$ 2,25%, b) $[\text{Cl}^-]$ 3,0% e c) $[\text{Cl}^-]$ 3,75%

Foram selecionadas algumas condições experimentais aleatórias as quais foram realizadas caracterizações *ex situ* através de MEV e EDS. O objetivo era de se ter uma análise morfológica e de composição do produto de corrosão. A micrografia da FIGURA 4.27a representa a superfície do eletrodo após ser realizada uma cronoamperometria por 600 s em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e 3,0 % m/m de Cl^- e temperatura de 40°C (experimento 5). Também é possível notar a formação de pites e de um filme poroso de carbonato de ferro sobre a superfície do eletrodo. A FIGURA 4.27b é o resultado da análise de EDS

que indica a presença principalmente de ferro, oxigênio e carbono. Além desses elementos tem a presença de Mn proveniente das inclusões que são formadas principalmente de sulfeto de manganês e óxido de manganês que foi atribuído a inclusão como já discutido no capítulo 4.3

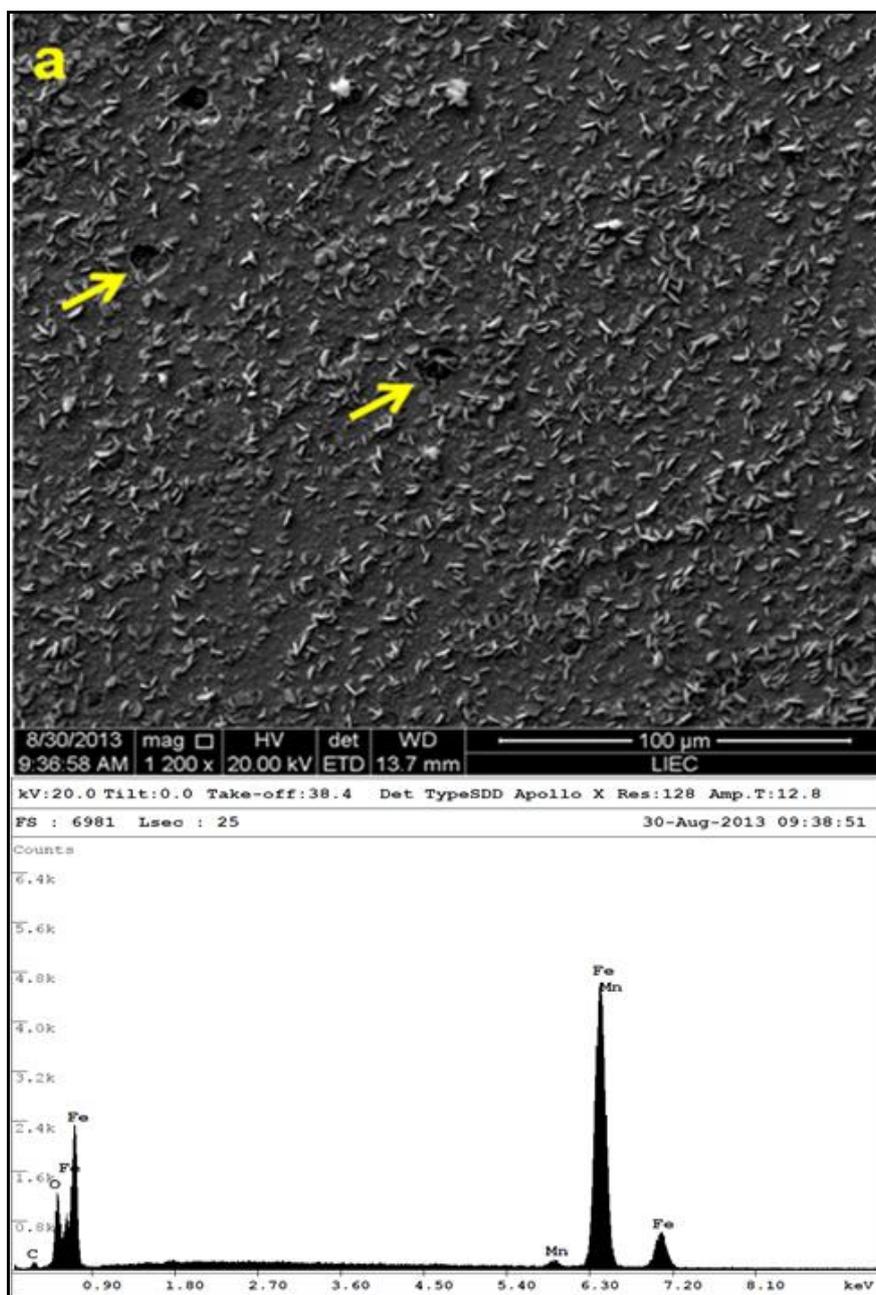


FIGURA 4.27 - (a) MEV de uma amostra de aço API 5L_X65 após a realização da CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e de 3,0 % de Cl^- e temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) resultado da análise de EDS realizada na superfície do eletrodo.

A micrografia de MEV da FIGURA 4.28a mostra a ampliação da região onde se tem o pite e observa-se que este está preenchido com o produto de corrosão. A FIGURA 4.28b mostra uma análise de EDS nas proximidades do pite enquanto a FIGURA 4.28c mostra uma análise de EDS no interior do pite. A comparação entre os resultados de EDS mostra que o produto de corrosão nas proximidades do pite é formado principalmente por ferro, carbono, oxigênio enxofre, alumínio e manganês. Enquanto no interior do pite as concentrações desses elementos são superiores e o que reforça que a corrosão por pite se dá principalmente nas inclusões.

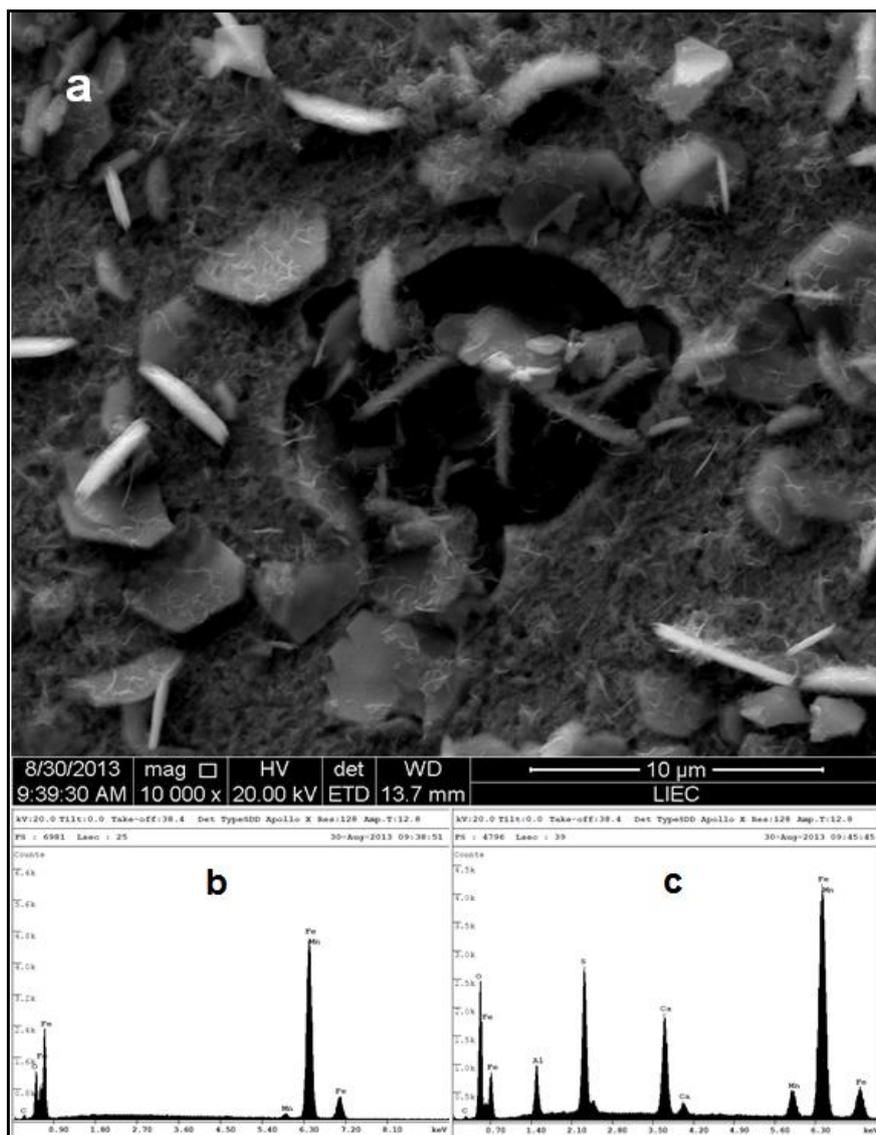


FIGURA 4.28- (a) MEV mostrando um pite de uma amostra de aço API 5L_X65 após a realização da CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e de 3,0 % de Cl^- e a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) resultado de análise de EDS realizada em uma região próxima ao pite e, (c) EDS realizada no interior do pite.

A FIGURA 4.29 mostra a variação da densidade de corrente em função do tempo em um potencial 350 mV mais positivo que o E_{ca} obtido para as concentrações 2,5 % e 3,5 % (m/m), de Cl^- todas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, experimentos 2 e 7, respectivamente. O comportamento é similar ao

discutido anteriormente para 40 °C sendo a maior densidade de corrente observada para a concentração de 3,5 % de Cl⁻.

