

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS

Leandro Antonio de Oliveira

DESENVOLVIMENTO DE FILMES ANÓDICOS SOBRE O AÇO API 5L X80 E  
CARACTERIZAÇÃO DE SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E  
MORFOLÓGICO

Santo André – SP

2016



Leandro Antonio de Oliveira

DESENVOLVIMENTO DE FILMES ANÓDICOS SOBRE O AÇO API 5L X80 E  
CARACTERIZAÇÃO DE SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E  
MORFOLÓGICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de Pesquisa: Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Santo André – SP

2016

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

De Oliveira, Leandro Antonio

Desenvolvimento de filmes anódicos sobre o aço API 5L X80 e  
caracterização de seu comportamento eletroquímico e morfológico /  
Leandro Antonio De Oliveira. — 2016.

128 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de  
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo  
André, 2016.

1. corrosão. 2. filmes anódicos. 3. eletroquímica. 4. MEV. 5.  
Raman. I. Altobelli Antunes, Renato. II. Programa de Pós-Graduação  
em Nanociências e Materiais Avançados, 2016. III. Título.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**Santo André, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 20\_\_\_\_.**

**Assinatura do autor: \_\_\_\_\_**

**Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_**



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Fundação Universidade Federal do ABC**  
**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**  
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017  
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

#### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leandro Antonio de Oliveira, realizada em 7 de março de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) **Renato Altobelli Antunes** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Carlos Triveño Rios** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Idalina Vieira Aoki** (USP) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Marcio Gustavo Di Vernieri Cuppari** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Marina Fuser Pillis** (IPEN) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e meus irmãos, por sempre oferecerem infraestrutura física e psicológica para a minha formação, e por me ajudarem a me tornar a pessoa que desejo ser. Vocês são meus exemplos e minha fortaleza!

Ao meu orientador e amigo, Professor Dr. Renato Altobelli Antunes, pelo ensinamento, convivência, estímulo, paciência e parceria durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Isaac Jamil Sayeg, do laboratório de Geociências da USP e ao licenciado em Química do IPEN/CNEN-SP Olandir Vercino Correa, pela obtenção das imagens de MEV, muito obrigado!

Ao Msc. Afonso Chimanski, pela amizade e ajuda principalmente com o microscópio confocal de varredura a laser.

Ao Msc. Huang Han Pang e ao prof. Dr. Herculano da Silva Martinho pela ajuda com as análises de espectroscopia Raman.

Aos técnicos dos laboratórios da UFABC, Wilson, Guilherme, Osmando, Rogério, Marília, Arnaldo, Rafael e Edcarlos muito obrigado pelo apoio e paciência.

Aos meus amigos sem os quais tudo isso ficaria muito sem graça, sou muito grato pelos diversos momentos de aprendizado, incentivo, risos e apoio durante essa etapa.

Ao Santos Futebol Clube, por ser mais um dos motivos do meu riso, lágrimas e emoção.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

*“Coragem, coragem, se o que você quer  
é aquilo que pensa e faz...  
Coragem, coragem, eu sei que você pode  
mais!”.*

*Raul Seixas – Por quem os sinos dobram  
(1979).*



## Resumo

O fenômeno da corrosão é uma das maiores ameaças à integridade dos aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) utilizados para transporte de petróleo e gás. No presente trabalho, investigou-se a estabilidade de filmes anódicos formados sobre o aço API 5L X80 em eletrólitos utilizados para testes de inibidores de corrosão, variando o pH da solução, o potencial de formação na técnica de voltametria cíclica, e a formação espontânea dos filmes por ensaios de imersão. Explorando outro objetivo, foram produzidos filmes anódicos por polarização potencioestática com o intuito de formar uma camada de proteção contra a corrosão do aço API 5L X80. Estes experimentos foram conduzidos em solução de metassilicato de sódio. Neste caso o tempo de exposição da amostra a um potencial fixo de formação foi variado e, como forma de estabelecer um comparativo, foram formados filmes espontaneamente sobre o eletrodo por ensaios de imersão. A caracterização do comportamento eletroquímico foi investigada usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. As propriedades eletrônicas dos filmes anódicos foram analisadas pela abordagem de Mott-Schottky. A morfologia dos produtos de corrosão foi observada com auxílio de microscopia confocal a laser e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição das camadas de óxido foi identificada com auxílio de espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que os filmes formados em solução alcalina foram mais resistentes à dissolução, menos defeituosos e mais estáveis do que aqueles formados em solução ácida. O produto de corrosão formado por voltametria cíclica tanto em eletrólito de caráter ácido quanto em eletrólito de caráter básico foi identificado como sendo hematita, enquanto a composição do produto de corrosão formado por imersão em eletrólito de caráter básico indicou uma diversidade de compostos, especialmente quando o tempo de imersão foi maior, sendo possível identificar outros compostos além de hematita. A caracterização do comportamento eletroquímico dos filmes obtidos em solução de metassilicato de sódio mostrou que tanto a polarização potencioestática quanto a produção espontânea dos filmes (ensaio de imersão) apresentaram poucos defeitos, alta estabilidade superficial e um aumento significativo da resistência à corrosão. A respeito da sua composição química, os filmes formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio apresentaram compostos à base de óxidos e oxihidróxidos de ferro, embora a análise de EDS sugerisse a presença de silício na composição dos filmes. Por sua vez, a composição dos filmes formados por imersão, em especial o espectro do filme imerso pelo maior período de tempo, não foi possível de ser identificada com precisão por espectroscopia Raman.

**Palavras-chave:** Corrosão; filmes anódicos; eletroquímica; microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia Raman.

## **Abstract**

Corrosion is a major threat to the integrity of high strength low alloy (HSLA) steels used as pipelines for oil and gas transportation. In this study, we investigated the stability of the formed anodic films on API 5L X80 steel in electrolytes used for testing corrosion inhibitors, varying the pH of the solution, the formation potential in cyclic voltammetry technique and the spontaneous formation of films by immersion tests. Exploring another objective, anodic films were produced by potentiostatic polarization in order to form a protective layer against corrosion of the API 5L X80 steel. These experiments were conducted in a sodium metasilicate solution. In this case, the exposure time of the sample at a fixed formation potential was varied and, in order to establish a comparison, films were formed spontaneously on the electrode by immersion tests. The characterization of the electrochemical behavior was carried out using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization. The electronic properties of anodic films were assessed by the Mott-Schottky approach. The morphology of corrosion products was observed with the aid of confocal laser scanning microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The composition of the oxide layers was identified with the aid of Raman spectroscopy. The results showed that the films formed in alkaline solutions were more resistant to dissolution, less defective and more stable than those formed in acidic solution. The corrosion product formed by cyclic voltammetry in both the acidic and alkaline solutions was identified as hematite, while the corrosion product composition formed by immersion in the alkaline solution indicated a diversity of compounds. Especially when the immersion time was longer, it was possible to identify other compounds in addition to hematite. The characterization of the electrochemical behavior of the films obtained in the sodium metasilicate solution showed that both the potentiostatic polarization and the spontaneous production of films (immersion test) produced layers with few defects, high surface stability and significantly increased corrosion resistance. Regarding its chemical composition, the films formed by chronoamperometry in sodium metasilicate solution presented iron oxides and oxyhydroxides, although EDS analysis suggested the presence of silicon in the composition of the films. In turn, the composition of the films formed upon immersion, in particular the spectrum of the film immersed for the longest time, could not be reliably determined using Raman spectroscopy.

**Keywords:** Corrosion; anodic films; electrochemistry, scanning electron microscopy; Raman spectroscopy.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Aços .....	22
3.1.1. Aços microligados .....	22
3.1.2. Microestrutura.....	24
3.1.3. Elementos de liga .....	25
3.1.4. Produção nacional .....	32
3.2. Corrosão.....	33
3.2.1. Formas de corrosão .....	33
3.2.2. Pré-sal e a corrosão .....	34
3.2.3. Corrosão sob tensão.....	35
3.3. A passividade .....	40
3.3.1. O crescimento e quebra de filmes passivos.....	41
3.3.2. Classificação e características de filmes passivos.....	42
3.3.3. Filmes passivos em aços ARBL.....	44
4. METODOLOGIA.....	48
4.1. Eletrodo.....	48
4.2. Preparação de amostras.....	48
4.3. Produção de filmes anódicos sobre o aço API 5L X80 em soluções agressivas, tipicamente encontradas pelos aços da série API em operação .....	48
4.3.1. Voltametria Cíclica.....	49
4.3.2. Ensaio de imersão .....	50
4.4. Produção de filmes anódicos sobre o aço API 5L X80 em solução de metassilicato de sódio.....	50
4.4.1. Cronoamperometria .....	51
4.4.2. Ensaio de imersão .....	51
4.5. Comportamento de corrosão .....	51
4.5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	51
4.5.2. Polarização potenciodinâmica.....	55
4.6. Morfologia dos filmes.....	56
4.7. Propriedades eletrônicas dos filmes.....	56
4.7.1. Abordagem de Mott-Schottky .....	56

4.8. Composição dos filmes .....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
5.1. Filmes anódicos formados em soluções agressivas sobre o aço API 5L X80.....	60
5.1.1. Medidas de EIE e morfologia dos filmes .....	66
5.1.2. Polarização Potenciodinâmica .....	80
5.1.3. Abordagem de Mott-Schottky .....	85
5.1.4. Composição dos produtos de corrosão .....	91
5.2. Filmes anódicos formados sobre o aço API 5L X80 em solução de metassilicato de sódio.....	95
5.2.1. Medidas de EIE e morfologia dos filmes .....	95
5.2.2. Polarização potenciodinâmica.....	104
5.2.3. Abordagem de Mott-Schottky .....	108
5.2.4. Composição dos filmes .....	111
6. CONCLUSÕES .....	118
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	122

## Lista de Figuras

Figura 1 – Influência do teor de carbono na temperatura de transição dúctil-frágil de aços ARBL (Ballesteros, 2009). ....	26
Figura 2 – Relação entre teor de manganês e carbono na resistência ao trincamento por hidrogênio (Ballesteros, 2009). ....	27
Figura 3 – Controle do formato de inclusões de enxofre como função da formação de óxidos-sulfetos de cálcio (Ballesteros, 2009). ....	29
Figura 4 – Influência dos teores de microligantes na taxa de absorção de hidrogênio. .	31
Figura 5 – Classificação das formas de corrosão. ....	34
Figura 6 – Fatores e condições para ocorrência de corrosão sob tensão. ....	36
Figura 7 – Pequenas trincas de corrosão sob tensão em uma tubulação. Adaptado [6].	37
Figura 8 – a) interface eletrodo-eletrólito; b) interface eletrodo-eletrólito modelada por circuitos elétricos equivalentes; $R_s$ : resistência da solução; $R_p$ : resistência de polarização; $C$ : capacitância da dupla camada elétrica; $W$ : elemento de Warburg. Adaptado de Park e Yoo (2003). ....	52
Figura 9 – Representação do diagrama de Nyquist. Adaptado de Park e Yoo (2003). ....	53
Figura 10 – Representação do diagrama de Bode: a) módulo de $Z$ e b) ângulo de fase. Adaptado de Park e Yoo (2003). ....	54
Figura 11 – Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica. Adaptado de MacCafferty (2010) ....	55
Figura 12 – Comparação entre voltamogramas dos filmes formados em solução ácida sob os seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,50V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V. ....	61
Figura 13 – Micrografias obtidas no microscópio confocal com aumento de 50x da amostra sem filme e amostras com filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida sob os seguintes potenciais: a) Sem filme; b) 0,25V; c) 0,50V; d) 1,0V; e) 1,5V; f) 2,0V. ....	62
Figura 14 – Comparação entre voltamogramas dos filmes anódicos formados em solução alcalina sob os seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,50V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V. ....	64
Figura 15 – Micrografias obtidas no microscópio confocal com aumento de 50x dos filmes anódicos formados em solução alcalina sob os seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,50V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V. ....	65
Figura 16 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. ....	67
Figura 17 – Diagrama de Bode (módulo de $Z$ ) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. ....	68
Figura 18 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. ....	69
Figura 19 – Diagrama Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. ....	70

Figura 20 – Diagrama de Bode (módulo de Z) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. ....	71
Figura 21 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. ...	72
Figura 22 – Diagrama Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina em diferentes períodos de tempo. ....	73
Figura 23 – Diagrama de Bode (módulo de Z) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina em diferentes períodos de tempo. ....	74
Figura 24 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina em diferentes períodos de tempo. ....	75
Figura 25 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por voltametria cíclica em solução ácida com aplicação dos seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,5V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V. ....	77
Figura 26 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por voltametria cíclica em solução alcalina com aplicação dos seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,5V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V. ....	79
Figura 27 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por imersão em solução alcalina pelos seguintes períodos: a) 10 dias; e b) 20 dias.....	80
Figura 28 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. ....	81
Figura 29 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. ....	82
Figura 30 - Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina por diferentes períodos.....	84
Figura 31 – Diagrama de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução ácida. ....	86
Figura 32 – Diagrama de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução alcalina. ....	88
Figura 33 – Diagrama de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por imersão em solução alcalina por diferentes períodos. ....	90
Figura 34 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por voltametria cíclica em solução ácida. ....	91
Figura 35 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por voltametria cíclica em solução alcalina. ....	93
Figura 36 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por imersão em solução alcalina. ....	94
Figura 37 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V por diferentes períodos de tempo.....	96

Figura 38 – Diagrama de Bode (módulo de Z) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V em diferentes períodos de tempo. ....	97
Figura 39 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V em diferentes períodos de tempo.....	98
Figura 40 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução de metassilicato. ....	99
Figura 41 – Diagrama de Bode (módulo de Z) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V em diferentes períodos de tempo.....	100
Figura 42 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução de metassilicato. ....	101
Figura 43 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por cronoamperometria sob potencial de 1,5 V pelos seguintes períodos: a) 30 minutos; b) 60 minutos. ....	102
Figura 44 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por imersão pelos seguintes períodos: a) 10 dias e b) 20 dias. ....	103
Figura 45 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 imerso por 10 dias em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra. ....	103
Figura 46 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 imerso por 20 dias em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra. ....	104
Figura 47 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio sob o potencial de 1,5 V por diferentes períodos. ....	105
Figura 48 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes por imersão em solução de metassilicato de sódio.....	107
Figura 49 – Gráficos de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por cronoamperometria sob potencial de 1,5 V em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos.....	109
Figura 50 – Diagramas de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por imersão em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos. ....	110
Figura 51 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio.....	112
Figura 52 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 após ensaio de cronoampetrometria por 30 min a 1,5 V em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra. ....	114
Figura 53 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 após ensaio de cronoampetrometria por 60 min a 1,5 V em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região	



mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra. ....	115
Figura 54 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por imersão em solução de metassilicato de sódio. ....	116

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação API 5L dos aços para dutos (API, 2004). .....	23
Tabela 2 – Composição química do aço API 5L X80.....	48
Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução ácida. ....	82
Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução alcalina. ....	83
Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução alcalina por diferentes períodos.....	85
Tabela 6 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais e em solução ácida. ....	88
Tabela 7 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais e em solução alcalina. ....	89
Tabela 8 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução alcalina.....	91
Tabela 9 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida .....	91
Tabela 10 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina. ....	93
Tabela 11 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por imersão em solução alcalina.....	94
Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos. ....	106
Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos. ....	107
Tabela 14 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por cronoamperometria e por imersão em solução de metassilicato de sódio.....	109
Tabela 15 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato de sódio.....	111
Tabela 16 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio.....	112
Tabela 17 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por imersão em solução de metassilicato de sódio.....	116

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de aços de alto desempenho aplicados em tubulações tem sido amplamente investigado devido à crescente exploração e produção de petróleo e gás por indústrias petrolíferas. Fomentado por recentes descobertas, como novos campos de petróleo no pré-sal na bacia de Santos-SP, e por problemas que ainda perseveram, como por exemplo, a corrosão, o setor enfrenta vários desafios.

A transmissão de fluidos é realizada por extensos caminhos, tanto “on shore” quanto “off shore”, regiões que geralmente são de difícil acesso e cuja ação de intempéries é variável ao longo de sua extensão e do tempo. Dessa forma, exige-se um profundo conhecimento do comportamento destes aços, desde a fase de projeto dos dutos até sua montagem e operação, possibilitando garantia de integridade durante seu uso. Estes materiais devem ter características específicas devido à elevada quantidade de variáveis que influenciam seu desempenho, como a pressão e temperatura de operação, além das características do fluido e do ambiente, bem como do diâmetro do tubo e outras.

Existe a tendência de utilização de tubos com menor espessura e que operem sob alta pressão, promovendo um aumento na produtividade e na competitividade. Além das elevadas pressões impostas em condições de serviço, estas linhas de dutos podem estar sujeitas à corrosão sob tensão, fragilização pelo hidrogênio, concentrações de impurezas e outras, provocando diminuição de sua vida útil (Xue, et al. 2010; Liu et al. 2009).

O material que tem apresentado melhor desempenho frente a esses tantos desafios são os aços microligados ou de alta resistência e baixa liga (ARBL) que obedecem às normas API (American Petroleum Institute) (Carneiro et al. 2002). Esses aços, que estão em desenvolvimento contínuo, apresentam propriedades vantajosas para essas aplicações, por exemplo: resistência mecânica, ductilidade, resistência à corrosão e soldabilidade (Forero et al. 2012). O aço tipo ARBL classificado como API 5L X80, objeto do presente estudo, é constantemente empregado como gasoduto e oleoduto.