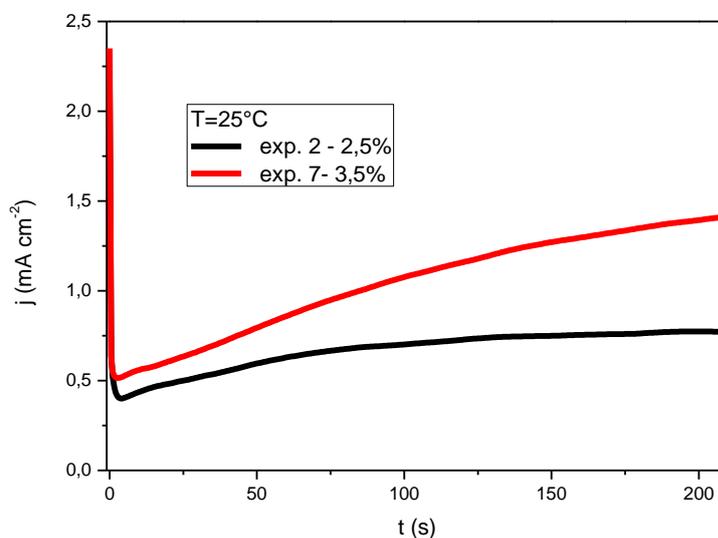


FIGURA 4.29 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ a 25°C: (—) [Cl⁻] = 2,5% e (—) [Cl⁻] = 3,5%, E= + 350mV vs E_{ca}.

Pelas imagens obtidas durante a respectiva CA (FIGURA 4.30), observa-se que em ambas as concentrações houve a formação de pites pela superfície do eletrodo, porém na solução de 3,5 % em Cl⁻ (FIGURA 4.30b) é possível notar a formação de halos catódicos e uma película passivadora evidenciada pela coloração mais escura na superfície do eletrodo. As mesmas conclusões anteriores cabem aqui, pois o comportamento é similar.

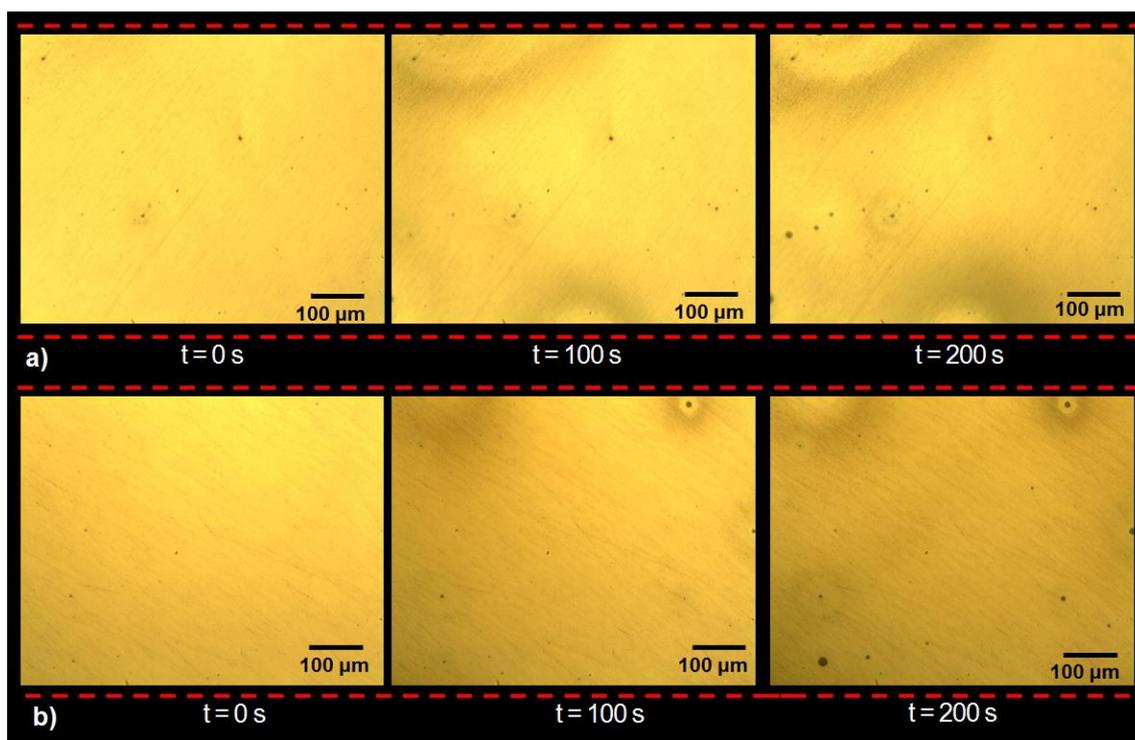


FIGURA 4.30 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 a 25°C : a) $[\text{Cl}^-] = 2,5 \%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5 \%$

4.6.3- Cronoamperometria com a Variação da Temperatura a Concentração de Cloreto Constante.

Como relatado anteriormente os resultados da cronoamperometria foram agrupados para uma discussão comparativa e a seguir será discutido o efeito da temperatura no processo de corrosão. Na FIGURA 4.31 são apresentados os cronoamperogramas obtidos em um potencial 350 mV mais positivo que o E_{ca} obtido para as concentrações de $2,5$ e $3,5 \%$ m/m de Cl^- para as temperaturas de 25°C e 55°C .

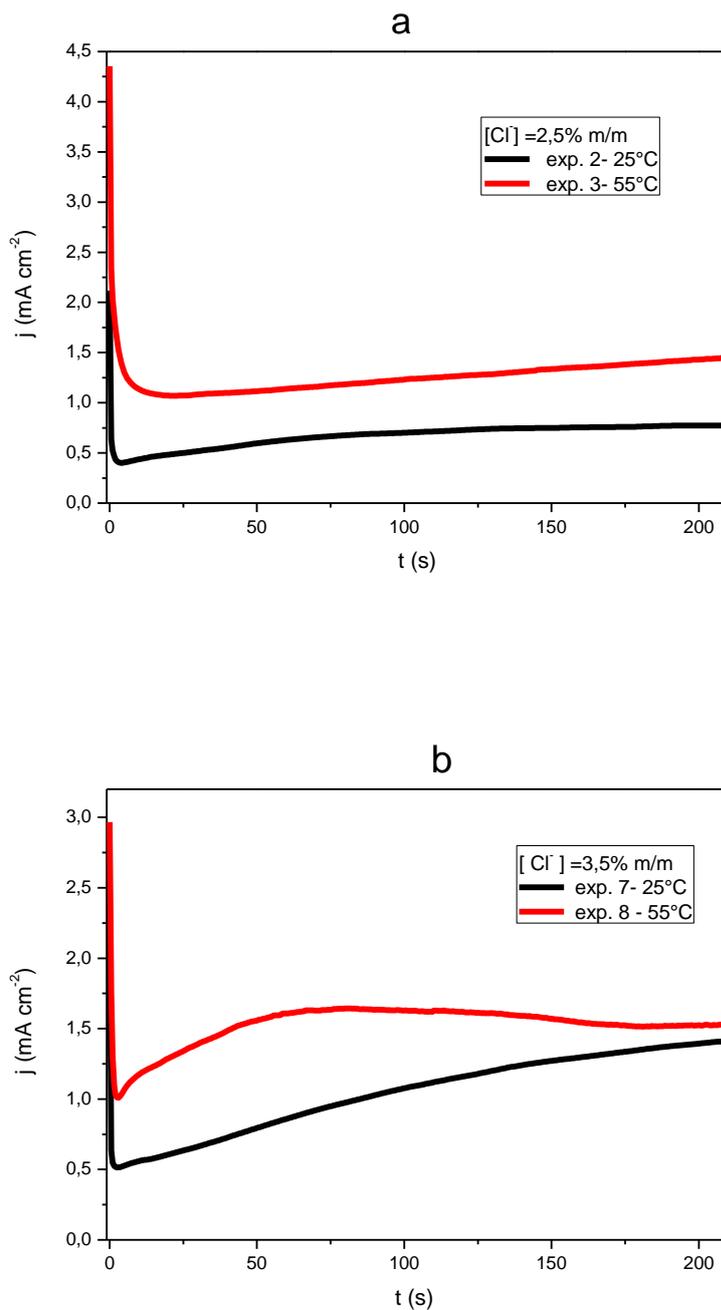


FIGURA 4.31 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 em diferentes temperaturas: a) $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ e b) $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ m/m, $E = + 350 \text{ mV vs } E_{\text{ca}}$.

Na figura acima observa-se que o efeito da temperatura é aumentar a densidade de corrente, indicando que há um aumento da taxa de

corrosão. O comportamento da corrente com o tempo é similar para os experimentos 2, 3 e 7, onde a corrente aumenta continuamente com o tempo com tendência a se estabilizar. Na comparação entre os experimentos 7 e 2, a 25 °C, a corrente final é muito maior para a solução com 3,5 % m/m de Cl^- . Entretanto, a 55 °C a corrente final é praticamente a mesma nas duas concentrações de cloreto. Isso ocorre devido à presença de filme de carbonato de ferro, que torna mais lento o processo de corrosão do aço, como já discutido anteriormente.

As micrografias obtidas para os experimentos acima são dadas abaixo na FIGURA 4.32. As imagens obtidas confirmam as discussões das CAs onde é possível notar uma corrosão mais acentuada para solução a 55°C em comparação a solução a 25 °C e ainda a formação de um filme escuro sobre a superfície para a concentração 3,5 % m/m de Cl^- .

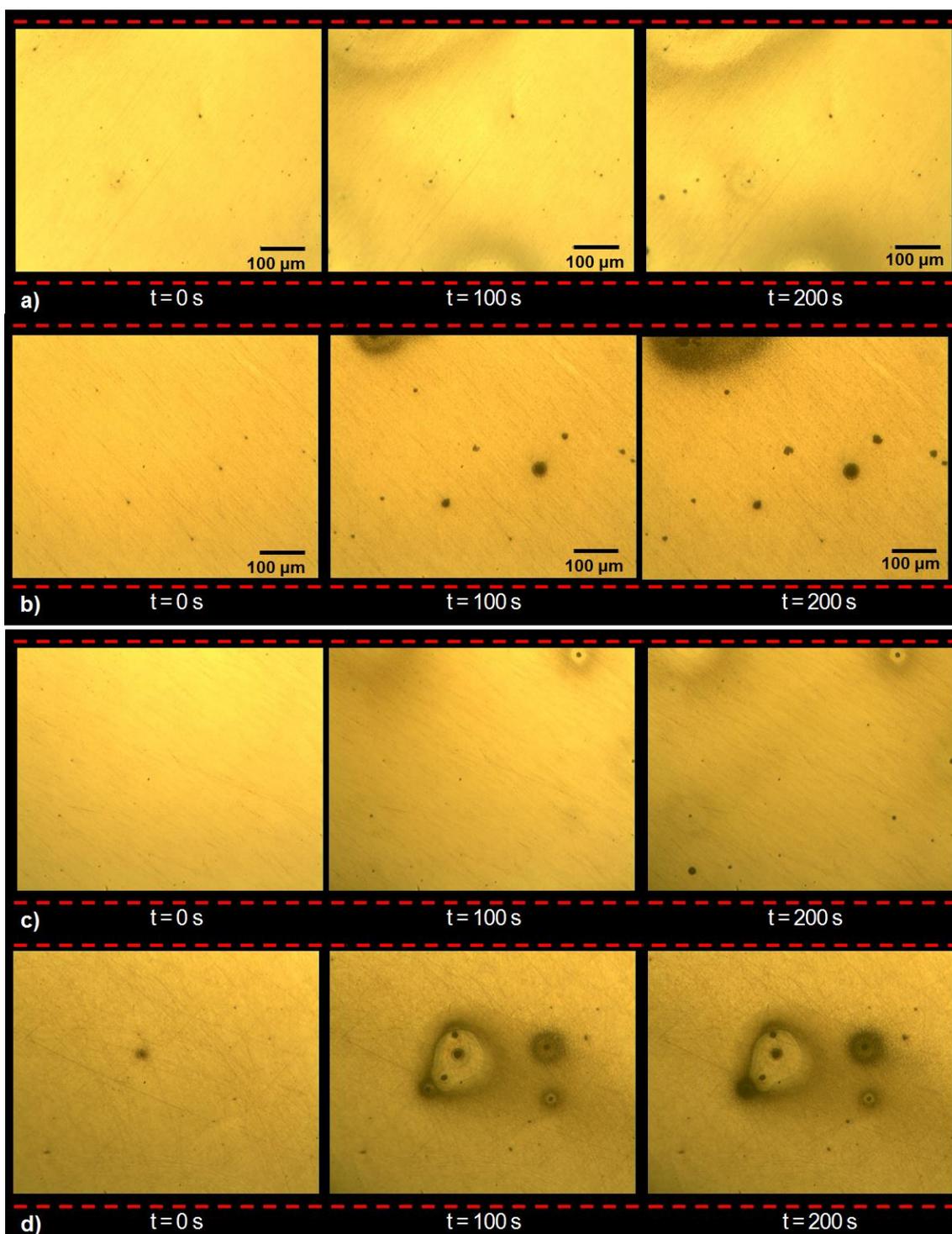


FIGURA 4.32 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e $[\text{Cl}^-] = 2,5\%$ a) 25°C e b) 55°C ; e $[\text{Cl}^-] = 3,5\%$ c) 25°C e d) 55°C .

A FIGURA 4.33 mostra os cronoamperogramas obtidos para as concentrações 3,0 % m/m de Cl^- para as temperaturas de 18,5 °C, 40 °C e 62,5 °C.

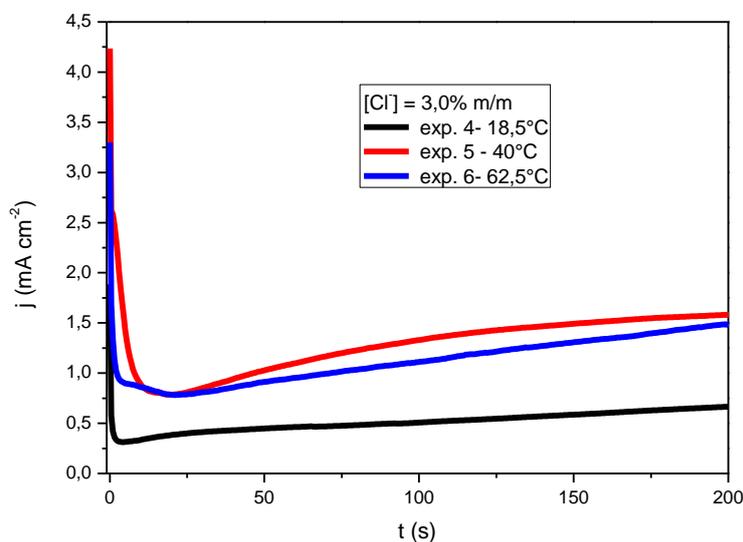


FIGURA 4.33 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ em diferentes temperaturas, $[\text{Cl}^-] = 3,0\%$ m/m e o potencial de $E = + 350$ mV vs E_{ca} .

Para o experimento realizado em menor temperatura obteve-se uma menor densidade de corrente de corrosão, entretanto, observa-se que o efeito da temperatura é pouco pronunciado quando esta varia de 40 °C para 62,5 °C, sendo a corrente final praticamente a mesma. Este comportamento deve estar relacionado a presença do filme sobre a superfície a temperaturas mais altas.

Na FIGURA 4.34 são mostradas as imagens obtidas simultaneamente a CA. Infelizmente nestas imagens não foi possível observar variações significativas da superfície com o tempo ou mesmo um efeito da temperatura. A diferença mais pronunciada nas imagens é que

apenas no experimento realizado a temperatura de 40 °C (FIGURA 4.34b) foi possível notar o aparecimento de pites.

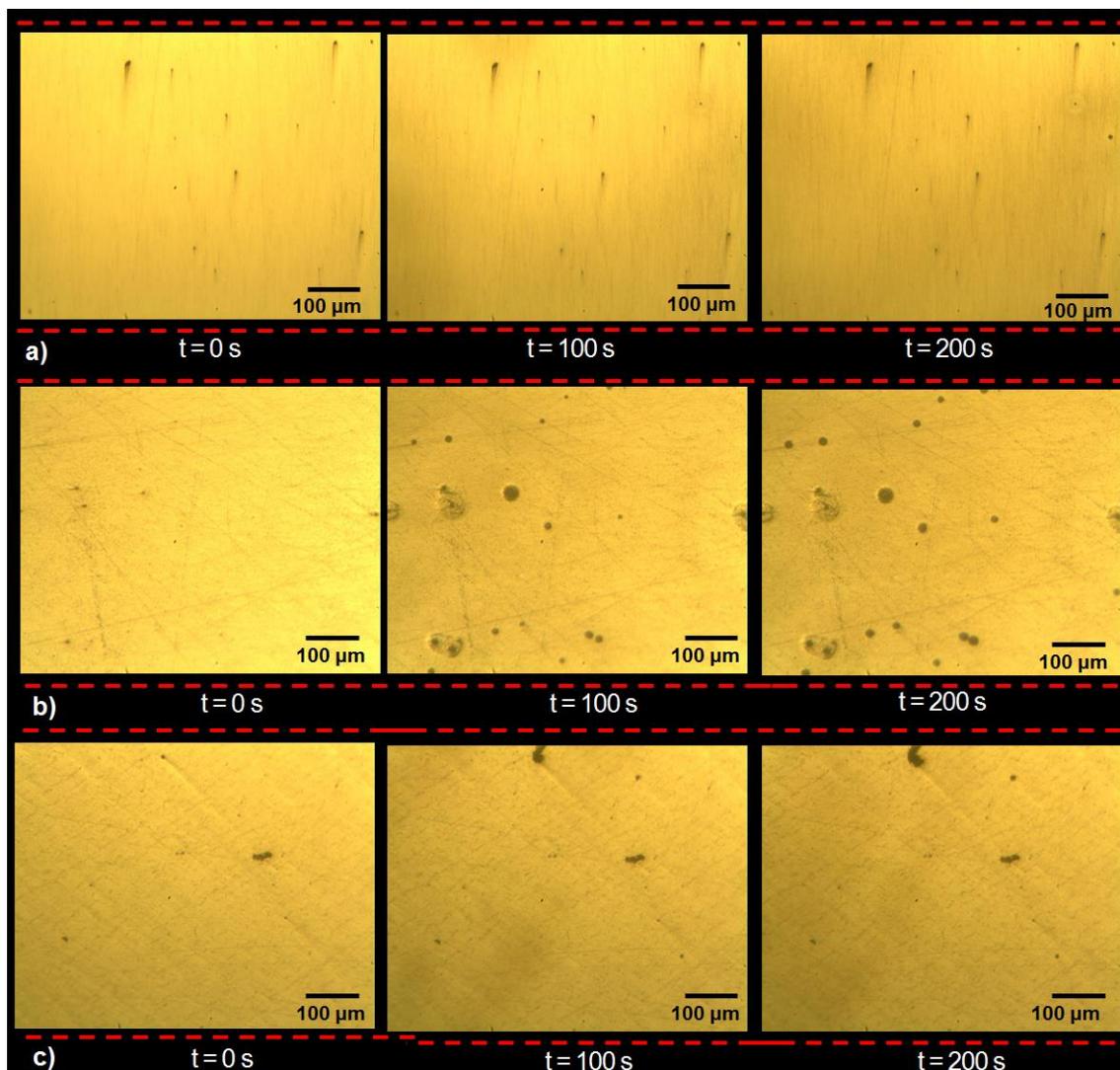


FIGURA 4.34 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , (a) 18,5 °C, (b) 40 °C e (c) 62,5 °C e $[\text{Cl}^-] = 3,0 \text{ \% m/m}$.