Em fase de operação, produtos de corrosão podem se formar na superfície desses aços; essa camada de composição variável (principalmente óxido/sulfeto) adere-se ao duto, é geralmente porosa, e afeta a vida útil desses materiais. Portanto, considerações ainda devem ser feitas em relação à estabilidade e mecanismo de atuação dos produtos de corrosão. Existem diversas variáveis envolvendo a formação desses filmes, as principais são: pH do ambiente de serviço, tempo de exposição ao meio e temperatura de serviço (Hernandez et al. 2010; Sridhar et al. 2001). O projeto aqui desenvolvido se

insere neste contexto, investigando o efeito de filmes de óxido formados por duas rotas distintas: a primeira rota experimental foi centrada no desenvolvimento de filmes anódicos formados em ambientes típicos de utilização dos aços da série API. A compreensão do mecanismo de atuação destes filmes sobre o processo de corrosão destes materiais é importante para viabilizar o desenvolvimento de novas classes de aços menos susceptíveis à corrosão. Neste sentido, os filmes foram formados em dois tipos de eletrólito, um de caráter ácido e outro de caráter básico, sendo que ambos são baseados em ambientes típicos de uso dos aços da série API. A formação dos filmes foi acelerada por meio de ensaios eletroquímicos e também foi feita por imersão a fim de comparar o comportamento obtido em cada caso. A segunda rota experimental foi baseada na formação de um filme superficial capaz de promover o aumento da resistência à corrosão do aço API 5L X80, ou seja, em um ambiente que não é tipicamente encontrado por estes materiais em sua utilização. O intuito foi investigar a possibilidade de utilizar este método como uma técnica de aumento da resistência à corrosão dos aços da série API. Este filme foi formado em solução de metassilicato de sódio, tendo como intuito investigar o efeito deste componente sobre o comportamento de corrosão do aço.

## 2. OBJETIVOS

Com base no contexto descrito na seção anterior, esta dissertação teve dois objetivos distintos, sendo eles:

1. Investigar a estabilidade frente à corrosão de filmes de óxido formados pela técnica de voltametria cíclica e por tempo imersão sobre o aço API 5L X80 em eletrólitos considerados agressivos, tipicamente encontrados por aços desta classe em seu ambiente de operação, sendo um eletrólito de caráter ácido e um de caráter básico. Além disso, estudar a influência do tempo de imersão, do tipo de eletrólito, e do potencial de formação sobre o comportamento de corrosão do material. Caracterizar a morfologia, composição e as propriedades semicondutoras dos filmes anódicos formados usando a abordagem de Mott-Schottky;
2. Produzir filmes anódicos utilizando a técnica de cronoamperometria e por ensaios de imersão sobre o aço API 5L X80 usando metassilicato de sódio, investigando a possibilidade de seu uso como um método de proteção contra a corrosão deste material. Estudar a influência do tempo de imersão e do tempo de exposição do eletrodo sob o potencial fixo de formação no comportamento de corrosão do material. Caracterizar a morfologia, composição e as propriedades semicondutoras dos filmes anódicos usando a abordagem de Mott-Schottky.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Aços**

Aços podem ser definidos como ligas de ferro-carbono que contém desde 0,008%p até aproximadamente 2,11%p de carbono, e outros elementos resultantes do processo ou sendo estes intencionalmente adicionados a fim de obter propriedades finais desejadas (Chiaverini, 1990).

##### **3.1.1. Aços *microligados***

###### **3.1.1.1. Definição**

Aços microligados são caracterizados por possuírem pequenas adições de elementos de liga (geralmente inferiores a 0,1%), tais como: alumínio, vanádio, titânio ou nióbio, podem conter ainda cobre, molibidênio, e níquel ou cromo (Chiaverini, 1990). Por meio dessas pequenas adições de elementos de liga, se obtém limite de escoamento acima de 40ksi (276 MPa) na condição laminado, tendo como característica uma boa relação resistência mecânica e tenacidade. Além disso, esses aços possuem baixo teor de carbono, fazendo com que, para uma mesma resistência mecânica, apresentem boa soldabilidade quando comparados aos aços carbono convencionais.

Aços microligados ou aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) constituem uma importante classe de aços que são utilizados basicamente em indústrias de extração de petróleo e gás, construção civil e transporte. Com a finalidade de fornecer padrões de qualidade e segurança adequados às tubulações de gás, água e petróleo foi criada a norma API (American Petroleum Institute).

###### **3.1.1.2. Especificações da API (American Petroleum Institute) para tubulações**

A norma API tem como objetivo fornecer padrões para o uso adequado de tubulações que transportem gás natural, água e petróleo segundo sua aplicação e resistência mecânica.

Os aços ARBL utilizados na fabricação de tubos aplicados em linhas de transmissão de gás natural e petróleo enquadram-se na classificação API 5L *Specification for Line Pipe*.

Para a classe API 5L os graus de composição química e resistência mecânica variam desde o API 5L A25 até o API 5L X80. As designações compostas pelas letras A ou X e os dois últimos dígitos especificam valores mínimos de limite de escoamento do material em psi, ou seja, aços API 5L X80 apresentam valor mínimo de tensão limite de

escoamento igual a 80 psi (552 MPa). A Tabela 1 mostra a classificação dos aços de grau X que são especificados pela norma API 5L.

Tabela 1 – Classificação API 5L dos aços para dutos (API, 2004).

Grau	Limite de Escoamento Mínimo		Limite de Resistência Mínimo	
	(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)
B	35.000	241	60.000	414
X42	42.000	290	60.000	414
X46	46.000	317	63.000	434
X52	52.000	359	66.000	455
X56	56.000	386	71.000	490
X60	60.000	414	75.000	517
X65	65.000	448	77.000	531
X70	70.000	483	82.000	565
X80	80.000	552	90.000	621

### 3.1.1.3. Histórico e desenvolvimento

Estudos iniciais para o desenvolvimento dos aços ARBL ocorreram na Europa, entre as décadas de 1950 e 1960. Neste período, foram investigados vários fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante o processamento termomecânico (Morrison, 2009).

Em 1959 foi construído nos Estados Unidos o primeiro duto utilizando aço ARBL e neste ano, também houve o desenvolvimento do primeiro aço X52 microligado, possuindo baixo teor de carbono e endurecido pela adição de elementos de microliga, tais como: nióbio e vanádio, na ordem de 0,10% (Silva, 2009).

Na década de 60 o aço característico para gasodutos era o X52, produzido com aço semi-acalmado e sem requisitos de tenacidade, com teor médio de carbono de 0,16% (Hillendbrand, 1997). A exploração de petróleo no ártico e a ocorrência de fraturas frágeis com mais de 10 Km de extensão em dutos nos Estados Unidos levaram ao desenvolvimento de tubos produzidos com aços acalmados ao alumínio, proporcionando refino de grão e aumentando tanto a resistência mecânica como a tenacidade (Bott, 2003).

Com o início de um novo processo de desenvolvimento (conhecido como TMCR), também foi possível produzir o aço X60 com adição de 0,03% de Nb e microestrutura perlítica-ferrítica de grão refinado e menor teor de carbono. Já o X65 e o X70 são obtidos com adição de Nb e V, apresentando microestrutura ferrita-perlita, grãos refinados e baixo teor de carbono (Omweg, 2003; Bott, 2003).

O aço de grau X70 tornou-se o padrão mundial na construção de dutos, desde a década de 80 até os dias atuais [4,33], sendo que o primeiro duto utilizando tubos X70 foi construído na Alemanha ainda na década de 70 (Hillendbrand, 1997).

Finalmente, a primeira aplicação de aço X80 em dutos se deu em 1985 na Alemanha, quando trechos de tubos X80 foram instalados em um duto de X70 somando um total de 3,2 Km, mantendo os níveis de esforços compatíveis com o restante do duto em X70. Deve-se ressaltar também a construção do maior duto utilizando tubos X80 do mundo, com extensão de 650 km e 36" de diâmetro, em 2005 nos Estados Unidos (Siciliano, 2008).

#### 3.1.1.4. Vantagens e desvantagens

O uso de aços ARBL deve-se principalmente à sua maior resistência mecânica e pequena espessura de parede dos tubos para uma mesma pressão interna, reduzindo assim o peso e os custos envolvidos no transporte e montagem. Por sua vez, é possível também manter a espessura de parede do tubo inalterada e elevar a pressão interna, aumentando o volume de produto transportado (Hillendbrand, 1997). Para o mesmo projeto de duto também se pode melhorar a resistência a ambientes corrosivos.

Em relação às desvantagens do uso de aços com maior resistência mecânica, deve-se ressaltar o fato de que mundialmente são poucos os fabricantes que dominam a tecnologia de produção destes aços, e os riscos potenciais, por exemplo, fenômenos que envolvem corrosão e soldagem, na construção e manutenção de um duto ARBL ainda não estarem suficientemente elucidados (Martins et al, 2007).

Nesta dissertação, o aço estudado foi o API 5L X80, que é um aço de alta resistência e baixa liga, apresentando em sua composição carbono, manganês, silício, fósforo e enxofre e microligantes, tais como, alumínio, nióbio, cromo e vanádio.

#### 3.1.2. Microestrutura

O aço ARBL é projetado para alcançar uma microestrutura que alie alta resistência mecânica e tenacidade em conjunto com um baixo nível de segregações e inclusões não metálicas. Portanto, fatores como qualidade do produto metalúrgico, propriedades mecânicas desejadas, conformabilidade a frio e a quente, soldabilidade, aplicação e custo devem ser fatores decisivos (Martins et al, 2007).

A microestrutura do aço X80 produzido no Brasil apresenta microestrutura bainítica (65%), ferrita primária e pequena fração do microconstituente AM (austenita-



martensita) (Bott, 2005). A obtenção da microestrutura bainítica conta como principais fatores o ajuste da composição química que auxilia a etapa de laminação controlada. Essa microestrutura é desejável, pois apresenta alta resistência mecânica e tenacidade, podendo ser obtida pela adição de elementos de liga, tais como molibdênio, manganês e níquel (Bott, 2005).

### **3.1.3. Elementos de liga**

O ambiente das jazidas de petróleo possui alto teor de gás sulfídrico ( $H_2S$ ); este, quando reage com gás carbônico ( $CO_2$ ), produz uma solução aquosa chamada de gás azedo (*sour gas*), que é extremamente corrosiva. Esta substância, ao entrar em contato com a superfície interna da tubulação, inicia o processo de trinca desses tubos pelo fenômeno de fragilização induzida por hidrogênio, sem mesmo estar submetido a tensões. A adição de inibidores ao óleo ou gás a serem transmitidos podem minimizar o risco de formação de trinca, entretanto, o custo da operação aumenta. Surge, então, a necessidade e o desafio de desenvolver dutos capazes de suportar tais condições ambientais (Gorni et al, 2005).

Elementos de liga determinam características microestruturais, desempenho mecânico e influenciam a resistência à corrosão dos aços (Gorni et al, 2005). A influência da composição química tem efeito direto no controle do tamanho do grão austenítico no reaquecimento, no retardo da recristalização da austenita e também no endurecimento por precipitação (Fernandes, 2011).

#### **3.1.3.1 Carbono**

O carbono pode ser considerado o elemento que mais favorece a melhor relação de custo/benefício quando se visa um aumento na resistência mecânica. Entretanto teores acima de 0,10% são evitados, pois diminuem a ductilidade e a tenacidade; e aumentam a probabilidade de defeitos superficiais, a ocorrência de segregação durante a solidificação, a quantidade de perlita, o limite de resistência e valor do carbono equivalente, piorando a soldabilidade. Além disso, o aumento no teor de carbono tem efeito direto na temperatura de transição dúctil-frágil, aumentando-a, como mostra a Figura 1 (Ballesteros, 2009).

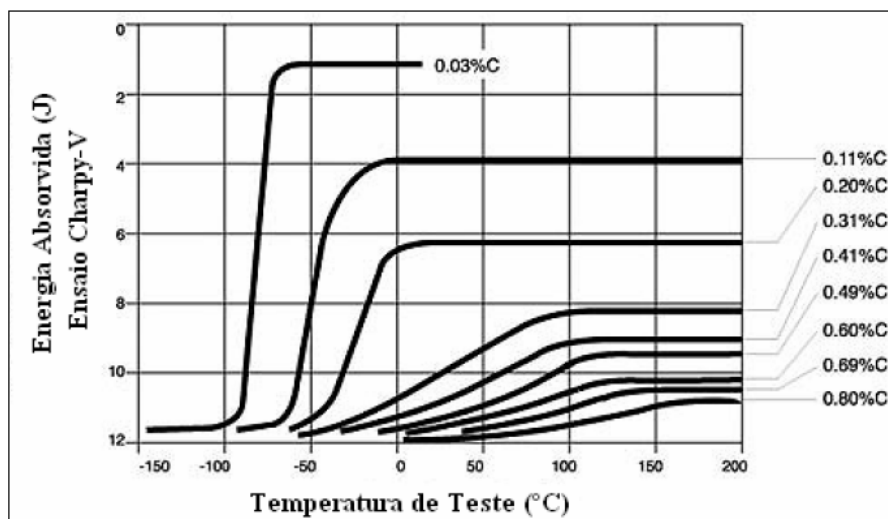


Figura 1 – Influência do teor de carbono na temperatura de transição dúctil-frágil de aços ARBL (Ballesteros, 2009).

### 3.1.3.2. Manganês

O manganês é responsável por produzir endurecimento por solução sólida, conferindo ganho em resistência mecânica aos aços ARBL. Além disso, o manganês atua como inibidor de produtos de transformação como a ferrita poligonal e a perlita, bem como na eliminação da fragilidade a quente devido à formação de MnS (Silva, 2009).

A Figura 2 mostra que uma alta relação entre manganês e carbono resulta em aumento da tenacidade para um mesmo nível de resistência. No entanto, altos teores de manganês podem diminuir a resistência à fragilização induzida por hidrogênio (Ballesteros, 2009).

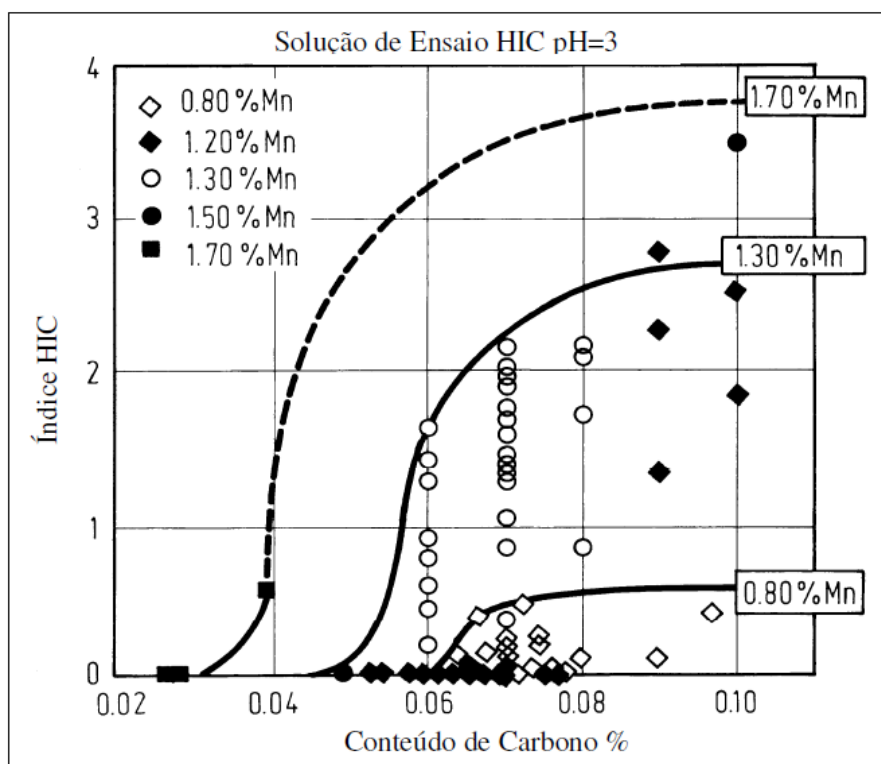


Figura 2 – Relação entre teor de manganês e carbono na resistência ao trincamento por hidrogênio (Ballesteros, 2009).

#### 3.1.3.3. Silício

O silício favorece sensivelmente a resistência à corrosão sob tensão, é considerado como um desoxidante do aço. Modifica o formato das inclusões alongadas para pequenas formas globulares (Ballesteros, 2009).

#### 3.1.3.4. Fósforo

O fósforo influencia positivamente o limite de resistência à tração e tem efeito benéfico também sobre a resistência à corrosão e a dureza do material, embora haja diminuição da ductilidade e da soldabilidade. A solubilidade de fósforo na ferrita é alta, ocorrendo endurecimento e aumento do tamanho de grão, resultando em “fragilidade a frio”, que é identificada pela baixa tenacidade. Quando em altos teores, o fósforo torna o aço quebradiço (Chiaverini, 1990).

Além disso, o fósforo está associado com a formação de uma linha central de segregação. A presença de fósforo está relacionada com o aumento da atividade do carbono e à formação de microestruturas bandeadas de ferrita-perlita e ainda ao endurecimento pela formação de martensita a partir da austenita em um possível ciclo

térmico de soldagem. Estes efeitos pioram a resistência à corrosão em meios contendo  $H_2S$  e  $CO_2$ , como comentado anteriormente, especialmente em ambientes de jazidas de petróleo, o que restringe a aplicação de aços com elevado teor de fósforo. O teor máximo recomendado de fósforo é de 0,020% para aplicações envolvendo transporte de produtos com algum teor de umidade residual e de 0,015 a 0,010% para aplicações em ambientes com formação de gás azedo (Silva, 2009). De acordo com a norma API 5L o teor de fósforo é limitado a 0,025%.

#### 3.1.3.5. Enxofre

O enxofre é considerado uma impureza agressiva à ductilidade e soldabilidade dos aços ARBL. Em aços comuns seu teor é limitado abaixo de 0,05%p enquanto para dutos esses valores decrescem de aproximadamente 0,005%p até 0,010%p. Em condições agressivas, especialmente em ambientes que apresentam pH ácido, é necessário monitorar com maior rigidez o teor de enxofre para níveis bem baixos. Adicionalmente, para essas condições de operação, é exigida a redução do teor de fósforo e o controle das inclusões das chapas, com propósito de melhorar a resistência à fragilização induzida por hidrogênio (Ballesteros, 2009).

Como mostrado na Figura 3, existe uma faixa ótima de níveis de cálcio para cada conteúdo de enxofre e oxigênio, garantindo que o metal se mantenha livre de trincas (Ballesteros, 2009).

O enxofre combina-se preferencialmente com o manganês para formar  $MnS$ . Este microconstituente reduz a energia absorvida no ensaio de impacto Charpy. Sendo de grande importância nos aços para tubos, pois previnem a propagação de fratura dúctil. Nos aços API 5L atuais o teor de enxofre situa-se geralmente abaixo de 0,010%. Entretanto, mesmo em teores baixos ainda existe o direcionamento da fratura devido à morfologia alongada do  $MnS$ . Deste modo, cálcio é adicionado a fim de que se combine com o enxofre formando partículas duras de sulfeto de cálcio que não se deformam durante a laminação (Silva, 2009). A norma API 5L recomenda que o teor de enxofre não exceda 0,015%. Como mostrado na Figura 3, existe uma faixa ótima de níveis de cálcio para cada conteúdo de enxofre e oxigênio, garantindo que o metal se mantenha livre de trincas (Ballesteros, 2009).

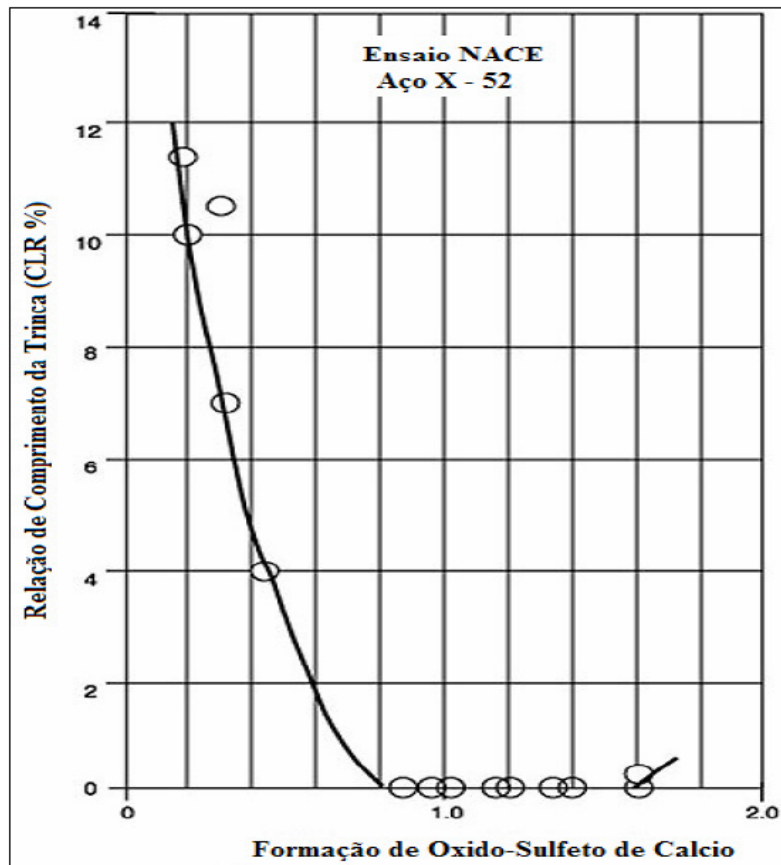


Figura 3 – Controle do formato de inclusões de enxofre como função da formação de óxidos-sulfetos de cálcio (Ballesteros, 2009).

### 3.1.3.6. Elementos microligantes

#### 3.1.3.6.1. Alumínio

O alumínio é adicionado com a finalidade de atuar como agente desoxidante e de refino de grão. Quando presente em solução sólida (teores acima de 0,015%) garante que, quando o aço for aquecido durante as operações de soldagem ou tratamento térmico, o tamanho de grão austenítico será reduzido (Silva, 2009). Em conjunto com nitrogênio forma precipitados de nitretos que proporcionarão refino de grão. O alumínio atua moderadamente como agente de endurecimento por solução sólida. Entretanto, sua função principal é atuar como desoxidante e estabilizador da ferrita (Silva, 2009). Pode-se considerar que quando o teor de alumínio é superior a 0,1%, o aço é totalmente acalmado (desoxidado) e abaixo de 0,1%, semi-acalmado (semi-desoxidado) (Ouchi, 2001).

#### 3.1.3.6.2. *Nióbio*

O nióbio é responsável pelo refino de grão, que resulta em aumento na resistência mecânica e na tenacidade. Além disso, é considerado estabilizador da fase austenita, impedindo o empobrecimento de cromo via precipitação em forma de carbonetos durante ciclos térmicos, o que pode ocasionar diminuição de resistência local à corrosão. E, devido às suas diferentes afinidades pelo carbono e nitrogênio na fase austenita, nos aços ARBL o nióbio precipita normalmente como carbonitreto. Já os nitretos de Nb raramente se formam, exceto em aços com baixo teor de carbono e alto teor de nitrogênio (Graf et al, 2002). Quando presente em aços com baixo teor de carbono em conjunto com laminação controlada, tende a transformar a austenita em ferrita poligonal, ferrita acicular ou bainita com excelente tenacidade. Atualmente, o teor médio de nióbio varia entre 0,10 a 0,11%, dependendo do teor de carbono, laminação e concentração de outros elementos de liga. Na década de 60 o uso do nióbio como elemento de liga foi preterido por causa da formação da ferrita de Widmanstätten devido ao alto teor de carbono presente nos aços daquela época (Silva, 2009).

#### 3.1.3.6.3. *Cromo*

O cromo tem como principal ação aumentar a resistência à corrosão em ambientes de jazidas, formação de gás azedo, esses ambientes também são conhecidos como *sour service*. A resistência à corrosão e a resistência à abrasão são potencializadas, pois existe a formação de uma camada de óxido de Cr que é impermeável ao hidrogênio. Em testes realizados em soluções ácidas (pH = 4), como mostra a Figura 4, nota-se que vários elementos, tais como: cobre, níquel e cromo têm o efeito de diminuir a taxa de corrosão e a absorção de hidrogênio (Ballesteros, 2009). Além disso, o cromo é utilizado a fim de se obter bainita, dessa forma consegue-se um aumento de resistência mecânica. O cromo é adicionado a fim de reduzir teores de carbono e manganês, dessa forma, evita-se microsegregação (Silva, 2009).

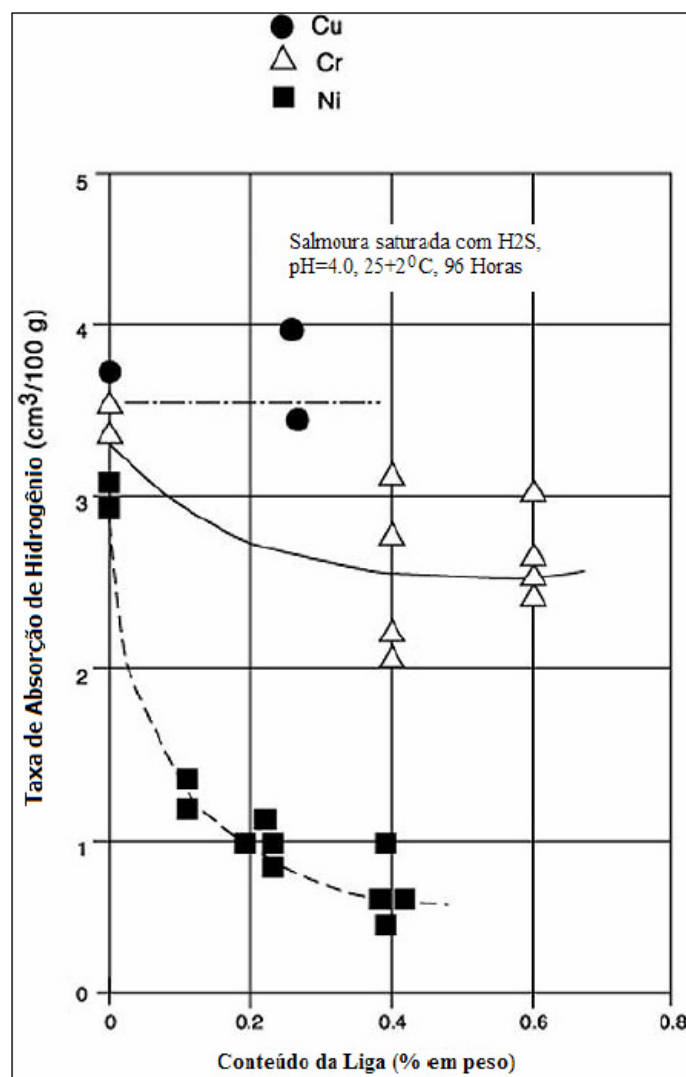


Figura 4 – Influência dos teores de microligantes na taxa de absorção de hidrogênio.

#### 3.1.3.6.4. Vanádio

Em determinados teores o vanádio promove aumento na resistência por meio de endurecimento por precipitação; em aços de alta resistência o mecanismo envolve a precipitação de nitreto de vanádio na matriz ferrítica (Ballesteros, 2009). Estudos mostram que a resistência à corrosão de um aço ARBL quando em ambiente ácido apresenta melhora quando a densidade de discordâncias é reduzida, e o controle da morfologia dos carbonetos no aço é realizado. Os aços, quando contém vanádio em sua composição química, apresentam menores densidades de discordância em relação aos aços sem vanádio, justificando melhora na resistência à corrosão nesses ambientes (Ballesteros, 2009). A eficácia do vanádio, como agente de refino de grão em processos que utilizam laminação controlada, é diminuída devido a sua cinética mais lenta de precipitação durante a laminação, e por não retardar efetivamente a recuperação e

recristalização do grão austenítico. Quando a tenacidade à fratura é requerida, é comum a adição de vanádio em conjunto com 0,02 a 0,03% de nióbio. A eficiência é diminuída quando o teor de carbono é baixo e quando titânio está presente na liga, pois a tendência à formação de carbonetos e nitretos de vanádio é menor do que a de nitretos de titânio. O teor médio de vanádio varia entre 0,015 a 0,10% (Silva, 2009).

#### ***3.1.4. Produção nacional***

A Cosipa iniciou os estudos para o desenvolvimento do aço API 5L X80 no Brasil em 1986. As chapas foram produzidas por laminação controlada, e duas ligas foram propostas: NbVCrNi e NbMoTi, sendo que as duas possuíam adição de cálcio a fim de obter controle da morfologia, e a microestrutura consistiu em ferrita alongada com ilhas de austenita e martensita para as duas ligas (Roza, 2006).

A Usiminas fabrica o aço API 5L X80 para tubo. Os elementos cromo e molibdênio são adicionados com a finalidade de formar bainita, manter o teor de carbono e manganês em níveis baixos e prevenir a formação da linha de central de segregação do fósforo. Para fins de desoxidação, silício e alumínio são adicionados (Roza, 2006).



### **3.2. Corrosão**

Corrosão é a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do ambiente, associada ou não a solicitações mecânicas. Pode atingir materiais metálicos (ligas ferrosas e não ferrosas), poliméricos e cerâmicos. O estudo da ciência de corrosão se faz necessário por três razões principais (Gentil, 1982; McCafferty, 2010):

- Melhorias na condição da vida humana e sua segurança: considera-se o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações. É necessário que mantenham suas propriedades resistindo às ações do ambiente;
- Aspectos financeiros: baseia-se em custos diretos (reposição, reparação, e uso de materiais mais caros na fabricação) e indiretos (fechamentos de linhas de produção, perdas com vazamento de linhas de transmissão e até pela contaminação de ambientes); e
- Conservação de materiais: reservas de vários metais estão se esgotando, se fazendo necessária a busca pela preservação e restauração desses materiais.

#### ***3.2.1. Formas de corrosão***

As formas de corrosão podem ser classificadas de acordo com a aparência da superfície corroída: uniforme e localizada, que se divide em formas macroscópicas e microscópicas. A Figura 5 mostra de forma esquemática esta classificação (McCafferty, 2010).

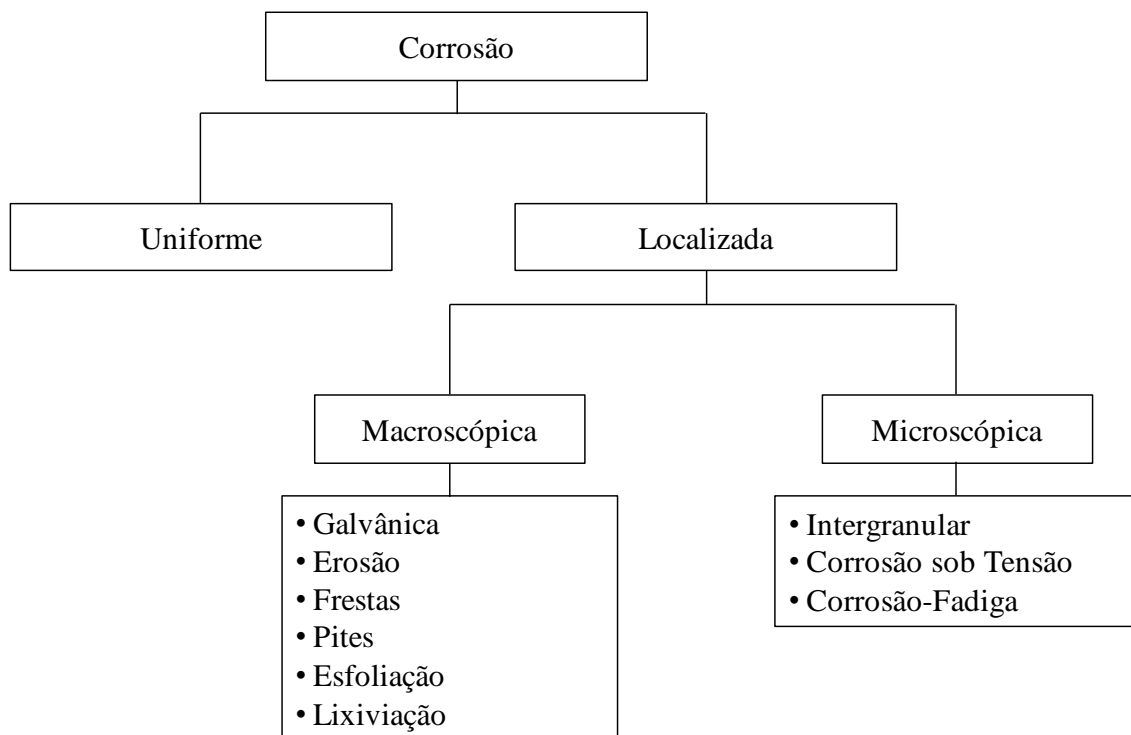


Figura 5 – Classificação das formas de corrosão.

Outros fatores podem ser usados para classificar, como por exemplo (Gentil, 1982):

- Causas ou mecanismos: aeração diferencial, galvânica, seletiva, fragilização por hidrogênio, microbiológica, e etc.
- Fatores mecânicos: corrosão sob tensão, corrosão-fadiga, corrosão por atrito, corrosão associada à erosão.
- Ambiente corrosivo: corrosão atmosférica, corrosão pelo solo, corrosão induzida por microorganismos, corrosão pela água do mar e por sais fundidos.

### 3.2.2. Pré-sal e a corrosão

A necessidade de realizar investimentos em pesquisa e desenvolvimento de equipamentos e materiais para exploração de petróleo e gás se tornou ainda mais urgente com a descoberta da camada de pré-sal, em julho de 2008. Inúmeros desafios surgiram após a sua descoberta e a decisão de explorá-lo: materiais que resistam a pressões acima de 400 bar, a ambientes com altos teores de agentes nocivos, como ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e gás carbônico ( $CO_2$ ), e a influência do pH do óleo (quanto maior a quantidade de  $H_2S$ , menor é o pH). Além de outras espécies que influenciam

quimicamente a deterioração dos aços nesses ambientes, como os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$  (Gentil, 1982; Liu et al. 2008).

Além dos fatores de processo e químicos, o contato com a água do mar também deve ser considerado, uma vez que sua salinidade tem ação corrosiva. A água do mar, no entanto, não é apenas um meio composto por sais, existem diferentes tipos de sais, matéria orgânica viva, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição, propiciando a corrosão. A taxa de corrosão que ocorre nos equipamentos também é influenciada por uma série de fatores externos, tais como: a presença de gases dissolvidos, salinidade, do pH, fatores biológicos e, ainda os fatores físicos relacionados ao fluido a ser transportado, como: velocidade, temperatura, pressão e composição (Gentil, 1982).

Em ambientes marítimos, o processo de corrosão é eletroquímico e são frequentemente observadas as formas de corrosão uniforme, por placas e por pite (Gentil, 1982). A corrosão por pite em metais expostos ao ambiente marítimo é ocasionada por sais, substâncias contaminantes, e os fatores metalúrgicos como defeitos superficiais e segregações, além de possíveis falhas locais em películas protetoras. A presença de íons de cobre, geralmente em áreas marítimas profundas, influencia fortemente a corrosão galvânica. A estagnação e deposição de sólidos promovem áreas com diferenças em termos de aeração que contribuem para a ocorrência de corrosão em frestas (Gentil, 1982). Além da degradação ambiental já comentada, esses tubos devem resistir principalmente às condições de operação, especialmente os esforços mecânicos (devido a altas pressões do processo e vibrações que podem levar à fadiga) (Gentil, 1982; Xue et al. 2010)

### **3.2.3. Corrosão sob tensão**

Tubulações de transporte de petróleo e gás geralmente se encontram submersas ou enterradas em ambientes corrosivos e, portanto, expostas à degradação e à fratura por corrosão. Esses fenômenos aos quais os tubos estão expostos quando operam nestes ambientes são chamados de trincas ambientalmente induzidas, sendo esses: corrosão sob tensão, corrosão sob fadiga, esfoliação e outros (Sanada et al. 2011). São fenômenos que abrangem três áreas de estudo: metalurgia, mecânica e química. É sabido que para tubulações a corrosão sob tensão é a principal ameaça e, embora o primeiro caso de corrosão sob tensão tenha sido relatado em 1965, pesquisadores ainda divergem sobre quais são os mecanismos de ação, o que vem acarretando em perdas econômicas e

provocando catástrofes ambientais (Fang et al. 2003). A Figura 6 mostra de forma esquemática as três condições que envolvem a CST.