4.6.4- Superfície de Resposta

Pelo exposto acima observa-se que há uma grande dificuldade de se estabelecer qual parâmetro é mais significativo para o processo de

corrosão, a temperatura ou a concentração de cloreto, ou ainda se há um efeito cruzado entre estas variáveis. Neste contexto é que o planejamento experimental é tão relevante e pode fornecer informações que uma análise univariada não seria capaz de fornecer. Assim, os resultados discutidos acima serão agora tratados com base em um tratamento estatístico utilizando uma superfície de resposta, onde a densidade de corrente de corrosão obtida a partir das CAs é que será a resposta analisada.

Considerando que este tipo de tratamento não é muito convencional em estudos de corrosão, será descrito abaixo os procedimentos e equações utilizadas para a realização desta parte do trabalho.

Em planejamentos experimentais convencionais cada fator, F , (ou variável de estudo) é estudado em apenas dois níveis, inferior e superior, onde certo número de fatores, F_1, F_2, F_3 , atua sobre o sistema investigado produzindo as respostas R_1, R_2, R_3 , onde k^n são realizados, sendo n é o número de variáveis e k é o número de níveis de cada variável em estudo. No entanto, tais planejamentos constituem apenas uma etapa inicial da investigação e podem resultar em uma visão imprecisa da verdadeira relação entre as respostas do sistema com os fatores que as influenciam, pois as respostas podem ser ajustadas em um modelo linear, com os respectivos termos de interação, sem nenhuma garantia de que este seja o modelo adequado [39].

Por outro lado, a modelagem por superfície de resposta necessita de um número maior de experimentos e as respostas podem agora ser ajustadas em uma modelagem mais avançada, onde modelos lineares ou quadráticos são correlacionados a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais específicos. A modelagem por superfície de resposta é constituída de duas etapas distintas: modelagem e

deslocamento. No caso de se investigar, por exemplo, o melhor rendimento de uma reação, essas etapas são repetidas inúmeras vezes até ser encontrada a região ótima (região máxima) da superfície investigada [39].

Nessa modelagem, os planejamentos experimentais possuem um ponto central e varrem três níveis de cada variável se a modelagem for linear ou seis níveis de cada variável (incluindo ponto central) se a modelagem for quadrática, e não apenas dois níveis como em planejamentos convencionais. O planejamento experimental que varre seis níveis de cada variável é expandido a partir do planejamento 2^2 com ponto central, porém girando de 45 graus em relação à orientação de partida. Este planejamento recebe o nome de planejamento estrela, como pode ser visto na FIGURA 4.35, pela forma como os níveis se distribuem em torno do ponto central. O fato de se existirem mais níveis permite verificar se há ou não falta de ajuste para um modelo linear ou quadrático, o que aumenta muito a confiabilidade da modelagem [39].

A FIGURA 4.35 mostra o planejamento fatorial estrela com ponto central usado no presente trabalho. A TABELA 4.5 apresenta a matriz do planejamento entre os fatores x_1 e x_2 : concentração de cloreto ([Cl⁻]) e temperatura (T), respectivamente, além das taxas de corrosão (y) calculadas a partir da análise da imagem obtida *in situ* em cada combinação dos níveis do planejamento fatorial empregado [39].

A TABELA 4.5 e a FIGURA 4.35 apresentam os onze experimentos listados anteriormente na TABELA 4.3 e FIGURA 4.14 juntamente com as variáveis codificadas pelas equações 21 e 22 para uma melhor correlação com a superfície de resposta que será apresentada no fim dessa seção:

$$x_1 = ([Cl^-] - 3,0) / 0,5 \quad \text{eq. 21}$$

$$x_2 = (T - 40) / 15 \quad \text{eq. 22}$$

A modelagem por superfície de resposta na região da FIGURA 4.35 pode ser admitida com uma função quadrática dos fatores, e dessa forma a resposta pode ser estimada pela equação 23:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad \text{eq. 23}$$

Os coeficientes do polinômio em ordem crescente são: termo constante (b_0), termos lineares (b_1 e b_2), termos quadráticos (b_{11} e b_{22}) e termo cruzado (b_{12}), onde b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} e b_{12} são estimativas dos parâmetros do modelo e os fatores x_1 e x_2 são as variáveis codificadas da TABELA 4.5 pelas equações 21 e 22. Os parâmetros do modelo podem ser obtidos pelo método dos mínimos quadrados. Nesse caso a matriz \mathbf{X} dada abaixo possui dimensões de 11 x 6 com as seis colunas representando os seis termos do modelo quadrático. As colunas 4, 5 e 6, referente aos termos x_1^2 , x_2^2 e $x_1 x_2$ do polinômio da equação 23, são obtidas elevando-se ao quadrado ou multiplicando-se as colunas x_1 e x_2 (colunas 2 e 3) da matriz da TABELA 4.5. A matriz \mathbf{Y} possui dimensões de 11 x 1 e aloca as respostas obtidas para as taxas de corrosão médias calculadas em cada combinação de nível do planejamento fatorial descrito acima. Algumas

dessas condições serão descritas na seção 4.8 na TABELA 4.6 acerca da análise individual dos pites.

$$\mathbf{X} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2^{1/2} & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 2^{1/2} & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 2^{1/2} & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -2^{1/2} & 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{vmatrix} 0,409 \\ 0,660 \\ 0,980 \\ 0,704 \\ 1,354 \\ 1,619 \\ 1,584 \\ 1,516 \\ 2,039 \\ 1,349 \\ 1,110 \end{vmatrix}$$

Os termos b do polinômio apresentado na equação 23 são obtidos pela operação matricial descrita pela equação 24 e o erro padrão dos coeficientes $V(b)$ pela equação 25, onde σ^2 é a estimativa da variância de uma observação calculada pela triplicata do ponto central:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad \text{eq. 24}$$

$$V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2 \quad \text{eq. 25}$$

O polinômio da equação 23 pode agora ser reescrito onde os termos $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}$ e b_{12} aparecem em ordem de cima para baixo na matriz b abaixo. Os erros padrões dos coeficientes aparecem em baixo de cada termo entre parênteses e são obtidos tirando-se as raízes quadradas dos elementos da matriz $V(b)$. A equação quadrática final da superfície de resposta é apresentada na equação 26 abaixo.

$$b = \begin{pmatrix} 1.518 \\ -0.033 \\ 0.241 \\ -0.247 \\ -0.176 \\ -0.132 \end{pmatrix} \quad V(b) = \begin{pmatrix} 0,00691 \\ 0,00259 \\ 0,00259 \\ 0,00367 \\ 0,00367 \\ 0,00517 \end{pmatrix}$$

$$\hat{y} = 1,518 - 0,033x_1 + 0,241x_2 - 0,247x_1^2 - 0,176x_2^2 - 0,132x_1x_2 \quad \text{eq.26}$$

(0,083) (0,051) (0,051) (0,061) (0,061) (0,072)

Por fim, o polinômio final da equação 26 com todos os termos (linear, quadráticos e cruzados) pode agora ser empregado na construção da superfície de resposta apresentada na da FIGURA 4.36a. A visualização de cima da superfície é apresentada na FIGIRA 4.36b. As curvas de nível permitem uma melhor visualização do ponto de maior taxa de corrosão observado no planejamento.

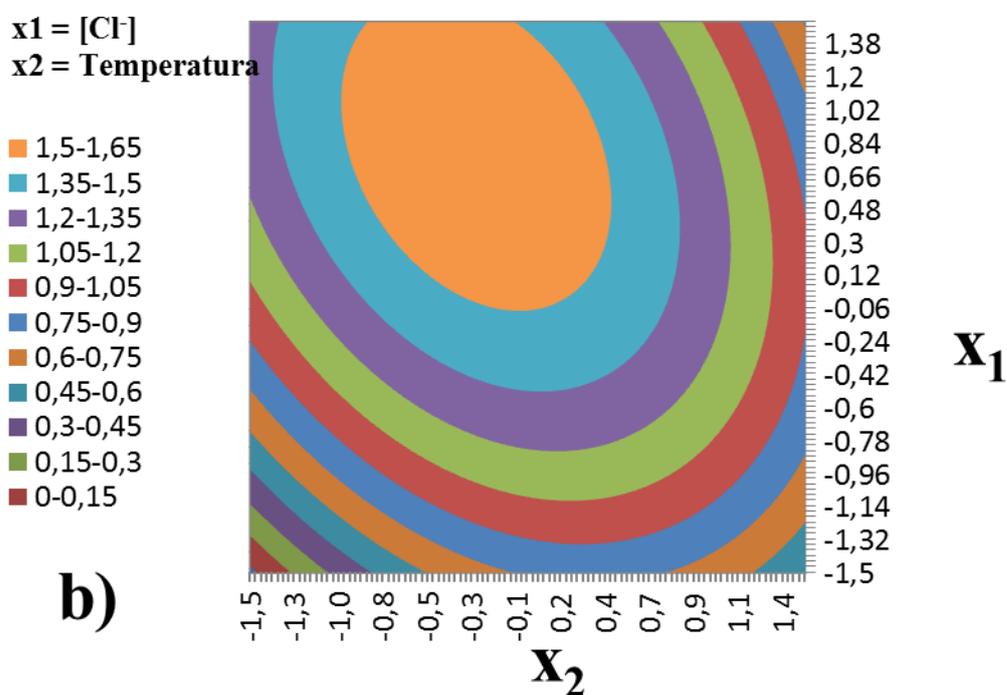
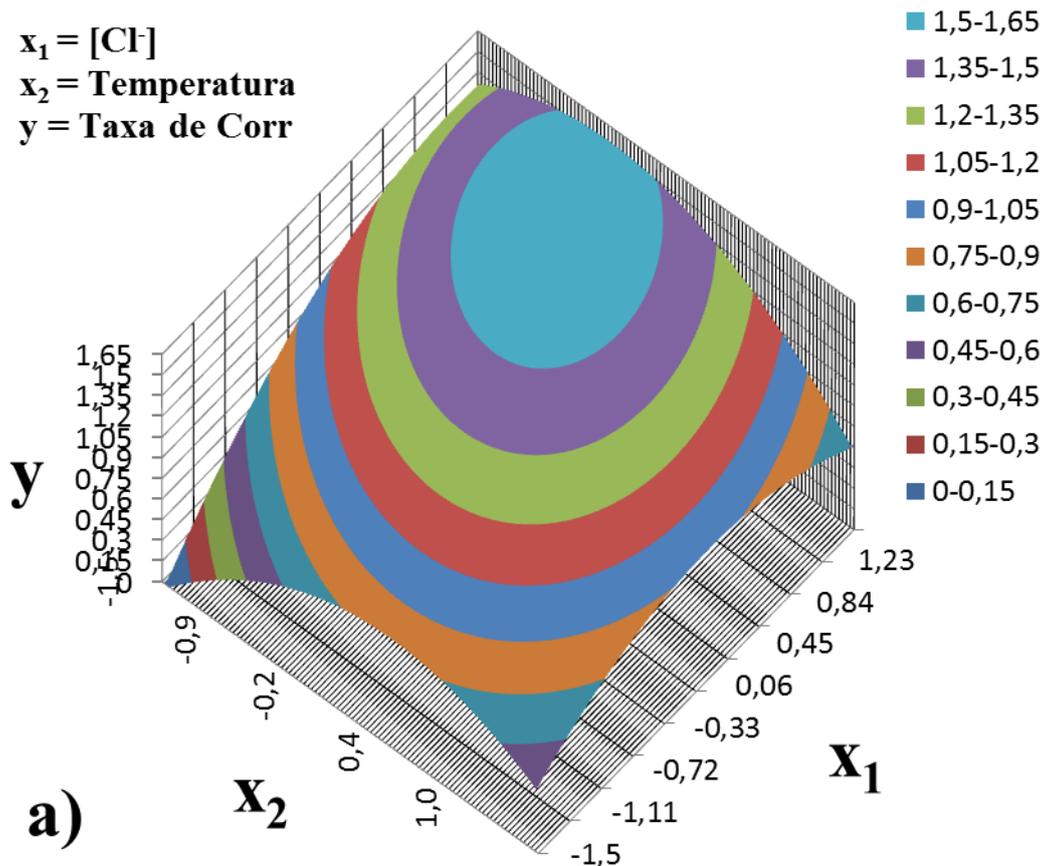


FIGURA 4.36 - Superfície descrita pela equação 26 (a). Curvas de nível da superfície quadrática descrita pela mesma equação (b). A taxa de corrosão máxima ocorre em $x_1 = 0,84$ e $x_2 = -0,3$.

Os valores de $x_1 = 0,84$ e $x_2 = -0,3$ juntamente com a codificação das variáveis (equação 21 e 22) apresentam um valor máximo de taxa de corrosão em torno da $[Cl^-] = 3,4 \%$ e na temperatura de $35,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, para as condições experimentais investigadas, o efeito da temperatura é menos significativos do que o efeito da $[Cl^-]$. A superfície de resposta da FIGURA 4.36a mostra o máximo deslocado no eixo x_1 em uma superfície inclinada para a região máxima de concentração de cloreto.

4.7- Cronoamperometria para Amostras de Aço após Tratamento Térmico.

Nesta etapa da pesquisa foi realizada a comparação entre os resultados obtidos nos experimentos já descritos para o aço como recebido com uma amostra do mesmo aço em que se fez um tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado como descrito no tópico experimental.

Foi investigado o comportamento dos E_{ca} dos aços após o tratamento térmico em uma solução aquosa contendo NaHCO_3 ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e íons Cl^- em concentrações de $2,5 \%$ e $3,5 \%$ de íons Cl^- (m/m) e na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O E_{ca} foi monitorado por até 4200 s , ou tempo necessário para a sua estabilização. A FIGURA 4.37 mostra uma comparação entre os valores de E_{ca} dos aços com e sem tratamento térmico.

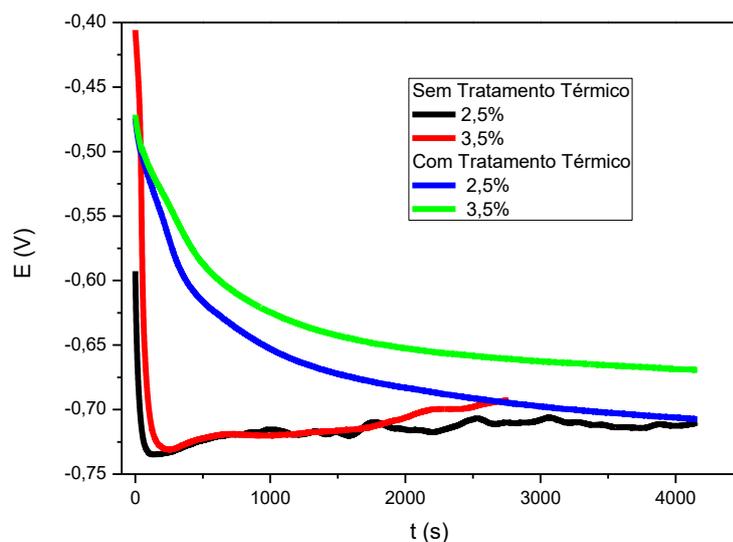


FIGURA 4.37 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para amostras de aço API 5L_X65 com e sem tratamento térmico, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , em diferentes concentração de íons Cl^- a 25°C e $E = +350 \text{ mV vs } E_{\text{ca}}$.

Na figura acima observa-se que o efeito do tratamento térmico é mais pronunciado até cerca de 2000 s. Após esse tempo os valores de E_{ca} tendem ao potencial muito próximos de $-0,70 \text{ V}$ para as amostras analisadas. Exceto para a análise feita com amostra que passou por tratamento térmico em solução de 3,5 % de Cl^- que o potencial ficou em $-0,66 \text{ V}$. Para a amostra tratada termicamente o E_{ca} tem uma queda inicial com um pequeno período de indução discutido anteriormente como um processo de corrosão por pites nas inclusões. Em seguida, há uma queda mais acentuada do E_{ca} indicando um processo de corrosão ativa. Lembrando que para a amostra tratada termicamente, a análise metalográfica mostrou um aumento na percentagem da fase ferrita, um destaque nas inclusões e um aumento no número de grãos. Dessa forma, estes resultados de E_{ca} estão de acordo com estas observações, onde seria esperado uma corrosão mais acentuada ou mesmo formação de pites nas amostras tratadas termicamente.

Na FIGURA 4.38 foram comparadas as CAs para as amostras com e sem tratamento térmico, ambas as amostras com concentração de 2,5% de íons Cl^- (m/m) e temperatura controlada de 25 °C e novamente se observa que o tratamento térmico levou a uma maior densidade de corrente de corrosão. Desse modo, conclui-se que o tratamento térmico realizado neste trabalho para as amostras de aço API 5L_X65 ao contrário do esperado, favorece o processo de corrosão.