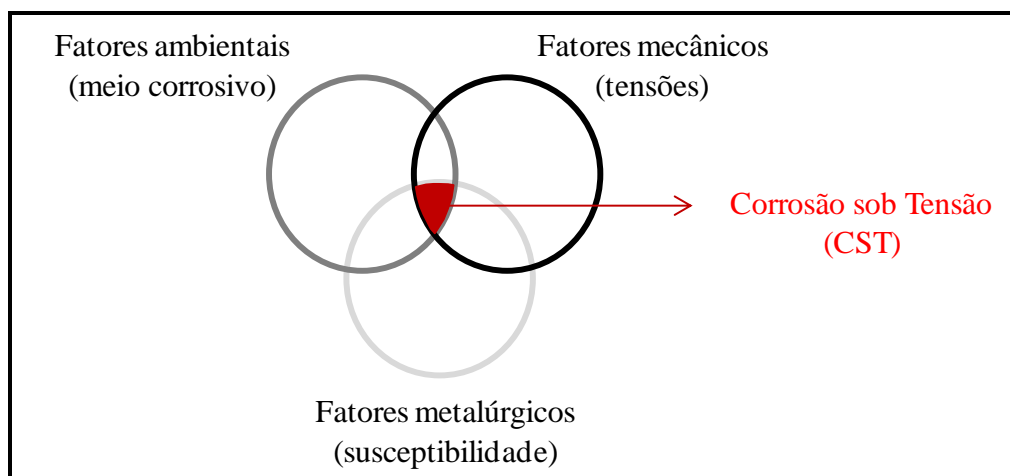


Figura 6 – Fatores e condições para ocorrência de corrosão sob tensão.

#### 3.2.3.1. Morfologia da trinca

A corrosão sob tensão (CST) ocorre quando um material susceptível, submetido a tensões, é colocado em contato com um ambiente agressivo. A região falhada por corrosão sob tensão apresenta aparência de fratura-frágil e, a olho nu as trincas são perpendiculares no sentido das tensões radiais aplicadas, como mostra a Figura 7. (Elboujdaini et al. 2009). Entretanto, existem diferenças a respeito das características das trincas. Trincas intergranulares (ou intercristalina) propagam-se pelos contornos de grão, enquanto trincas transgranulares (ou transcristalina) aparentemente não demonstram direções preferenciais. Em trincas intergranulares os contornos de grão podem ser mais anódicos, ou menos resistentes à corrosão, devido a precipitados, depleção ou adsorção, dessa maneira promovem um caminho de propagação mais susceptível para a trinca (Fontana, 1986). Autores relacionam o tipo da propagação da trinca com o valor de pH do meio; por exemplo, trincas intergranulares são encontradas em soluções de pH básico, enquanto as transgranulares são mais comuns em soluções próximas de pH neutro ou ácido (Fang et al. 2003).

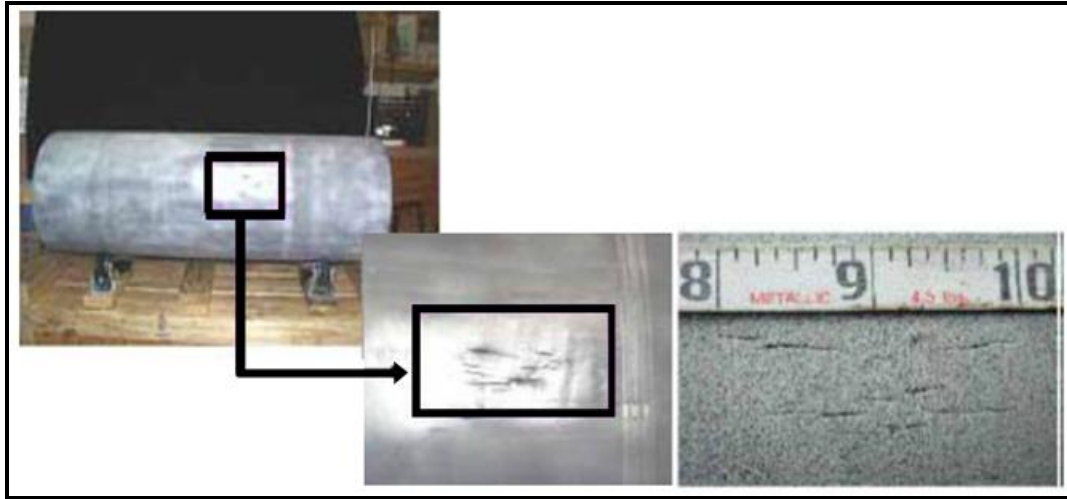


Figura 7 – Pequenas trincas de corrosão sob tensão em uma tubulação. Adaptado [6].

### 3.2.3.2. O efeito da tensão

Um aumento da magnitude da tensão sobre o metal reduz o tempo de vida do metal antes do surgimento de trincas. Há um consenso a respeito da tensão mínima requerida para prevenir o fenômeno da corrosão sob tensão, embora exista a dependência de outras variáveis, tais como: temperatura, composição da liga e ambiente de operação, convencionou-se que o valor da tensão seja 10% abaixo da tensão de escoamento em alguns casos, em outros, convencionam-se valores de tensão até 70% abaixo do limite de escoamento. Destaca-se ainda que existam as seguintes fontes de tensão: aplicada, residual, térmica ou produzida por meio do processo de soldagem (Fontana, 1986).

Pode-se dividir a sequência de eventos envolvidos na CST em dois estágios: nucleação e propagação da trinca. A nucleação é associada à formação de pites, frestas ou algum dano contido na superfície do metal (defeito no recobrimento, pintura ou sistema de proteção), que possibilite romper camadas protetoras e expor suas regiões ativas ao ataque do ambiente. Para isso é necessário um período de incubação, definido como sendo o tempo de exposição do metal ao meio corrosivo antes da nucleação da primeira trinca (Sanada et al. 2011; Pinto, 2006).

O estágio de propagação de trinca pode ser afetado por fatores do meio corrosivo, composição química, microestrutura do material e fatores mecânicos aos quais o material é submetido, tais como a magnitude de tensão aplicada ou o fator de intensidade de tensão. Autores relatam que a propagação das trincas é lenta, propagam-

se a taxas de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  m/s, até atingirem o tamanho crítico para, então, levarem à falha brusca. E, independente do mecanismo de origem, existe concentração de tensões na ponta da trinca, promovendo deformação plástica, potencializando a corrosão local (Elboudjaini et al. 2009).

#### 3.2.3.3. Fatores ambientais

Ainda não existem modelos gerais que alertam para os meios aos quais os metais ou ligas devem ser expostos, de modo a prevenir a corrosão sob tensão. A presença de cloretos aliada a oxidantes influencia fortemente a ocorrência do fenômeno. A literatura comenta que meios compostos por sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e cianetos estão associados à trincas induzidas por hidrogênio em vez de CST. A falha por CST é acelerada à medida em que se aumenta a temperatura à qual os metais ou ligas são expostos (Fontana, 1986).

#### 3.2.3.4. Fatores metalúrgicos

A susceptibilidade à corrosão sob tensão é afetada pelos seguintes fatores: composição química, orientação preferencial dos grãos, composição e distribuição de precipitados, interação de discordâncias e outros. Preconizava-se que metais puros não falhavam por corrosão sob tensão, no entanto, atualmente sabe-se que esses metais apresentam apenas uma menor probabilidade de falharem (Fontana, 1986).

#### 3.2.3.5. Mecanismos

Os mecanismos envolvidos na compreensão da corrosão sob tensão ainda não são bem entendidos, o que tem chamado atenção de pesquisadores. A principal razão é a complexidade dos fenômenos que ocorrem na interface do metal e meio de operação e, tensões. Portanto, ao invés de mecanismos gerais que se aplicam a todos os ambientes e materiais, a literatura mais confiável é obtida de maneira empírica. A corrosão desempenha uma função fundamental na iniciação da CST, pois o surgimento de um pite na superfície do metal atua como um concentrador de tensões. Dessa forma, a tensão quando concentrada na ponta deste “entalhe” provoca o avanço da trinca. A trinca pode ter seu avanço contido com aplicação de proteção catódica ao metal, no entanto, quando retirada a proteção, a trinca continua a propagar-se pelo material por dissolução local (Fontana, 1986). A região imediatamente vizinha à ponta da trinca pode apresentar deformação plástica devido à alta tensão a que foi submetida.

Especificamente, tensões trativas são apontadas como sendo responsáveis pela quebra de filmes passivos durante a iniciação e propagação das trincas (Fontana, 1986).

Foram postulados dois modelos para mecanismos gerais, o modelo da dissolução e o modelo mecânico, sendo o primeiro mais abrangente que o segundo (Fontana, 1986):

- Modelo da dissolução: no qual a dissolução anódica ocorre na ponta da trinca devido à ruptura por deformação do filme passivo
- Modelo mecânico: refere-se à adsorção de espécies específicas e sua interação com as ligações metálicas anteriormente deformadas, e redução da resistência mecânica local.

Especificamente sobre aços microligados da série API, Liu et al. (2009) realizaram testes com o aço API X70 em solução ácida (pH aproximadamente 4,0) visando maior compreensão do mecanismo de CST. Como já era esperado houve a fratura frágil das amostras. Notou-se a presença de dois mecanismos distintos: quando o potencial estava longe do potencial de circuito aberto (PCA) a CST foi controlada pelo processo anódico; já quando o mesmo potencial estava próximo do PCA a CST foi controlada por processo catódico, e entre as regiões, havia combinação dos processos eletroquímicos. Aumento de tensão ou deformação aumentará a velocidade da evolução de hidrogênio, provocando maior susceptibilidade à CST.

Ensaio de CST foram realizados por Liang et al. (2009), nos quais o aço API X80 foi exposto a uma solução alcalina (pH aproximadamente 9,0) visando investigar o efeito da proteção catódica. Os autores destacaram que as falhas das amostras aconteceram por fragilização induzida por hidrogênio quando os valores dos potenciais aplicados estavam abaixo de -1000 mV em relação ao PCA, devido à reação de evolução de hidrogênio. Quando o potencial aplicado estava em torno de -775 mV a CST raramente acontecia; no entanto, acima desses valores pites eram encontrados resultando em CST.

Zhu et al. (2014) publicaram um interessante trabalho no qual destacam a tendência de linhas de transmissão de alta energia de corrente alternada ou de sistemas de transporte ferroviário, que também usam corrente alternada, serem instaladas próximas aos dutos. Ensaio de CST foram realizados com o aço API X80 em solução

alcalina composta de carbonato e bicarbonato de sódio (pH aproximadamente 9,5) e, adicionalmente, conduziram um teste com um aparato que permitiu mensurar a influência da corrente de fuga. O trabalho destaca que existe um aumento da taxa de corrosão devido à interferência da corrente de fuga, e que a aplicação desta corrente desloca o potencial de corrosão para baixo e, portanto, degrada a passividade do aço acarretando o surgimento de pites.

Recentemente Eslami et al. (2010) publicaram um interessante trabalho no qual avaliaram o comportamento de corrosão sob tensão do aço API X65 revestido com polietileno (PE) em solução de pH quase-neutro (em torno de 6,5). O revestimento polimérico se desprende do substrato metálico com o passar do tempo de exposição ao ambiente, especialmente em regiões que apresentam dobras ou encolhimento da camada poliolefínica, e, então, expõe a superfície do metal base à ação do ambiente e ao consequente surgimento de pites. É de conhecimento que os pites atuam como incubadores de CST. Os autores investigaram a proteção catódica para evitar o aparecimento de pites nessas regiões de corrosão ativa (sem revestimento), o que teve resultado satisfatório para determinadas faixas de potencial. Outro ponto interessante do trabalho é que nem sempre os pites mais profundos apresentaram maiores riscos de nuclearem trincas de CST, mas sim aqueles com maior concentração de tensões.

### **3.3. A passividade**

A passividade é um fenômeno que previne os metais e ligas de deterioração de propriedades no meio em que estão, especialmente propriedades relacionadas ao comportamento de corrosão do metal (Motta, 2005). O fenômeno da passividade foi descoberto no século 18 com o cientista *Lomonossov* por meio de reações de dissolução do ferro que tiveram seu efeito retardado. No entanto, o fenômeno foi elucidado apenas na metade do século 19, e entendido que se tratava de uma formação espontânea de um filme protetor de óxido na superfície do metal, e que esse filme teria espessura da ordem de nanômetros e que atua como uma barreira contra o meio agressivo (Schmuki, 2001). A princípio, a condutividade eletrônica dos filmes passivos foi comprovada por experimentos conduzidos por Faraday, e, posteriormente, autores provaram a condutividade iônica de filmes isolantes (Schultze et al. 2000).



### 3.3.1. O crescimento e quebra de filmes passivos

Macdonald (2011) publicou uma extensa revisão sobre a história dos modelos de crescimento de filmes passivos. O trabalho trata especialmente da evolução apresentada pelo Modelo de Defeito Pontual (*Point Defect Model*) desde 1981. O autor cita que o modelo é baseado em postulados e suposições, os principais são:

- A camada é defeituosa, contém alta concentração de interstícios, vacâncias catiônicas e vacâncias de oxigênio.
- Uma análise de Mott-Schottky indicou um contínuo processo de geração (e aniquilação) de defeitos, tanto na interface metal-filme quanto na interface filme-eletrólito. Portanto, supõe-se que os processos de ambas as interfaces estejam em equilíbrio.
- Um filme passivo se formará na superfície do metal base quando o potencial aplicado for mais nobre (mais positivo) que o potencial de passivação do metal (potencial de Flade);
- O filme passivo se comporta como um semicondutor, pois a magnitude da resistência elétrica está próxima à magnitude exigida para sua ruptura dielétrica, e o filme se torna estável quando próximo à ruptura dielétrica. Reitera-se ainda que não exista relação de dependência entre espessura da camada de óxido e resistência elétrica.

O trabalho publicado por Schultze e Lohrengel (2000) traz detalhes sobre a quebra de passividade, apresentando os seguintes prováveis mecanismos:

- Quebra dielétrica: aumento espontâneo local da condutividade da camada passiva;
- Íons agressivos: sugere-se que íons cloreto potencializem a quebra do filme passivo devido à dissolução ou adsorção. Duas rotas são propostas: na primeira rota o processo se inicia por meio de difusão através do filme passivo, que provoca desestabilização e, em seguida, dissolução. Na segunda rota o filme é quebrado pelo ambiente externo: tensões mecânicas e/ou ciclos térmicos, e a partir daí os íons cloreto são adsorvidos e em seguida causam a dissolução do filme. Schmuki (2001) em sua revisão, acrescenta que heterogeneidades

superficiais (inclusões, precipitados, contornos de grão, discordâncias) são suficientes para adsorver os íons cloreto e iniciar a dissolução do filme.

### **3.3.2. Classificação e características de filmes passivos**

As classificações de filmes passivos são apenas aproximações, haja vista que existem variações microestruturais, nas concentrações de doadores, nas condutividades iônica e eletrônica dos materiais. Basicamente, as classificações aceitas para os filmes são (Motta, 2005):

- Cristalinos ou amorfos;
- Estequiométricos ou não (com respeito ao estado de oxidação e à hidratação);
- Óxidos isolantes, semicondutores ou metálicos condutores;
- Filmes monomoleculares ou espessos, até micrometros; e
- Filmes formados por oxidação do metal em meio aquoso, deposição a partir do eletrólito ou oxidação em alta temperatura por reação química com o oxigênio.

Em relação aos filmes passivos e suas propriedades, Schultze e Lohrengel (2000) comentam que há variação conforme a composição química, estrutura, espessura, estequiometria e, propriedades iônicas e mecânicas. Portanto, será feita uma breve abordagem sobre cada uma dessas características.

#### **3.3.2.1. Composição química**

O filme passivo, depois de formado, não deve ser considerado como uma camada rígida, mas sim como um sistema em equilíbrio dinâmico entre a dissolução e o crescimento do filme. Assim sendo, a composição e espessura de um filme passivo formado eletroquimicamente depende dos fatores ambientais ou parâmetros de passivação (potencial de passivação, tempo, composição do eletrólito e temperatura), e do metal base (Motta, 2005).

#### **3.3.2.2. Estrutura**

A estrutura cristalina de filmes passivos pode ser determinada por diversos métodos e técnicas, no entanto, existe um profundo questionamento em relação às medidas realizadas *ex situ*, pois, após remoção do eletrólito, podem ainda ocorrer a cristalização, a oxidação ao ar e o crescimento da camada de óxido (Schultze et al. 2000). Medidas *in situ* podem ser realizadas, todavia requerem superfícies lisas, um equipamento complexo, e consomem muito tempo, sendo aplicáveis apenas a poucos

sistemas. E é nesse cenário que novas técnicas *in situ* surgiram, tais como: microscopia de tunelamento com varredura (*scanning tunneling microscope* – *STM*), raios X com radiação síncrotron e espectroscopia de absorção de raios-X estendidos (*extended X-ray absorption fine structure* – *EXAFS*) que vêm sendo utilizadas para estudar a estrutura de filmes finos de óxido. A difração de raios-X tem sido utilizada para filmes de óxidos espessos formados em altas temperaturas ou anodicamente; no entanto, em se tratando de filmes finos (espessuras menores do que 10 nm) ou formados em baixas temperaturas, a técnica clássica (sem a utilização da incidência por ângulo rasante) não se mostra eficaz (Schmuki, 2002). Atualmente essas investigações foram estendidas a apenas alguns metais, e assim, a questão da estrutura dos filmes passivos carece de investigações (Schultze et al. 2000).

#### 3.3.2.3. Espessura e estequiometria

A espessura de filmes passivos pode variar desde monomoleculares até filmes espessos (da ordem de micrometros). A determinação da espessura dos filmes pode ser realizada por técnicas químicas, eletroquímicas e espectroscópicas, e apresenta uniformidade de resultados somente para filmes formados pelo modelo de alto campo elétrico. Para filmes considerados reais, uma faixa de espessura de  $10^{-6}$  até  $10^3$  nm deve ser levada em conta. A densidade de filmes passivos amorfos geralmente é menor que a das formas cristalinas e não é exatamente conhecida. Além disso, gradientes de estequiometria limitam a exatidão das determinações de espessura, que geralmente se referem apenas a partes do filme passivo (Schultze et al. 2000).

#### 3.3.2.4. Propriedades iônicas e eletrônicas

Nos filmes passivos a velocidade de várias reações eletroquímicas na interface eletrodo/eletrólito é determinada por camadas superficiais finas (da ordem de nanometros a micrometros). A condutividade no eletrólito é iônica, enquanto a condutividade do eletrodo é eletrônica, no entanto, nesta camada superficial a combinação das duas condutividades eletrônica e iônica é possível (Motta, 2005).