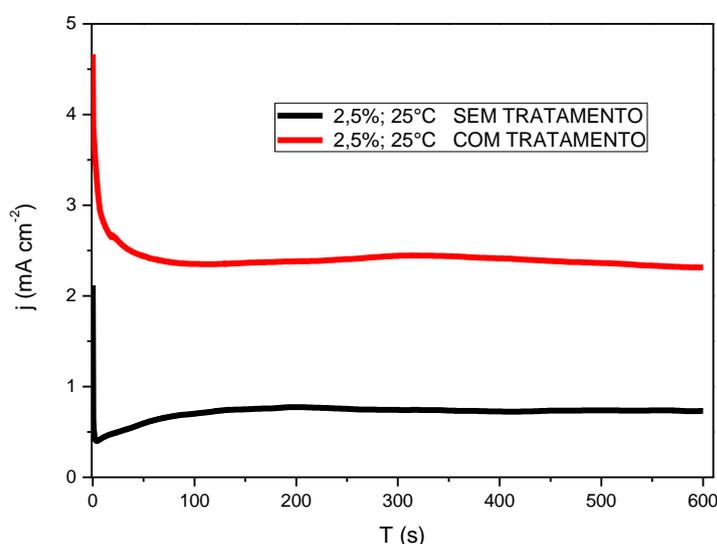


FIGURA 4.38- Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ e 2,5% m/m Cl⁻ (m/m) a 25°C: (-) sem tratamento térmico e (-) com tratamento térmico E= + 350 mV vs E_{ca}.

Na FIGURA 4.39 foram comparadas as CAs para as amostras com e sem tratamento térmico, ambas as amostras com concentração de 3,5% de íons Cl^- (m/m) e temperatura controlada de 25 °C e novamente se observa que o tratamento térmico levou a uma maior densidade de corrente de corrosão. Desse modo, conclui-se que o tratamento térmico realizado

neste trabalho para as amostras de aço API 5L_X65 ao contrário do esperado, favorece o processo de corrosão.

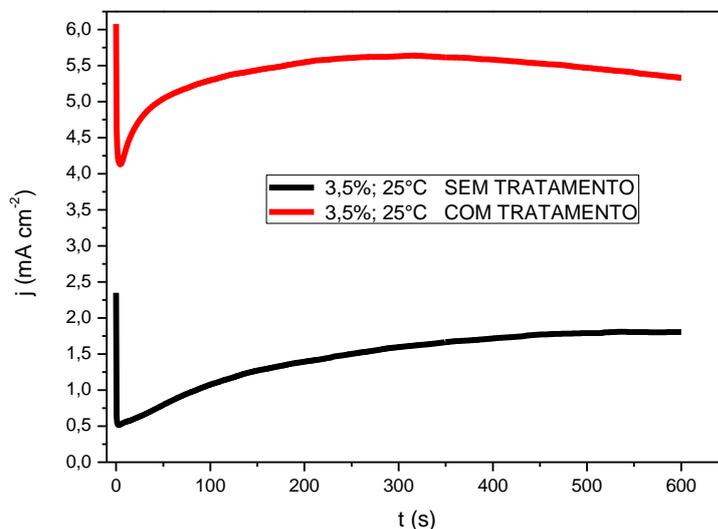


FIGURA 4.39 - Cronoamperometrias do aço API 5L_X65 em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e $3,5\% \text{ m/m Cl}^-$ (m/m) a 25°C : (-) sem tratamento térmico e (-) com tratamento térmico e $E = +350 \text{ mV vs } E_{ca}$.

Nas imagens obtidas simultaneamente com as CAs na FIGURA 4.40, é possível notar que a amostra de aço que passou por tratamento térmico apresenta pites muito maiores e uma maior taxa de corrosão comparada as imagens do aço que não teve tratamento térmico.

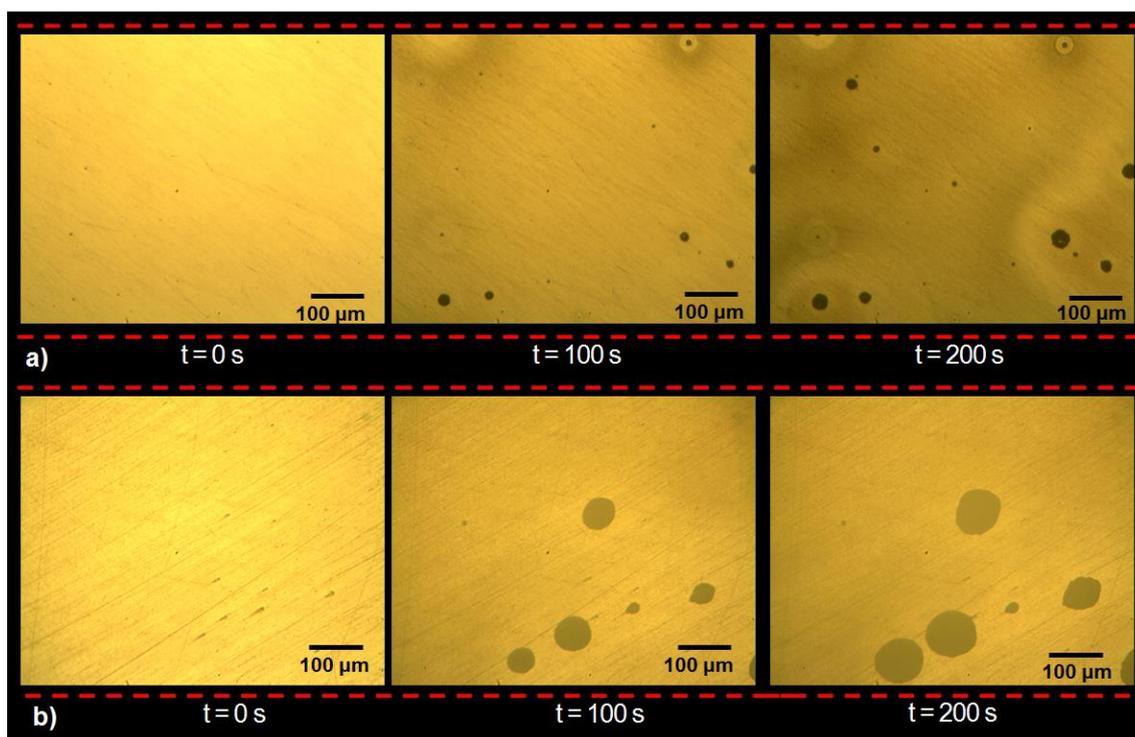


FIGURA 4.40 - Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , e concentração de 3,5% m/m de Cl^- a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

4.8- Análise Qualitativa dos Pites.

Por meio das imagens obtidas nos diversos experimentos realizados neste trabalho, tanto para amostras com e sem tratamento térmico, não se pode obter um padrão quanto ao número de pites e a taxa de crescimento relacionado com o aumento de temperatura ou aumento de concentração. O que impossibilitou de obter uma análise estatística relacionada com o planejamento experimental proposto no trabalho visando avaliar o efeito cruzado das variáveis no processo de corrosão do aço. Isto pode ter ocorrido pela complexidade da amostra de aço escolhida, mas

como o objetivo era trabalhar com uma amostra real utilizadas nas tubulações dos oleodutos.

Apesar de não ter sido observado um padrão de comportamento no número e taxa de crescimento dos pites, foi feita uma análise destes parâmetros para algumas condições experimentais utilizadas nas CAs e os resultados obtidos são dados na TABELA 4.6. Foi calculado o número médio de pites numa dada área do eletrodo e ao mesmo tempo medida a taxa média de crescimento de 3 diferentes pites ao longo do tempo. A taxa de crescimento de cada pite era calculada pela variação da área do pite com o tempo.

TABELA 4.6 - Média dos valores de número de pites e taxa de crescimento pites obtidas nas CAs.

[Cl ⁻]/ %(m/m)	T/ (°C)	Média de Número de pites/ cm ⁻²	Média da Taxa de Crescimento/ μm ² s ⁻¹ - Pite 1	Média da Taxa de Crescimento/ μm ² s ⁻¹ - Pite 2	Média da Taxa de Crescimento/ μm ² s ⁻¹ - Pite 3
2,25	40	48	2,186 ± 0,015	1,546 ± 0,013	1,347 ± 0,018
3	18,5	21	1,535 ± 0,008	1,037 ± 0,008	1,077 ± 0,005
3	40	48	1,974 ± 0,010	10,144 ± 0,124 3,176 ± 0,021 0,479 ± 0,026	40,553 ± 1,308 1,020 ± 0,049
3	62,5	21	0,121 ± 0,002	0,299 ± 0,005	3,952 ± 0,054
3,75	40	53	2,569 ± 0,011	2,059 ± 0,016	0,960 ± 0,016

Em uma análise realizada com uma amostra sem tratamento térmico a uma temperatura de 40 °C e concentração de 3,0 % m/m de Cl⁻ ficam evidenciadas as diferentes taxas de crescimento entre os pites. A FIGURA 4.41, mostra um frame da filmagem antes da realização da CA

(0s), um frame após a CA (200 s) e esta mesma imagem após o tratamento de *threshold* no programa *Image-J*.

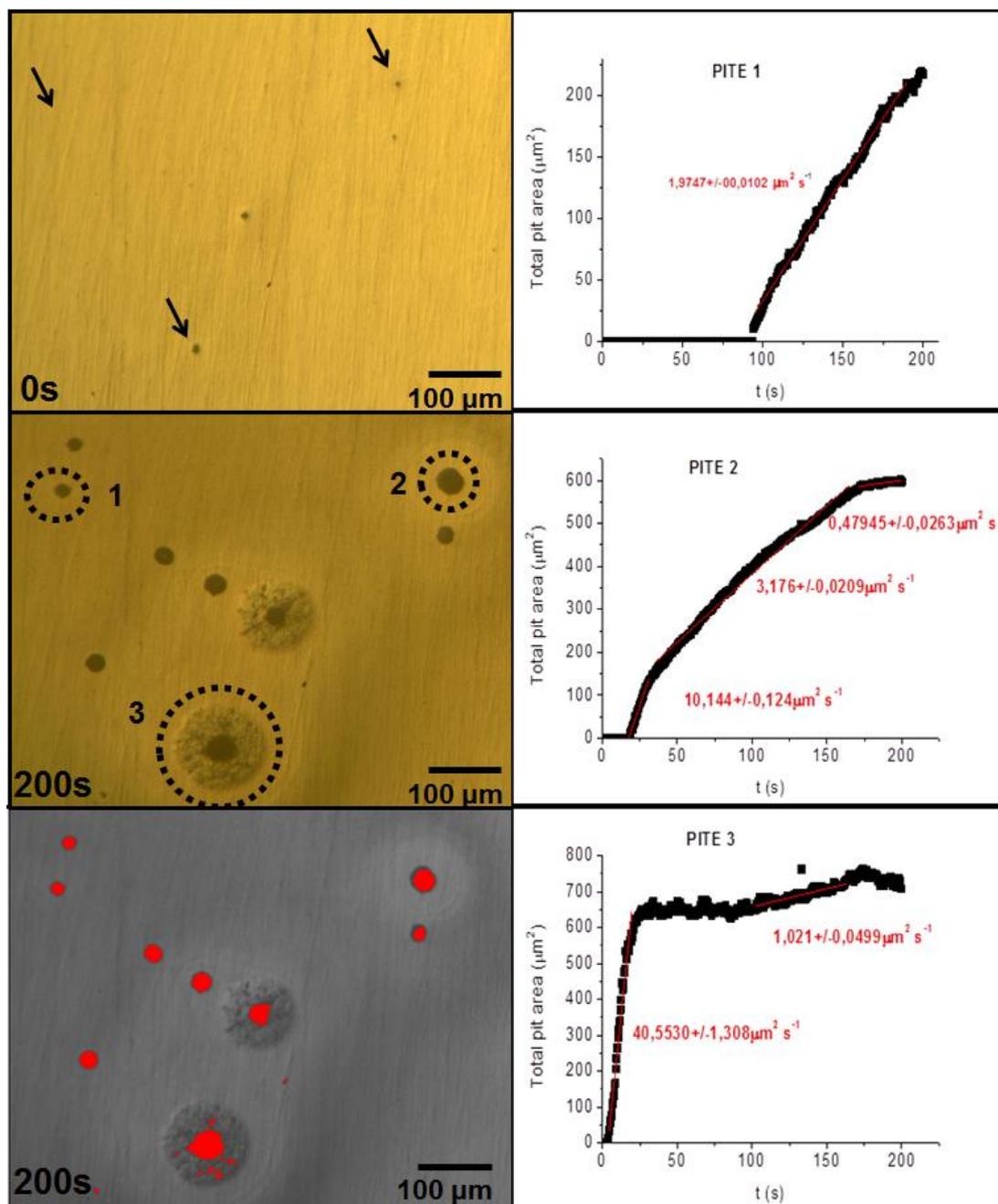


FIGURA 4.41 - Diferenças entre as taxas de crescimento de pites distintos de um mesmo eletrodo. Microscopia óptica durante o CA, em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , e de $3,0 \%$ m/m de Cl^- a 40°C .

O primeiro pite localizado no canto superior esquerdo teve seu crescimento após 92 s do início da medida e manteve seu crescimento linear até o final da medida. A área correspondente a este pite no final de 200 s foi de $221,548 \mu\text{m}^2$ e a uma taxa de crescimento foi de $1,974 \pm 0,010 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. O segundo pite localizado no canto superior direito, originou a partir de uma inclusão. Este iniciou-se aos 17 s de CA e teve uma área final de $594,934 \mu\text{m}^2$. Entretanto, este pite teve 3 taxas distintas de crescimento durante os 200 s da cronoamperometria. As taxas de crescimento foram $10,144 \pm 0,124 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $3,176 \pm 0,021 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e $0,479 \pm 0,026 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, o que pode indicar uma passivação parcial do pite diminuindo a velocidade de crescimento ao longo do tempo. Para este pite houve a formação de um halo catódico durante a medida de CA. O terceiro pite localizado no canto inferior, originou-se a partir de uma outra inclusão. Este pite teve uma taxa de crescimento abrupta logo no início da CA, a qual foi de $40,553 \pm 1,308 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, e após 31 s a área do pite permaneceu praticamente constante, o que pode indicar uma passivação parcial do pite. Após 122 s de polarização o pite volta a crescer a uma taxa menor de $1,021 \pm 0,049 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, o que indica uma dissolução da camada protetora. Porém, o pite torna a se passivar após 170 s. Para este terceiro pite também houve a formação de um halo catódico durante a medida de CA.

Capitulo 5

Conclusões

5- CONCLUSÕES

Pelos resultados analisados pode se concluir neste trabalho que as amostras de aço API 5L_X65 fornecidas pela TRANSPETRO apresentam uma composição nominal esperada par este tipo de aço com inclusões de manganês da ordem de 124 ± 26 inclusões/cm².

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo apresenta uma queda inicial característica da formação de pites. Foi observado que este parâmetro tem pouca dependência com a concentração de cloreto ou variação de temperatura. As imagens obtidas durante estas medidas indicaram que houve formação de pites com presença de um halo catódico quando se utilizou altas concentrações de cloreto.

As curvas de polarização mostraram que há formação de filme de passivação e corrosão por pites. A corrente de corrosão aumenta com a concentração de cloretos.

O planejamento experimental utilizado permitiu avaliar a influencia da concentração de cloreto e a temperatura no processo de corrosão das amostras de aço API 5L_X65 em meio de bicarbonato de sódio. Neste estudo quando se utilizou como resposta os dados de E_{ca} não se pode ter uma conclusão dos efeitos dos parâmetros estudados. As medidas de cronoamperometria também não permitiram uma análise do efeito cruzado da concentração de cloretos e de temperatura no processo de corrosão. Entretanto, a análise da imagem *in situ* por microscopia óptica permitiu avaliar o número e velocidade de crescimento dos pite para algumas das condições estudadas e inferir que o efeito mais significativo é da concentração de cloreto e não da temperatura. O aumento da

concentração de cloreto e da temperatura favorece a corrosão por pite e a formação de filme de carbonato de ferro, mas este filme não é passivante.

O tratamento térmico usado neste trabalho favorece o processo de corrosão e não seria recomendado para este tipo de aço.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que na corrosão ocorre a formação de um filme sobre toda a superfície e pites nas inclusões, indicando que a corrosão se dá de duas formas, generalizada e localizada. Finalmente pode-se concluir que o aço API 5L_X65 só apresenta um processo de corrosão mais acentuado em condições drásticas, alta temperatura e alta concentração de cloreto e ainda que este processo só pode ser observado por polarização em lato potenciais anódicos. Dessa forma, este tipo de aço é bastante indicado para o uso em oleodutos.

Referências

REFERÊNCIAS

- [1] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. “Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis,” ANP, 250, 2012.
- [2] MATTAR, S. & HATCH, L. F. Chemistry of Petrochemical Processes, 2a ed., Houston, Gulf Publishing Company, EUA, 2000. p. 19.
- [3] ZIMER, A. M.; RIOS, E. C.; MASCARO, L. H. & PEREIRA, E. C. “Temporal series micrographs coupled with polarization curves to study pit formation under anodic polarization”. Electrochem. Commun., **13** (12): 1484–1487, 2011.
- [4] WRIGH, J.M., COLLING A.; & BEARMAN G. Seawater: its Composition, Properties and Behaviour, 2 ed. Oxford UK, 1995
- [5] ZIMER, A. M.; RIOS; MENDES, P. D. C. D.; GONÇALVES, W. N.; BRUNO, O. M.; PEREIRA, E. C. & MASCARO, L. H. “Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H₂S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques”. Corros. Sci., **53** (10): 3193–3201, 2011.
- [6] SHREIR, L. L. Corrosion Control. Vol 2. New York. Wiley-Interscience, 1978. p. 17-22.
- [7] GRUNDMEIER, G. "Corrosion properties of chemically modified metal surfaces". Electrochim. Acta, **43** (1-2): 165–174, 1998.
- [8] ALIZADEH, M. & BORDBAR, S. “The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution”. Corros. Sci. **70**: 170–179, 2013.

- [9] FRAGIEL, A.; SCHOUWENAARF, R.; GUARDIÁN, R. & PÉREZ, R. “Microstructural characteristics of different commercially available API 5L X65 steels”. *J. New Mat. Electrochem*, **119**: 115–119, 2005.
- [10] LEE, W. B.; HONG, S. G.; PARK, C. G. ; KIM, K. H. & PARK, S. H. “Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb”. *Scripta Mater.*, **43**: 319–324, 2000.
- [11] POTHS, R. M. ; HIGGINSON, R. L. & PALMIERE, E. J. “Complex precipitation behaviour in a microalloyed plate steel”. *Scripta Mater.*, **44**: 147–151, 2001.
- [12] GENTIL, V. *Corrosão*. 6a ed., Rio de Janeiro, LTC, 1987. p. 1-5.
- [13] GRUNDMEIER, G. “Corrosion properties of chemically modified metal surfaces”. *Electrochim. Acta*, **43**(12): 165–174, 1998.
- [14] ROBERGE, P.R. *Handbook of Corrosion Engineering* 1a ed. New York, McGraw-Hill, 1989. p. 1-5.
- [15] SHREIR, L. L. ; JARMAN, R. A. & BURSTEIN G. T. *Corrosion: Corrosion Control*, 3a ed. New York , Butterworth-Heinemann, 1994. p. 11.
- [16] RESTREPO, C. E. ; SIMONOFF, J. S. & ZIMMERMAN, D. R. “Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure”. *Int. J. Crit. Infrastruct. Prot.*, **2**: 38–50, 2009.
- [17] CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 6a ed., São Paulo, ABM, 1988, p. 576.
- [18] CEGLIAS, R. B. *Análise de Tensão Residual em Tubo de Aço API 5L_X70*. Rio de Janeiro - IME, 2012. Dissertação de mestrado, 110p.