O filme de óxido pode ser considerado semicondutor desde que sua banda proibida seja suficientemente pequena ou contenha um número significativo de estados intermediários (Schultze et al. 2000). Um semicondutor não se altera com o fluxo de corrente, sendo assim a carga de transferência dos íons é zero, embora haja movimento de íons para altos valores de campo elétrico. Portanto, filmes de óxido com íons móveis

são, por definição, semicondutores não ideais. Além disso, quando comparados a semicondutores volumosos, têm-se: espessura fina (da ordem de nanômetros), estrutura cristalina não ideal (amorfa ou defeituosa – contribui para uma estrutura de bandas não-ideal) (Motta, 2005).

Adicionalmente, filmes de óxido em sua maioria são não-estequiométricos devido a um excesso de íons metálicos ou uma deficiência de íons oxigênio. Acrescenta-se ainda que íons externos, como prótons ou impurezas, podem atuar como doadores, aceitadores ou como armadilhas na faixa de energia proibida (Schultze et al. 2000).

Nos semicondutores, a distribuição de níveis de energia eletrônicos é caracterizada pela presença de uma banda de energia proibida ( $E_g$ ) entre as bandas de valência e de condução. Sendo o filme passivo considerado um semicondutor não ideal, os limites da banda são expandidos pela alta densidade de níveis eletrônicos localizados próximos (átomos intersticiais e vacâncias são responsáveis por gerarem estados dentro desta banda) e, dessa forma, o termo banda de energia proibida é substituído pelo termo banda de mobilidade ( $E_{mg}$ ). A resistividade eletrônica do filme ainda varia com o potencial e com a microestrutura. A condutividade de filmes de óxido pode então ser esquematicamente separada em uma componente iônica e uma eletrônica (Schultze et al. 2000).

### **3.3.3. Filmes passivos em aços ARBL**

Cientistas tem ressaltado a importância do filme anódico na proteção de tubulações subterrâneas contra o fenômeno da CST, para todas as faixas de pH. A CST em pH alto, ou CST clássica, ocorre em solução altamente concentrada de carbonatos/bicarbonatos (pH ~ 9 até 11) e exibe característica de fratura intergranular além de trincas pontiagudas. O mecanismo de CST em pH elevado é atribuído à dissolução da camada anódica, que resulta da dissolução dos contornos de grão e repetidas rupturas do filme passivo na ponta da trinca. A CST em pH baixo ou quase neutro, ou CST não-clássica, ocorre em solução diluída de água subterrânea (pH ~ 6,5) e exibe fratura do tipo transgranular (Javidi et al. 2014). O fenômeno acontece pelo desprendimento ou deterioração do revestimento dessas tubulações, dessa forma expõe a superfície ao meio agressivo (Fang et al. 2003). Ramificações na superfície de fratura e corrosão lateral nas paredes da trinca são características. Hidrogênio, dióxido de

carbono e bactérias redutoras de sulfato (BRS) são os principais agressores (Javidi et al. 2014; Fang et al. 2003).

Yang (2014) publicou um artigo sobre produtos de corrosão protetores para tubulações. O autor relata que  $\text{CO}_2$  em solução aquosa em contato com aço, sob condições específicas de temperatura e composição química, pode levar à formação de um precipitado na superfície do aço, que é uma camada densa, estável e protetora de carbonato ferroso ( $\text{FeCO}_3$ ). No entanto, condições ideais para a formação de produtos de corrosão protetores raramente são satisfeitas em aplicações reais, o que torna o uso de inibidores químicos justificável.

Em outro estudo, Alizadeh et al. (2013) estudaram a influência que íons cloreto tem sobre o comportamento de corrosão ao longo de uma ampla faixa de pH para diversos metais e ligas. Os autores comentam que o filme de proteção gerado é sensível a esse tipo de agente agressivo, e que a adsorção dos íons cloreto na superfície leva à ruptura sucessiva da camada de  $\text{FeCO}_3$  em pontos susceptíveis (defeitos e falhas) até atingir a superfície do metal base. A penetração desses íons ao metal provoca o surgimento de complexos solúveis de metal-cloreto, que substituem óxidos estáveis e criam sítios de corrosão localizada.

Recentemente, Eliyan et al (2015) investigaram a influência da concentração de bicarbonato na formação de filmes passivos em amostras de API X100 soldadas, especialmente na zona termicamente afetada (ZTA). Observou-se que filmes formados nas soluções mais concentradas de bicarbonato (pH em torno de 8,5) apresentavam caráter mais protetor, estável, mais baixas densidades de corrente e que o crescimento dos filmes acontecia mais rapidamente do que aqueles filmes formados em soluções menos concentradas. Ainda investigando amostras do aço API X100, Gadala et al (2014) estudaram extensivamente a influência do teor de bicarbonato em soluções com e sem a presença de íons cloreto e sulfato, e com variações na temperatura. Os resultados mostram que a formação de um filme passivo estável acontece em soluções com alta concentração de bicarbonato (pH aproximadamente 9,0) e com um aumento de temperatura. Íons sulfato são menos perigosos do que cloretos, e um efeito sinérgico entre ambos causa redução na passividade. O comportamento capacitivo do filme passivo aumenta conforme se aumenta o pH e a temperatura; espécies aniônicas reduzem o efeito.

Xue et al (2010) relataram que, quando o aço X80 é exposto a um alto pH, em torno de 9,5, a corrosão sob tensão ocorre devido à dissolução seletiva e ruptura repetida do filme passivo ao longo dos contornos de grão. Geralmente, esses aços podem ser passivados em soluções concentradas de carbonato/bicarbonato. Xue et al (2010) afirmam que os filmes passivos formados se comportam como um semicondutor e essas propriedades de condução desempenham um papel essencial na corrosão e na CST. Na presença de espécies agressivas como íons cloreto o filme passivo pode ser quebrado e iniciar a corrosão por pite. Os pites geralmente são os incubadores da CST nesses aços.

Em outro artigo, Zhu et al. (2006) verificaram que o aço API X70 quando exposto à radiação ultravioleta sofria um aumento em seu potencial de pite. Os ensaios foram realizados em solução de borato (pH 8,4); adicionou-se 0,02M de NaCl e as amostras foram polarizadas anodicamente com e sem iluminação. A análise de Mott-Schottky mostrou que a densidade de doadores diminuiu conforme se aumentava o potencial aplicado e o tempo de iluminação, ou seja, a luz ultravioleta provocou mudanças na superfície do filme passivo, diminuindo a quantidade de doadores, e, logo, o quão menor for a concentração de defeitos/dopantes menor é a absorção de íons cloreto, resultando em mudanças nas propriedades eletrônicas do filme. Portanto, amostras iluminadas tiveram menor susceptibilidade à corrosão por pite.

Niu et al (2007) realizaram ensaios de voltametria cíclica em amostras de aço API 5L X70 variando: taxa de varredura, potencial de reversão, soluções com baixas concentrações de bicarbonato e atmosferas (aerada/desaerada). Perceberam que há formação de uma camada pré-passiva de hidróxido de ferro, porosa e instável. Não há formação de camada de óxido estável em pH neutro. Um aumento da concentração de íons bicarbonato resultava no desaparecimento da camada pré-passiva (em elevadas concentrações formar-se-ia uma camada de óxido estável). A entrada de oxigênio na solução induzia a saída de CO<sub>2</sub>, ocorrendo a formação de óxido estável na superfície, e logo, um aumento do pH. A solução contendo íons agressivos provocou um aumento no valor da densidade de corrente, logo, a taxa de evolução de hidrogênio e a oxidação foram maiores. Existe acidificação local, separação em sítios anódicos e catódicos na camada porosa, e gera-se muito hidrogênio; concluiu-se que o mecanismo assemelha-se ao de fragilização pelo hidrogênio.

Hernandez et al. (2010) investigaram filmes de corrosão formados por voltametria cíclica, com variação do potencial de formação, e filmes formados por imersão, variando o tempo de imersão, sobre o aço API X52. O eletrólito utilizado é padronizado pela National Association Corrosion Engineers (NACE), identificado como ID182, que é geralmente aplicado para testar o uso de inibidores de corrosão. É uma solução consideravelmente agressiva aos tubos API, pois contém cloro em sua composição. Os autores perceberam pelos resultados dos ensaios eletroquímicos que, apesar do eletrólito ser agressivo, os filmes de corrosão formados protegeram o substrato. Um aumento no potencial de formação ou no tempo de imersão produzia um filme fracamente mais protetor e capacitivo. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes formados não tinham compacidade, aparentavam porosidade, e, portanto, fracamente aderidos, mesmo quando os potenciais de reversão ficavam mais positivos ou quando o tempo de imersão aumentava.

A modificação de superfície foi por íons de silicato tema do trabalho publicado por Izquierdo et al. (2015). Os autores produziram filmes anódicos potenciostáticos em amostras de aço carbono e aço inoxidável em solução de metassilicato por 40 minutos. Íons silicato são geralmente utilizados como inibidores de corrosão em dutos que transportam água devido à sua baixa toxicidade aliada à sua capacidade de formar filmes estáveis. No entanto, para o ensaio de polarização potenciodinâmica foi utilizado um eletrólito que teve um aumento gradativo na concentração de cloreto de sódio (NaCl). Izquierdo et al. (2015) observaram que houve uma melhoria significativa da proteção contra a corrosão do metal base mesmo no eletrólito com maior concentração de NaCl, e que o mesmo tratamento juntamente com a solução de metassilicato de sódio poderia ser efetivo a outros metais também.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Eletrodo

O material (eletrodo) estudado foi o aço API 5L X80, fornecido pela USIMINAS, cuja composição química está mostrada na Tabela 2. O material estava em formato de barra com 14 cm de comprimento e com área igual a  $6,25 \text{ cm}^2$  (secção quadrada).

Tabela 2 – Composição química do aço API 5L X80.

Massa (%)	C	Mn	Si	P	S	Nb	Al	Cr	V	Fe
	0,04	1,75	0,20	0,02	0,002	0,065	0,025	0,11	0,025	Bal.

### 4.2. Preparação de amostras

A barra metálica foi cortada em forma de pequenas placas, com área média de  $0,28 \text{ cm}^2$  e espessura média de 0,5 cm. As amostras foram unidas a um fio de cobre por meio de cola condutiva de prata e, então, foram embutidas em resina epóxi de cura a frio. Após a cura, as amostras foram submetidas a lixamento mecânico sequencial com aumento da granulação das lixas, partindo da grana de 180 até a de 2400, e, em seguida, foram polidas usando como abrasivo uma suspensão de alumina de  $0,5 \mu\text{m}$ .

### 4.3. Produção de filmes anódicos sobre o aço API 5L X80 em soluções agressivas, tipicamente encontradas pelos aços da série API em operação

Foram escolhidos dois tipos de eletrólitos para reproduzirem os meios aos quais os aços API 5L X80 são geralmente expostos:

- Solução ácida (pH ~ 1,5): 1,64 M de NaCl, 0,018 M de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,055 M de  $\text{CaCl}_2$ ,  $9,3 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 0,77 M de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e temperatura ambiente; Solução adaptada da National Association of Corrosion Engineers (NACE) – NACE ID 182. (Hernandez et al. 2010).
- Solução alcalina (pH ~ 9): 0,1 M  $\text{CaCl}_2$ , 0,01 M NaOH também à temperatura ambiente. (Sridhar et al. 2001)

A formação de filmes de óxido associada aos eletrólitos supracitados foi realizada por meio de ensaios de voltametria cíclica, que simulou um desgaste acelerado da superfície do substrato comparativamente às condições naturais; e ensaio por imersão. Com base nos resultados obtidos com os filmes formados em solução ácida e



básica por voltametria cíclica, decidiu-se realizar os ensaios por imersão apenas em solução alcalina.

#### **4.3.1. Voltametria Cíclica**

##### **4.3.1.1. Descrição da técnica**

A princípio, a voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução adjacente a essa superfície (eletrólito). Classifica-se como uma técnica dinâmica, pois existe a presença de corrente elétrica na célula eletroquímica, esta corrente é monitorada em função da aplicação de um potencial controlado. Mensuram-se, portanto, informações sobre a corrente que surge entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (Habekost e Aristov, 2015). Correlacionando, ao presente trabalho, tem-se que: eletrodo de trabalho (aço API 5L X80), contra-eletrodo (fio de platina), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o eletrólito foi variado (solução ácida e alcalina). Portanto, mede-se corrente em função do potencial aplicado, e esse resultado é denominado voltamograma (Habekost e Aristov, 2015). Diversos processos podem ocorrer na interface do eletrodo de trabalho durante o ensaio, sucintamente: transferência de massa (ocorre geralmente por difusão), transferência de carga (ocorrem na interface eletrodo-solução e geram corrente que é responsável por carregar a dupla camada elétrica existente nessa interface), reações químicas (protonação, decomposição, adsorção e etc.) (Habekost e Aristov, 2015).

Especificamente sobre voltametria cíclica, é uma técnica geralmente utilizada para aquisição de informações de processos eletroquímicos. É uma técnica eficiente devido à sua característica de fornecer ao usuário diretrizes sobre a termodinâmica de processos redox, cinética de reações que envolvem transferência de elétrons e reações químicas (comumente sobre processos de adsorção) (Habekost e Aristov, 2015). O ensaio inicia-se com a aplicação de um potencial no qual nenhuma redução ocorre; variações no potencial em regiões mais positivas ou negativas (anódicas ou catódicas) geram picos de oxidação ou redução, respectivamente. Supondo uma reação reversível, os picos terão a mesma magnitude (Kissinger e Heineman, 1983). A instrumentação necessária para realização do ensaio é: um potenciostato, computador para registrar os

gráficos de corrente em função do potencial. E, portanto, ao final do ensaio tem-se um voltamograma cíclico.

#### 4.3.1.2. Descrição do ensaio

Foi utilizada uma célula convencional com arranjo de três eletrodos: i) eletrodo de referência de Ag/AgCl; ii) fio de platina pura como contra-eletrodo e iii) eletrodo de trabalho (aço API 5L X80). As curvas voltamétricas foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto (PCA), seguindo na direção anódica (potenciais mais positivos) até um potencial de reversão ( $E_{rev}$ ). Em seguida foram realizadas varreduras no sentido catódico, sendo o eletrodo polarizado catodicamente até o potencial final correspondente ao valor do PCA. Vários experimentos foram realizados, empregando diferentes potenciais de reversão, formando assim produtos de corrosão sob condições distintas de varredura. Os potenciais de reversão empregados foram de +0,25 V, +0,50 V, +1,0 V, +1,5 V e +2,0 V em relação ao PCA. Ao longo do texto, as condições serão identificadas apenas com o valor do potencial, assumindo-se que este é dado em relação ao PCA. A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  para todas as condições. Foram feitos seis ciclos de polarização para cada condição. Foram testadas quatro amostras para cada condição, a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados. O PCA de todas as amostras foi monitorado por 10 min. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, empregando potenciostato/galvanostato da marca Ivium, modelo Ivium-n-Stat.

#### 4.3.2. Ensaio de imersão

O ensaio consistiu em imergir amostras de aço API 5L X80 na solução alcalina descrita na seção 4.3, em temperatura ambiente, pelos seguintes períodos: 10 e 20 dias. Foram imersas 4 amostras para cada condição.

#### 4.4. Produção de filmes anódicos sobre o aço API 5L X80 em solução de metassilicato de sódio

Para a formação de uma película protetora sobre o aço API 5L X80 utilizou-se uma solução baseada em íons de silicato, devido à sua capacidade de formar filmes estáveis e até mesmo à sua baixa toxicidade. O seguinte eletrólito foi selecionado:

- a) Solução de metassilicato de sódio:  $1\text{M Na}_2\text{SiO}_3$ . (Izquierdo et al. 2015)

Foram conduzidos ensaios de cronoamperometria para a produção artificial de camadas protetoras e, conduziram-se também ensaios de tempos imersão para avaliar a formação natural destas camadas.

#### **4.4.1. *Cronoamperometria***

##### **4.4.1.1. Descrição da técnica**

A cronoamperometria, como o próprio nome sugere, é uma técnica eletroquímica que mensura a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo, e o potencial é mantido constante. A corrente está relacionada com o gradiente de concentração de espécies que se oxidam na superfície do eletrodo de trabalho. A técnica é muito útil para determinar coeficientes de difusão, já que o transporte de massa ocorre por difusão, além de ser útil para investigação de mecanismos e cinética (Bard e Faulkner, 2001).

##### **4.4.1.2. Descrição do ensaio**

Para o ensaio de cronoamperometria utilizou-se o mesmo arranjo convencional de três eletrodos (seção 4.3.1). Monitorou-se o PCA das amostras por 10 min e, em seguida, foi fixado o potencial de +1,5 V, que foi mantido pelo tempo de 30 e 60 minutos. Foram testadas quatro amostras para cada condição, a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e em um potenciostato/galvanostato da marca Ivium, modelo Ivium-n-Stat.

#### **4.4.2. *Ensaio de imersão***

O ensaio consistiu em imergir amostras de aço API 5L X80 em solução de metassilicato de sódio, em temperatura ambiente, pelos seguintes períodos: 10 e 20 dias. Foram imersas 4 amostras para cada condição.

### **4.5. Comportamento de corrosão**

#### **4.5.1. *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)***

##### **4.5.1.1. Descrição da técnica**

Basicamente, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma ampla faixa de frequências, entre  $10^{-3}$  até  $10^4$  Hz, em um potencial fixo com o intuito de adquirir informações sobre as características elétricas da interface formada entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito. Essa interface pode ser entendida

como um capacitor fino que se forma entre o eletrodo carregado e os contra-íons alinhados paralelamente (Park e Yoo, 2003). A Figura 8a representa uma superfície carregada em um eletrólito. A Figura 8b representa a interface modelada em circuitos elétricos equivalentes.

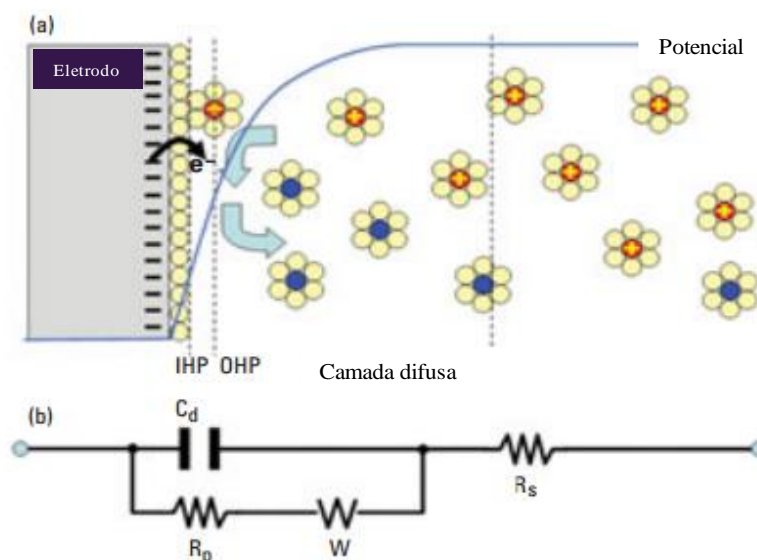


Figura 8 – a) interface eletrodo-eletrólito; b) interface eletrodo-eletrólito modelada por circuitos elétricos equivalentes;  $R_s$ : resistência da solução;  $R_p$ : resistência de polarização;  $C$ : capacitância da dupla camada elétrica;  $W$ : elemento de Warburg.

Adaptado de Park e Yoo (2003).

O diagrama de Nyquist é construído a partir da representação das componentes de impedância real e imaginária do sistema, como mostra a Figura 9. Pelo diagrama é possível observar os efeitos da impedância, por exemplo, para altas frequências tem-se a impedância somente relacionada à resistência da solução ( $R_s$ ), enquanto para baixas frequências a impedância é dada pela soma das resistências da solução e de polarização, ( $R_s$ ,  $R_p$ ) (Park e Yoo, 2003).

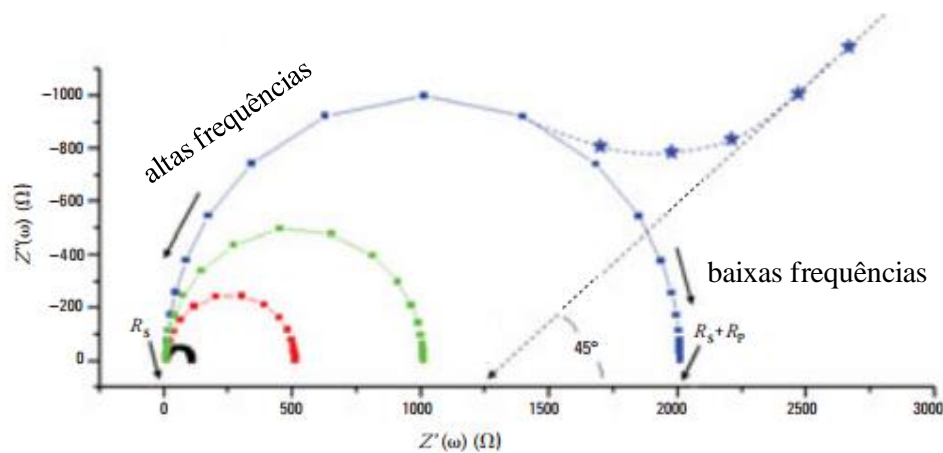


Figura 9 – Representação do diagrama de Nyquist. Adaptado de Park e Yoo (2003).

O diagrama de Bode (módulo de  $Z$ ) representa a variação da impedância absoluta em função da frequência. Observa-se, pela Figura 10a, que em altas frequências a resistência ôhmica governa a impedância do sistema. Entretanto, em baixas frequências, de forma análoga ao diagrama de Nyquist, tem-se a soma da resistência da solução e de polarização (Park e Yoo, 2003).

A variação do ângulo de fase em função da varredura de frequências é mostrada na Figura 10b, pelo diagrama de Bode (ângulo de fase). Nota-se que o ângulo de fase é próximo de zero quando se aplicam frequências próximas de zero, justificando, portanto, o comportamento resistivo do sistema. E, quando as frequências tem seu pico máximo, próximo a  $-90^\circ$ , verifica-se apenas o comportamento capacitivo do sistema, no caso, a capacitância da dupla camada elétrica (Park e Yoo, 2003).

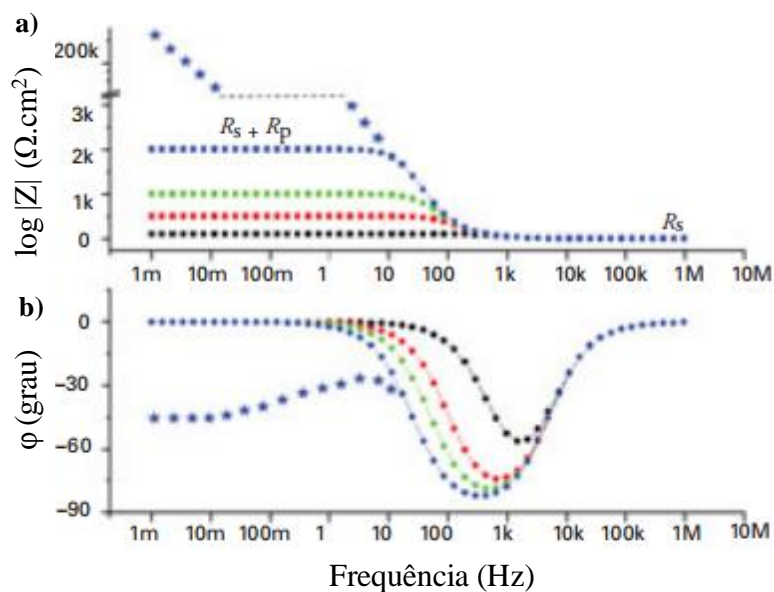


Figura 10 – Representação do diagrama de Bode: a) módulo de Z e b) ângulo de fase.

Adaptado de Park e Yoo (2003).

O diagrama de Bode (módulo de Z) representa a variação da impedância absoluta em função da frequência. Observa-se que em altas frequências a resistência ôhmica governa a impedância do sistema. Entretanto, em baixas frequências, de forma análoga ao diagrama de Nyquist, tem-se a soma da resistência da solução e de polarização (Park e Yoo, 2003).

#### 4.5.1.1. Descrição do ensaio

Inicialmente, monitorou-se o PCA de todas as amostras por 30 min. Em seguida, foram realizadas medidas de EIE no PCA de cada amostra, em solução de 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e em temperatura ambiente. A escolha desse eletrólito para avaliação do comportamento de corrosão foi baseada em informações da literatura, sendo que o meio empregado é amplamente utilizado para avaliar o desempenho de aços da série API frente à corrosão (Zhu, 2014; Zhang, 2009a; Parkins, 1996). As condições foram:

- a) Entre 100 kHz e 10 mHz para as amostras providas da solução ácida e básica; e
- b) Entre 40 kHz e 10 mHz para as amostras providas da solução de metassilicato.

Todas as amostras com 10 pontos por década de frequência e amplitude do sinal de perturbação de  $\pm 10$  mV.

#### 4.5.2. Polarização potenciodinâmica

As amostras tiveram sua resistência à corrosão avaliada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica

##### 4.5.1.1. Descrição da técnica

É uma técnica comumente utilizada para obter informações sobre o comportamento do eletrodo de trabalho em um eletrólito estando sujeito a uma varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no PCA ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a uma taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar o formato das curvas de polarização. A curva experimental obtida utilizando este procedimento denomina-se curva de polarização potenciodinâmica. A Figura 11 mostra um exemplo de uma curva de polarização potenciodinâmica (Wolyne, 2003). Nota-se que a curva é dividida entre dois ramos: catódico e anódico, e no ramo anódico tem-se: região ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, o que é dependente do pH do eletrólito, da composição química do material e de outros fatores (McCafferty, 2010).

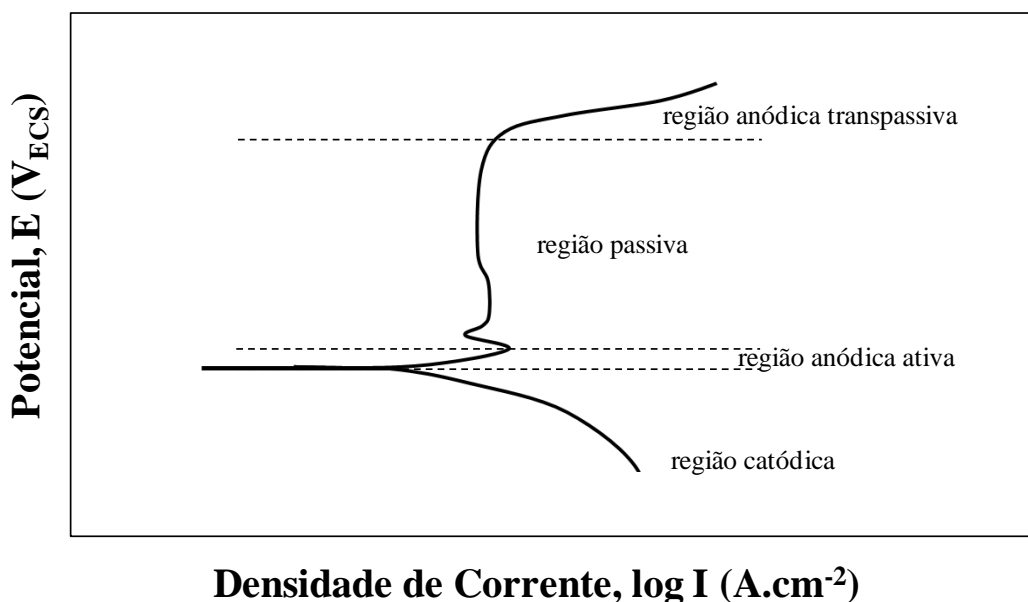


Figura 11 – Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica. Adaptado de MacCafferty (2010)

#### 4.5.1.1. Descrição do ensaio

O ensaio foi realizado empregando-se o mesmo eletrólito utilizado para as medidas de EIE (seção 4.5.1). Foi utilizada novamente uma célula convencional com arranjo de três eletrodos (seções 4.3.1 e 4.4.1). As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas na faixa de potenciais entre -300 mV em relação ao PCA até +1,0 V, com taxa de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Para efeito de comparação foram testadas também amostras que não foram submetidas à formação de filmes, ou seja, sem filme anódico. Os ensaios foram conduzidos no potenciostato/galvanostato Ivium-n-Stat. Foram testadas 4 amostras para cada condição .

#### 4.6. Morfologia dos filmes

A morfologia dos produtos de corrosão foi avaliada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), (Leo, 440I e Hitachi TM 3000). E, também, por microscopia confocal de varredura a laser (Olympus, LEXT OLS4100).

#### 4.7. Propriedades eletrônicas dos filmes

Para determinar a estrutura eletrônica dos filmes utilizou-se a abordagem de Mott-Schottky. O método consiste basicamente em medidas de capacitância em uma frequência específica, com o eletrodo de trabalho imerso no eletrólito a uma temperatura conhecida.

##### 4.7.1. Abordagem de Mott-Schottky

###### 4.7.1.1. Descrição da técnica

A compreensão da abordagem de Mott-Schottky envolve diversos conceitos e definições, os principais deles serão recapitulados nesta seção.

- Semicondutor extrínseco tipo-p: é aquele que apresenta um excesso de cargas positivas. Para uma camada de óxido semicondutora do tipo-p, cargas positivas em excesso são denominadas receptores (ou aceitadores), e são dadas por lacunas ou buracos eletrônicos.
- Semicondutor extrínseco tipo-n: é aquele que apresenta um excesso de cargas negativas. Associando o conceito a uma camada de óxido, as cargas negativas são dadas por lacunas de íons metálicos.
- Buracos eletrônicos ou lacunas de íons metálicos atuam como portadores de carga em um semicondutor e são chamados de dopantes.



No estudo de semicondutores nota-se frequentemente um parâmetro denominado potencial de banda plana ( $U_{FB}$ ); este parâmetro pode ser definido como o potencial onde o semicondutor não acumula cargas. Esta condição corresponde ao máximo valor da capacitância em um gráfico de Mott-Schottky. Relacionando o potencial de banda plana à corrosão de metais, tem-se que neste potencial existe a proteção do substrato, imediatamente acima deste potencial poderá ocorrer a corrosão por pite do metal passivo (Antunes, 2006).

Relembrar a definição da energia de Fermi também é de fundamental importância para a compreensão da abordagem de Mott-Schottky. A uma temperatura de 0 K, todos os elétrons ocuparão os estados quânticos de mais baixa energia. Nesta condição, um semicondutor estará com sua banda de valência totalmente preenchida por elétrons, enquanto a banda de condução estará totalmente vazia. A uma temperatura muito maior que  $T=0$  K, a ocupação dos estados será uma função estatística de probabilidade, de Fermi-Dirac, a qual prediz que um aumento de temperatura varie a ocupação dos estados de acordo com o nível de energia  $E = E_F$ , onde  $E_F$  é a energia de Fermi. Para um semicondutor do tipo-p, o nível de Fermi estará próximo à banda de valência, e para um semicondutor do tipo-n, o nível de Fermi estará próximo à banda de condução (Antunes, 2006).

Filmes de óxidos em aços são considerados semicondutores altamente dopados, com características de tipo-p e tipo-n, faz-se necessário definir a junção p-n. Nesses tipos de semicondutor, existe uma movimentação de elétrons e buracos eletrônicos, o que provoca o surgimento de uma corrente, denominada corrente de difusão. Durante a movimentação destes portadores de carga, existe a recombinação, que anula suas cargas, surgindo ao lado da junção uma região de carga nula, conhecida como camada de carga espacial (ou barreira de potencial), também conhecida como barreira Schottky. Ao passo que existe a recombinação de elétrons e buracos eletrônicos, há um aumento da barreira Schottky até atingir um ponto de equilíbrio, o que causa a distinção entre os dois materiais (tipo-p e tipo-n). A barreira Schottky atua como um contato retificador: permite o fluxo de corrente sob uma condição de potencial positivo e bloqueia o fluxo de corrente quando o potencial atua no sentido contrário (Antunes, 2006).

Para um semicondutor, a banda de condução está parcialmente preenchida com elétrons (ou parcialmente vazia), e sua energia é dada por  $E_c$ . A banda de valência,

entretanto, está completamente preenchida por elétrons, e sua energia é dada por  $E_v$ . A diferença entre as energias de condução e valência é chamada de banda proibida ( $E_g$ ). Quando um filme de óxido entra em contato com um eletrólito, existe o desenvolvimento de uma dupla camada elétrica na interface entre filme e eletrólito, e há uma queda não uniforme de potencial através do filme de óxido. Esta queda de potencial é relacionada à região de carga espacial. Por exemplo, quando se aplica uma tensão mais elevada do que o potencial de banda plana deste filme de óxido, o topo da banda de energia encurva-se para cima e aproxima do nível de Fermi. Portadores majoritários de carga são atraídos pelo campo elétrico e se acumulam na interface entre o metal e o filme. Esta situação é denominada condição de acumulação do semiconductor. O efeito contrário, por sua vez, é chamado de estado de depleção. É, portanto, quando a tensão aplicada é mais baixa que o potencial de banda plana, e, portanto, a banda de energia encurva-se para baixo, e os portadores de carga são expulsos da interface entre metal e semiconductor. O descritivo é válido para a condição de um semiconductor do tipo-n, o inverso acontece para um semiconductor do tipo-p (Antunes, 2006).

A junção mencionada, entre o filme de óxido (semiconductor) e o metal resulta em um contato ôhmico se a barreira Schottky for nula ou negativa. Para esta situação os portadores de carga fluirão livres para dentro ou para fora do semiconductor, com uma resistência mínima ao longo do contato (Antunes, 2006).

#### 4.7.1.2. Descrição do ensaio

As medidas de capacitância foram realizadas com uma frequência fixa de 1 kHz utilizando o mesmo eletrólito empregado para os ensaios de corrosão (seção 4.5) também em temperatura ambiente. O mesmo arranjo convencional de três células (seções 4.3.1, 4.4.1 e 4.5.1) foi utilizado também neste ensaio. O potencial de varredura foi de -1,0V até 0 V com variação gradual de 50 mV (*step*) na direção catódica. O potencial de circuito aberto foi monitorado por 30 minutos antes das medições. Foram testadas 4 amostras de cada condição.

### 4.8. Composição dos filmes

A composição dos filmes anódicos foi analisada com auxílio da técnica de espectroscopia Raman. Os ensaios foram conduzidos em um espectrômetro Raman triplo Horiba Jobin Yvon, com laser de comprimento de onda de 532 nm, potência de

0,8 mW, e na faixa espectral de 100 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  com 5 aquisições a cada 60 segundos. Foi utilizada uma lente de 50x para focar o laser sobre as amostras.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Filmes anódicos formados em soluções agressivas sobre o aço API 5L X80**

As curvas voltamétricas obtidas para os filmes formados em solução ácida após seis ciclos e suas micrografias correspondentes de microscopia confocal de varredura a laser são mostradas nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Conforme observado na Figura 12, ciclos de varredura, no sentido anódico e no sentido catódico, até um potencial de reversão previamente especificado levou à formação de uma camada de óxido sobre a superfície do aço API 5L X80, a qual se distribuiu de maneira irregular para todas as condições de potenciais, Figura 13. O aspecto poroso das camadas de óxido foi observado e, a porosidade dos filmes foi mais acentuada para os potenciais de reversão mais altos. Além disso, como mostra a Figura 12, o aumento na densidade de corrente associado aos potenciais de reversão específicos de cada amostra pode estar relacionado à espessura do filme de óxido formado, embora o mesmo não tenha se distribuído uniformemente pela superfície.

Observa-se, ainda, nas condições de potenciais de reversão mais baixos, são eles: 0,25 V, 0,50 V, 1,0 V (Figura 12a, 12b e 12c) em relação ao PCA de cada amostra, que não houve variação da densidade de corrente durante o crescimento, tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico (Figura 12). Entretanto, quando os potenciais de reversão são elevados para 1,5 V e 2,0 V (Figura 12d e 12e) em relação ao PCA de cada amostra, existe uma pequena redução da densidade de corrente no sentido anódico, sugerindo a formação de uma camada de óxido. Especialmente para a amostra de 2,0 V (Figura 12e), nota-se uma redução no sentido catódico, que possivelmente danificou substancialmente o produto de corrosão formado no sentido da varredura anódica.