- [19] CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 5a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002, p. 488.
- [20] NESIC, S. “Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review”. *Corros. Sci.*, **49** (12): 4308–4338, 2007.
- [21] REFAIT, P.; ABDELMOULA, M.; GÉNIN J. R. & SABOT, R. “Green rusts in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel”. *C. R. Geoscience*, **338**: 476–487, 2006.
- [22] ZHANG, G. A. & CHENG, Y. F. “Corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid”. *Corros. Sci.*, **51**: 1589–1595, 2009.
- [23] RUZIC, V. ; VEIDT, M. & NESIC, S. “Protective iron carbonate films - Part 2: Chemical removal by dissolution in single-phase aqueous flow”. *Corrosion*, **62**: 598–611, 2006.
- [24] GEORGE, K. S. & NESIC, S. “Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid — Part 1: Basic mechanisms”. *Corros. Sci.*, **63**: 178–186, 2007.
- [25] JARRAH, A.; BIGERELLE, M.; GUILLEMOT, G.; NAJJAR, D.; IOST, A. & NIANGA, J.M. “A generic statistical methodology to predict the maximum pit depth of a localized corrosion process” *Corros. Sci.*, **53**(8): 2453–2467, 2011.
- [26] FRANKEL, G. S. “Pitting corrosion of metals”. *J. Electrochem. Soc.*, **145** (6): 2186, 1998.
- [27] MARCUS, P. ; MAURICE, V. & STREHBLow, H. “Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure”. *Corros. Sci.*, **50** (9): 2698–2704, 2008.

- [28] NESIC, S. "Effects of multiphase flow on internal CO₂ corrosion of mild steel pipelines". *Energy Fuels*, **26**: 4098–4111, 2012.
- [29] POURBAIX, M. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution" 2a ed. Houston, EUA, 1974. p. 55.
- [30] REFFASS, M.; SABOT, R.; JEANNIN, M.; BERZIOU, C. & REFAIT, P. "Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO₃+NaCl electrolytes". *Electrochim. Acta*, **54**(18): 4389–4396, 2009.
- [31] FAYEZ, F.; MAHDI, E. & ALFANTAZI, A. "Electrochemical evaluation of the corrosion behaviour of API-X100 pipeline steel in aerated bicarbonate solutions". *Corros. Sci.*, **58**: 181–191, 2012.
- [32] AZOULAY, I.; RÉMAZEILLES, C. & REFAIT, P. "Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media". *Corros. Sci.*, **58**: 229–236, 2012.
- [33] REFFASS, M.; SABOT, R.; SAVALL, C. ; JEANNIN, M. ; CREUS, J. & REFAIT, P. "Localised corrosion of carbon steel in NaHCO₃/NaCl electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds". *Corros. Sci.*, **48**(3): 709–726, 2006.
- [34] DRISSI, S. H.; REFAIT, P. H.; ABDELMOULA M. & GÉNIN, J. M. R. "The preparation and thermodynamic properties of Fe(II) e Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media" *Corros. Sci.*, **32**: 2025–2041, 1995.
- [35] PEREZ, N. *Electrochemistry of Corrosion*. Boston, Kluwer Academic Publishers, 1968, p. 56.

- [36] OLIVEIRA, A. F.; SILVA, A. F. S.; TENAN, M. A. & OLIVO, S. L. “Titger - uma planilha eletrônica para simulação de titulação de mistura de compostos polipróticos”. *Quim. Nov.*, **30**(1): 224–228, 2007.
- [37] PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L. D. & NAGATA, N. “Por que otimização multivariada?”. *Rev. Eng. Sanitária e Ambient.*, **10**: 106–110, 2005.
- [38] BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; JUNIOR, A. A. S.; SIMON, N. M. & PAVAN, F. A. “Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions of Cu (II) biosorption using pecan nutshells as biosorbent”. *Quim. Nova*, **30**: 548–553, 2007.
- [39] NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2a ed. UNICAMP, Campinas, 1996. p. 2.
- [40] CORDEIRO, N. C. F. ; MENDONÇA, S. M. M. A. & ELIZABETE, J. “Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases”. *Quim. Nova*, **25**: 327–329, 2002.
- [41] CHOIA, K. Y. & KIM, S. S. “Morphological analysis and classification of types of surface corrosion damage by digital image processing”. *Corros. Sci.*, **47**: 1 – 15, 2004.
- [42] LAROCHE, S. & FORGET, C. “Grain sizing of anodized aluminum by color image analysis” *Mater. Charact.* **36** (4-5): 203–211, 1996.
- [43] LEWIS, A. C.; BINGERT, J. F.; ROWENHORST, D. J.; GUPTA, A. ; GELTMACHER, A. B. & SPANOS, G. “Two- and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel”. *Mater. Sci. Eng. A*, **418** (1-2): 11–18, 2006.

- [44] PEREIRA F. M. V. & BUENO, M. I. M. S. “Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints”. *Anal. Chim. Acta*, **588** (2): 184–91, 2007.
- [45] CASTLEMAN, K. “Mechanical significance of obliquely striated architecture in nematode muscle”. *Biol. Bull.*, **194**: 1–6, 1996.
- [46] ALSHAMASIN, M.; AL-KASASBEH, R.; KHRAIWISH, A.; SKOPIN, D. E. & AMMAN, P. O. B. “Acceleration of image processing using new color model”. *Am. J. Applied Sci.*, **6** (5): 1015–1020, 2009.
- [47] FILHO, O. M. & NETO H. V. *Processamento Digital de Imagens*. Rio de Janeiro, Brasport, 1999. p.3.
- [48] KAPSALAS, P.; ZERVAKIS, M. & MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. “Evaluation of image segmentation approaches for non-destructive detection and quantification of corrosion damage on stonework”. *Corros. Sci.*, **49** (12): 4415–4442, 2007.
- [49] VELOZ, M. A. & GONZA, I. “Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S”. **48**: 135–144, 2002.
- [50] RIOS, E. C.; ZIMER, A. M.; PEREIRA, E. C. & MASCARO, L. H. “Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy”. *Electrochim. Acta*, **124**: 211–217, 2014.
- [51] RYBALKA, K. V.; BEKETAEVA, L. A.; SHALDAEV, V. S.; KASPAROVA, L. V. & DAVYDOV, D. “Development of pitting corrosion on 20Kh13 steel”. *Russ. J. Electrochem.*, **45** (11): 1217–1225, 2009.

- [52] HEUSLER, K. E. & KORROSION, A. “Statistical investigations of the pitting of passive iron”. *Electrochim. Acta*, **35**: 1809–1814, 1990.
- [53] FREITAS, R. G. ; OLIVEIRA, R. T. S. ; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. “Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method” *Mater. Lett.*, **60** (16): 1906–1910, 2006.
- [54] PECHINI, M. Patente N. 3.330.697 EUA, 1967.
- [55] FASANO, C. A. T. V. *A Prática Metalográfica*. São Paulo, Hemus, 1980. p 42.
- [56] KAUCZOR, E. *Processos de Trabalho na Metalografia*. São Paulo, Editora Polígono, 1972. p. 15.
- [57] NORMAS: “ASTM E1382. Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis” 1997.
- [58] FOFANO. S. *Avaliação de Técnicas Eletroquímicas no Monitoramento de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial*. Curitiba, Pós-graduação em Engenharia - UFPR, 2000. Dissertação de mestrado, 259p.
- [59] NORMAS: “ASTM G-59: Practice conducting potentiodynamic polarization resistance measurements” 1997.
- [60] LE PERA, F. S. “Improved etching technique to emphasize mertensite and bainite in high- strength dual-phase steel”. *J. Met.*, **32**: 38–39, 1980.
- [61] VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; HEINTZ, O. & OLTRA, R. “The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels”. *Electrochim. Acta*, **52** (15): 4994–5001, 2007.

- [62] ORGAN, L.; TIWARY, Y.; SCULLY, J. R.; MIKHAILOV, S. & JHUDSON, L. “Interactions among metastable pits on heterogeneous electrodes” *Electrochim. Acta*, **52**(24): 6784–6792, 2007.
- [63] DAVYDOV, A. D. “Analysis of pitting corrosion rate” *Russ. J. Electrochem.*, **44** (7): 835–839, 2008.
- [64] CHENG, Y.; WILMOTT, M. & LUO, J. “Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements”. *Corros. Sci.*, **1**: 1245–1256, 1999.
- [65] CHENG, Y.; WILMOTT, M. & LUO, J. “The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise”. *Appl. Surf. Sci.*, **152**: 161–168, 1999.
- [66] PUNCKT, C., BÖLSCHER, M.; ROTERMUND, H. H.; MIKHAILOV, A. S.; ORGAN, L.; BUDIANSKY, N.; SCULLY, J. R. & HUDSON, J. L. “Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon”. *Science*, **305**, 1133, 2004.