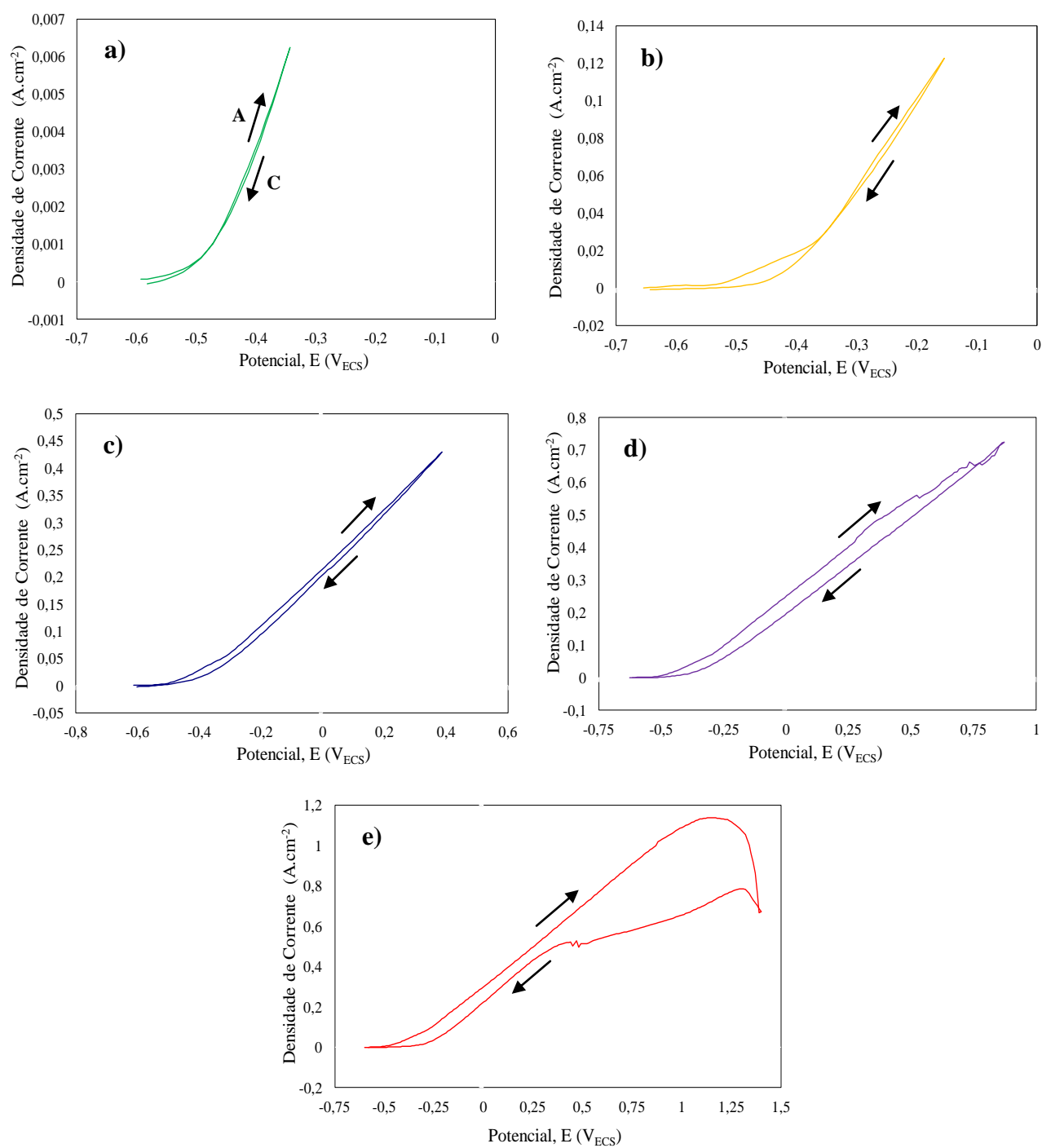


Figura 12 – Comparação entre voltamogramas dos filmes formados em solução ácida sob os seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,50V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V.

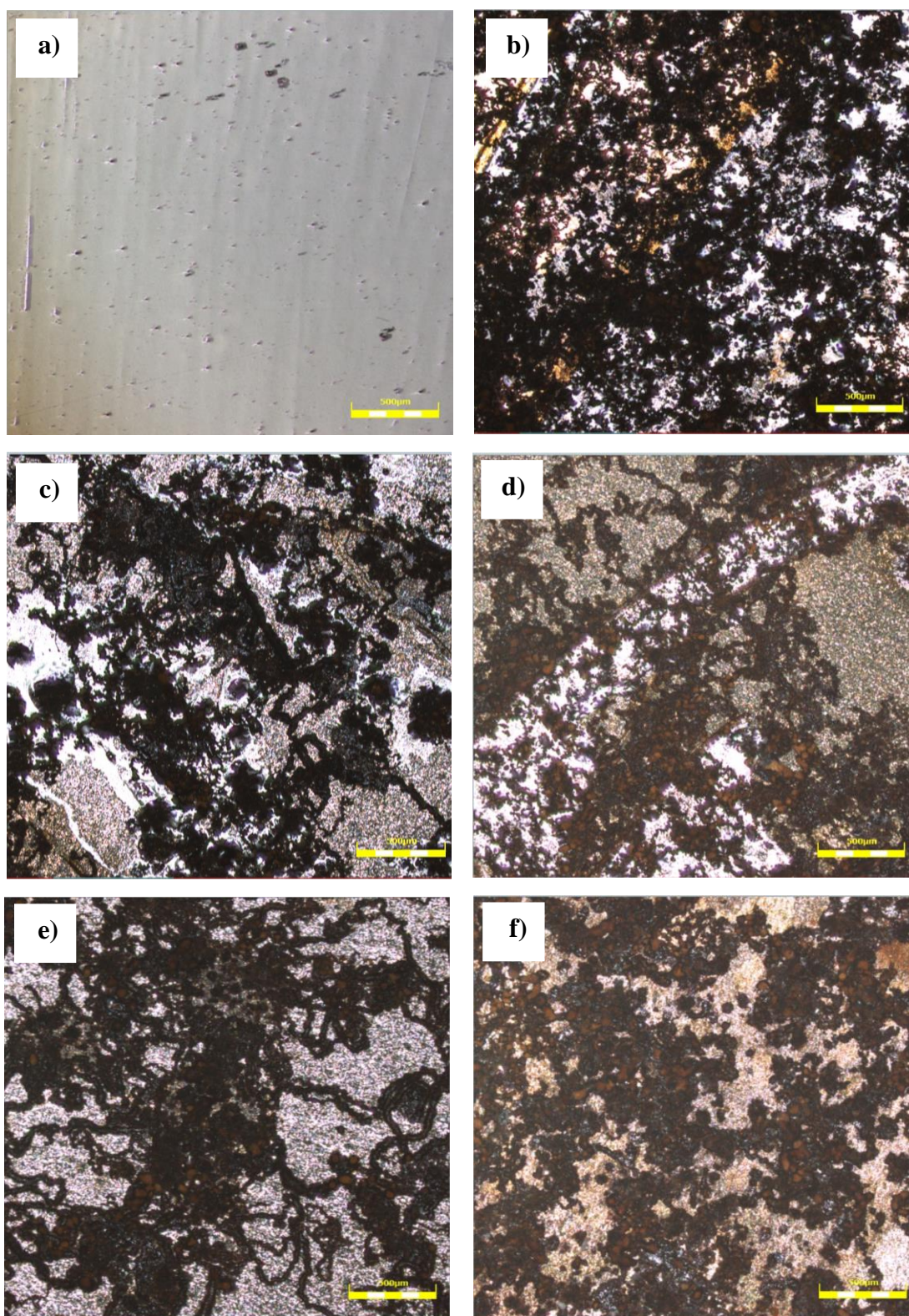


Figura 13 – Micrografias obtidas no microscópio confocal com aumento de 50x da amostra sem filme e amostras com filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida sob os seguintes potenciais: a) Sem filme; b) 0,25V; c) 0,50V; d) 1,0V; e) 1,5V; f) 2,0V.

Os voltamogramas obtidos para os filmes formados em solução alcalina após seis ciclos e suas correspondentes micrografias de microscopia confocal de varredura a laser são mostrados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

A Figura 14 apresenta os ciclos de varredura, no sentido anódico e no sentido catódico, até um potencial de reversão previamente especificado que levaram à formação de uma camada de óxido, à qual recobriu de maneira heterogênea a superfície do aço API 5L X80 para todas as condições de potenciais avaliadas, como mostra a Figura 15. Percebe-se que a amostra cujo filme foi formado sob o potencial de formação de 0,25 V (Figura 15a) teve um intenso pico no sentido anódico em aproximadamente -0,65 V, nota-se, de maneira semelhante, o aparecimento do mesmo pico intenso na região de -0,65 V para a amostra exposta ao potencial de 0,5 V (Figura 15b), entretanto, um pico de redução no sentido catódico, sugerindo que o filme foi um pouco danificado. A Figura 15c, referente à amostra formada sob o potencial de reversão de 0,5 V apresenta um pico de oxidação no sentido anódico na região de 0 V, sendo menos acentuado do que aqueles apresentados pelas amostras de 0,25 V e 0,5 V, respectivamente, no entanto, indica que a formação de produto de corrosão em sua superfície. As amostras sob o potencial de reversão de 1,5 V e 2,0 V (Figura 15d e 15e) comportaram-se de maneira similar, apresentaram um aumento da densidade de corrente à medida que se aumentou o potencial de reversão e, seus ciclos voltamétricos tiveram semelhança em seus formatos, ou seja, não apresentaram picos de oxidação e nem de redução significativa.



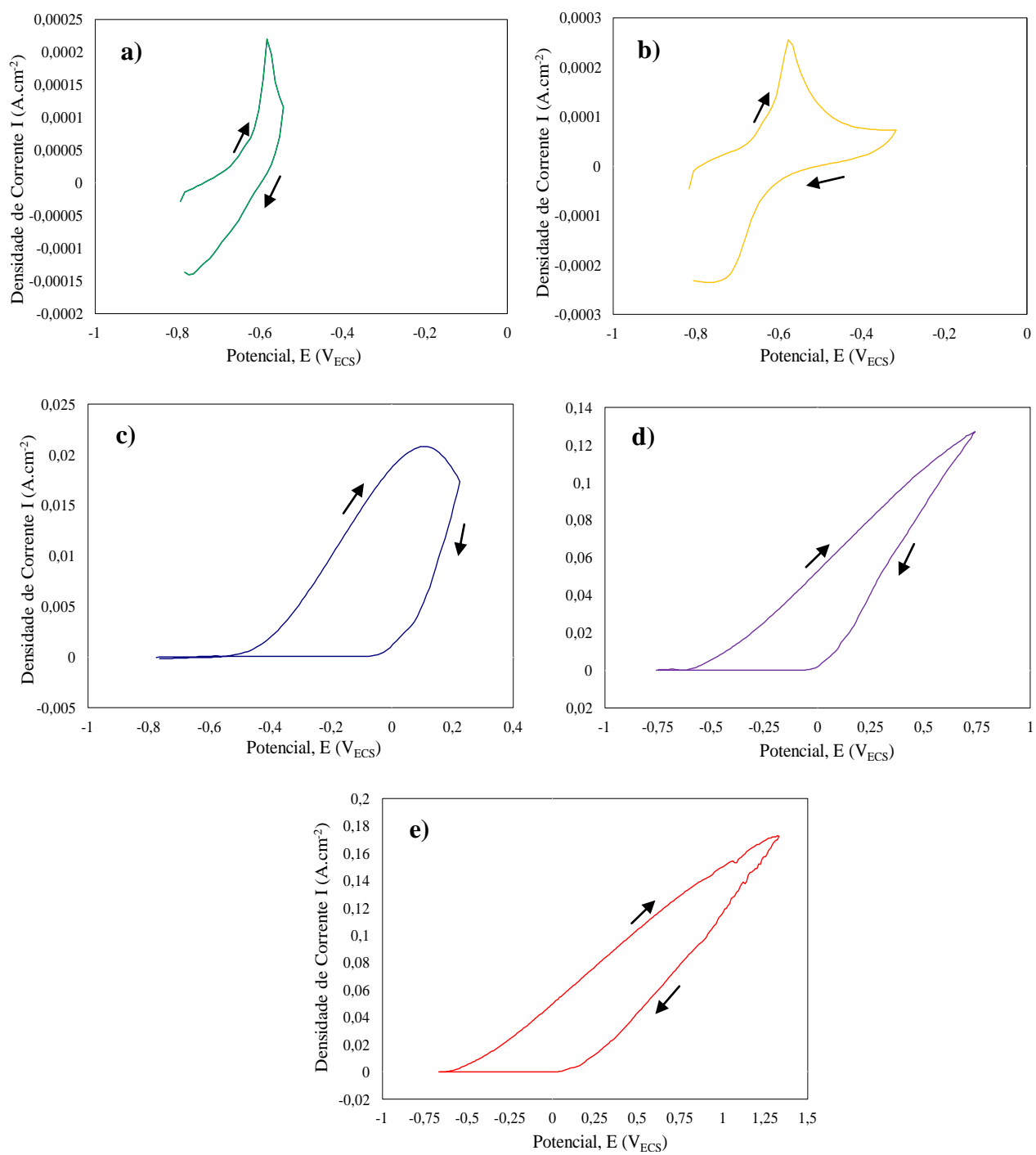


Figura 14 – Comparação entre voltamogramas dos filmes anódicos formados em solução alcalina sob os seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,50V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V.



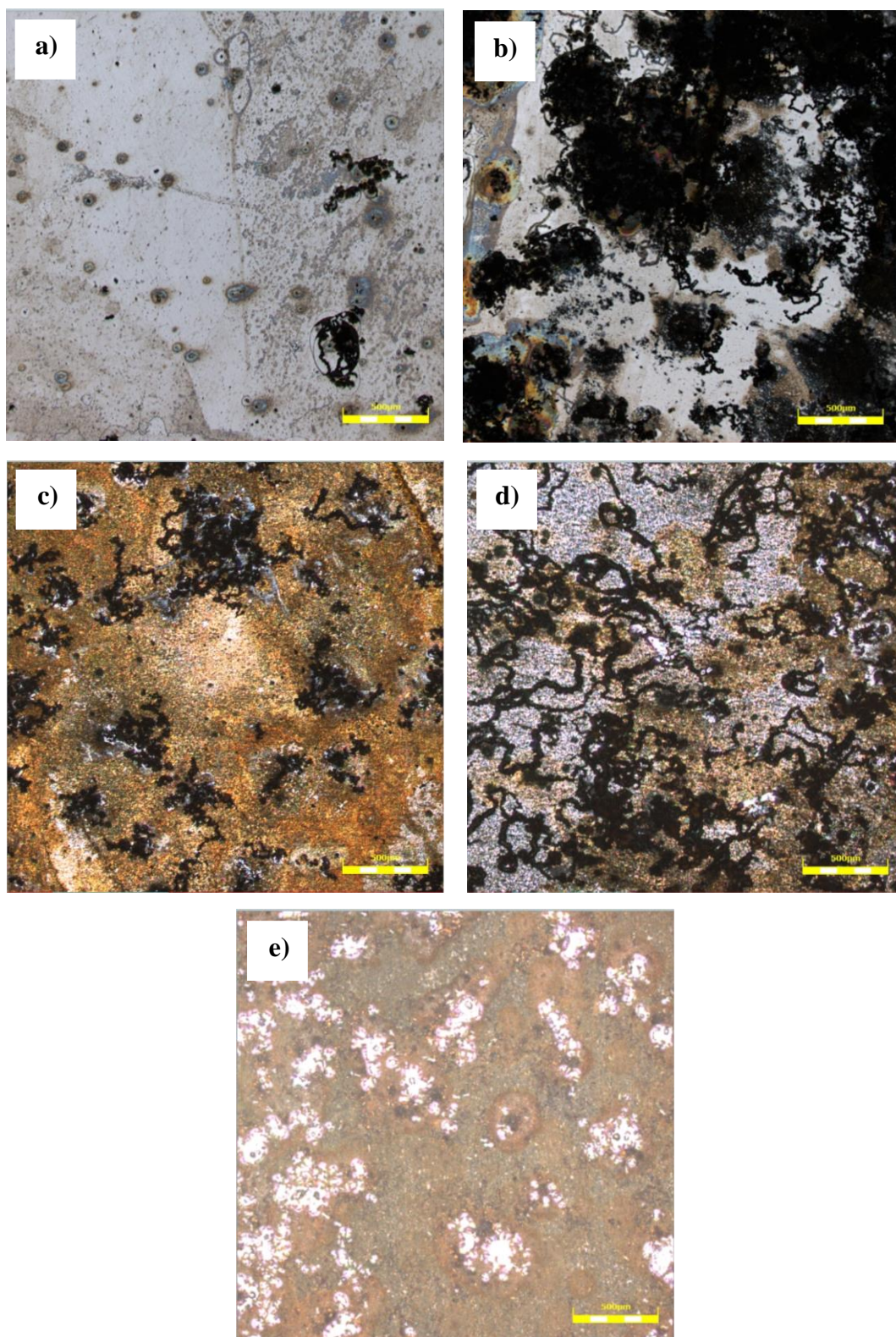


Figura 15 – Micrografias obtidas no microscópio confocal com aumento de 50x dos filmes anódicos formados em solução alcalina sob os seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,50V; c) 1,0V; d) 1,5V; e e) 2,0V.

Em comparação com os filmes formados em solução ácida, observa-se que os valores de densidade de corrente foram mais baixos para os filmes formados em solução básica, considerando o mesmo potencial de formação. Fato este que é associado à espessura das camadas formadas, pois os filmes são visualmente mais finos. A tendência de aumento da densidade de corrente com o potencial de formação do filme também foi observada na solução básica, e adicionalmente, nota-se que com a elevação do potencial de formação existe um maior recobrimento da superfície pela camada de óxido, embora esse filme também tenha aspecto irregular e seja descontínuo. Os filmes de óxido obtidos em solução alcalina foram também visualmente mais aderentes à superfície do aço em relação àqueles formados em solução ácida, especialmente para as seguintes condições de potencial: 1,0 V, 1,5 V e 2,0 V. Excetuando-se o filme formado sob a condição de potencial de 0,5 V (Figura 15b), que se mostrou com pouco produto de corrosão, e principalmente a condição de 0,25 V (Figura 15a), que apresentou apenas opacidade em comparação com o aço sem filme, sugerindo que a camada de óxido formada é de espessura bastante reduzida em comparação com as demais condições.

#### **5.1.1. Medidas de EIE e morfologia dos filmes**

##### **5.1.1.1. Medidas de EIE**

###### **A) Filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida**

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e Nyquist obtidos para os filmes anódicos formados por voltametria cíclica em solução ácida estão mostrados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente. Pelo diagrama de Bode (ângulo de fase) mostrado na Figura 16, observa-se que os filmes formados sob potenciais mais baixos, especialmente 0,25 V e 0,5 V, apresentaram comportamento menos capacitivo em baixas frequências do que os filmes formados sob potenciais mais altos, 1,5 V e 2,0 V. O aço sem filme, por sua vez, apresenta comportamento resistivo em baixas frequências, conforme indicado pela queda acentuada do ângulo de fase a partir de 100 Hz.

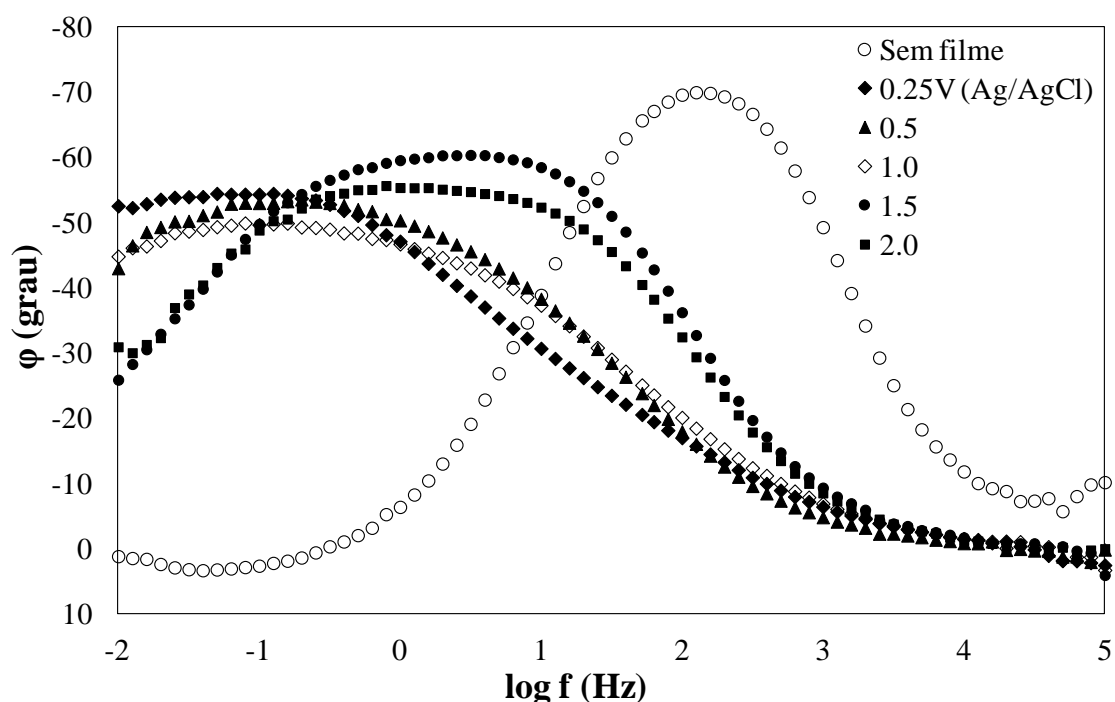


Figura 16 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Na Figura 17 são mostrados os diagramas de Bode (módulo de  $Z$ ), nos quais é possível observar que os valores mais altos de impedância foram obtidos para os filmes formados em 1,5 V e 2,0 V. Para todas as condições de potencial o comportamento do material é tipicamente capacitivo, com os diagramas de Bode apresentando uma relação linear entre o módulo de impedância e a frequência (em escalas logarítmicas) com inclinação próxima a -1 na região de média para baixas frequências. O aço sem filme, por outro lado, apresenta um comportamento resistivo nesta faixa de frequências para o qual o módulo de impedância independe da frequência.

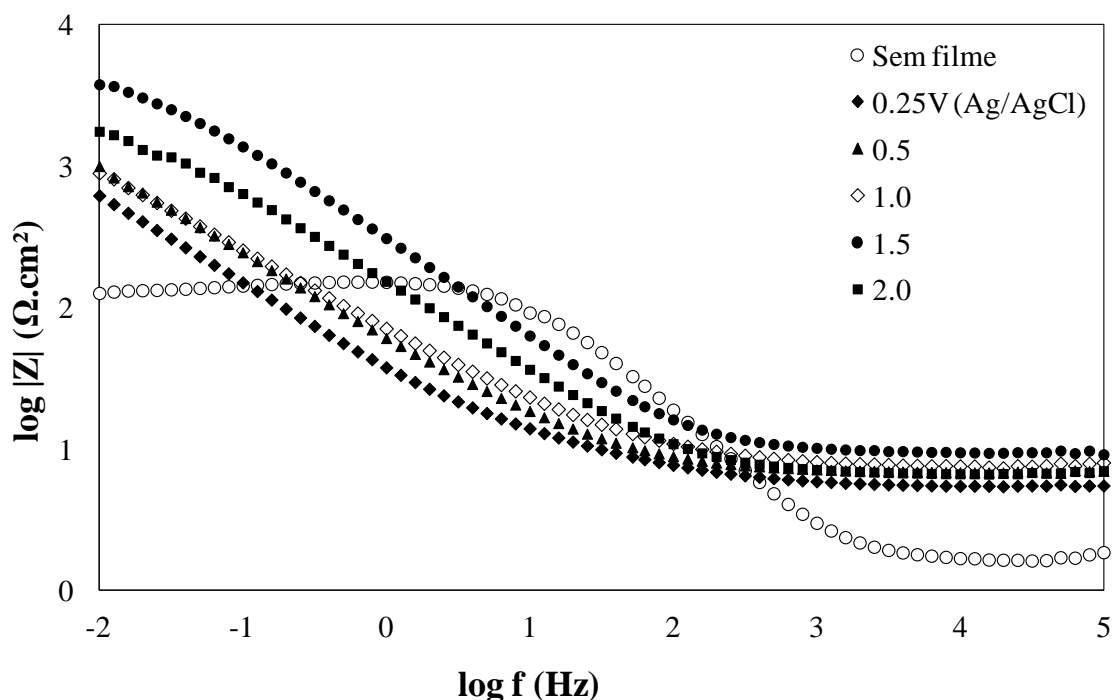


Figura 17 – Diagrama de Bode (módulo de  $Z$ ) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Diagramas de Nyquist mostram a variação da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) como uma função da parte real ( $Z'$ ), e tem o propósito de fornecer uma avaliação qualitativa do comportamento de corrosão. O diagrama de Nyquist para as amostras com filmes anódicos formados em solução ácida está mostrado na Figura 18. Nota-se a presença de um arco capacitivo, que está diretamente relacionado à resistência à corrosão de um eletrodo, de maneira tal que, quanto maior for o raio do arco capacitivo de uma determinada condição, maior será sua resistência à corrosão. No entanto, conforme observado nas imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser (Figura 13), os filmes formados em solução ácida por voltametria cíclica são defeituosos. A cobertura da superfície pelo filme anódico não é homogênea e, não se pode atribuir um caráter protetor para os filmes formados nesta condição. Além disso, o aumento da impedância é decorrente de um efeito de barreira parcial que o filme de óxido exerce sobre a superfície.

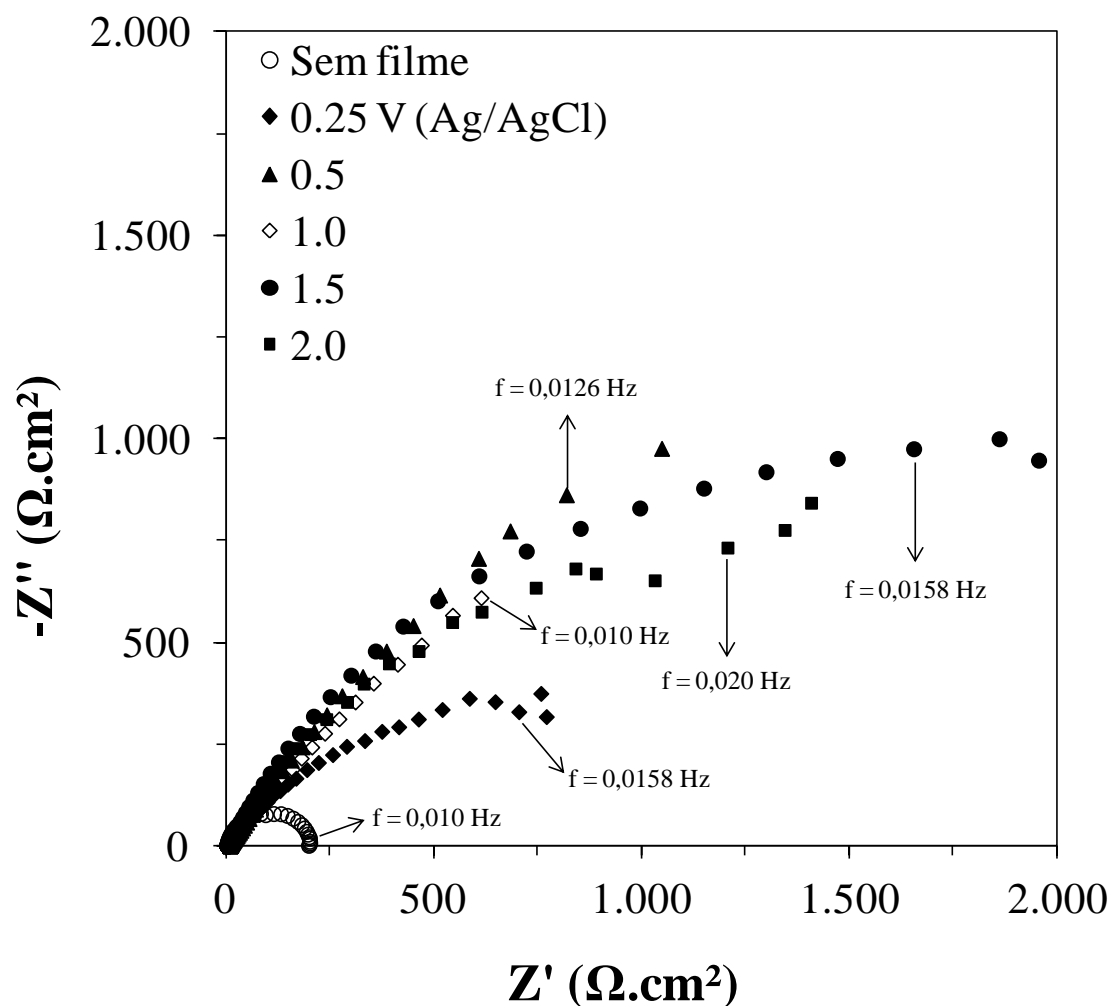


Figura 18 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### B) Filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de  $Z$ ) e Nyquist obtidos para os filmes anódicos formados por voltametria cíclica em solução alcalina estão mostrados nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostrados na Figura 19, indicam que os filmes formados sob potenciais 0,25 V e 1,0 V apresentaram comportamento mais capacitivo em baixas frequências do que os filmes formados sob potenciais mais altos, 1,5 V e 2,0 V, e também em 0,5 V.

Comparativamente às melhores condições de filmes formados em solução ácida, nota-se que em solução alcalina os filmes tem caráter mais protetor, pois os ângulos de fase permanecem mais capacitivos em baixas frequências.

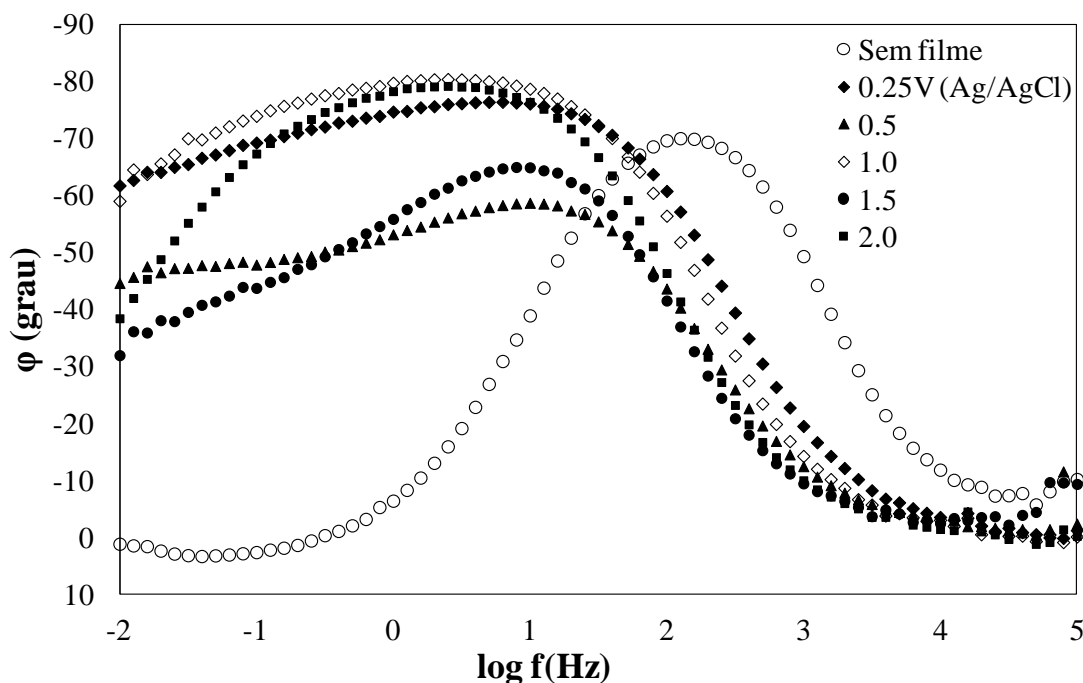


Figura 19 – Diagrama Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

O comportamento capacitivo expresso pelos valores absolutos de  $Z$  em função da frequência é mostrado pelo diagrama de Bode (módulo de  $Z$ ), na Figura 20. Em baixas frequências os filmes que ofereceram maiores estabilidades foram aqueles formados sob os potenciais de 1,0 V e 0,25 V, os quais apresentam os valores mais altos de impedância em baixas frequências.

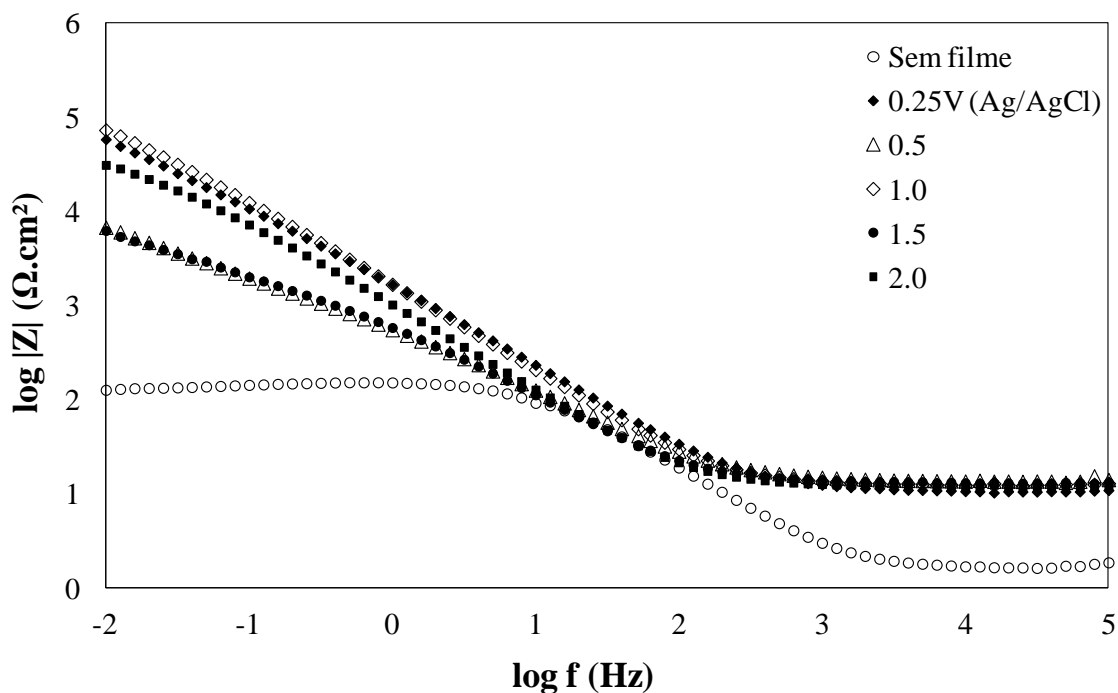


Figura 20 – Diagrama de Bode (módulo de Z) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A Figura 21, referente ao diagrama de Nyquist, sugere qualitativamente uma maior resistência à polarização das seguintes condições: 1,0 V e 0,25 V, o que confirma os resultados observados nos diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z). Observa-se, na Figura interna 21, que as impedâncias do eletrodo de trabalho sem filme são tão pequenas comparativamente aos eletrodos recobertos com filme de óxido, que foi necessário expandir a escala a fim de distingui-los. Entretanto, assim como comentado com relação aos filmes formados em solução ácida, esses filmes obtidos por voltametria cíclica em solução alcalina são defeituosos, como é mostrado nas imagens obtidas por microscopia confocal a laser (Figura 15). Existem descontinuidades na cobertura da superfície das amostras, portanto, novamente não é possível atribuir um caráter protetor à esses filmes. O efeito de barreira parcial promovido pelo filme anódico sobre a superfície é o responsável pelo aumento da impedância.

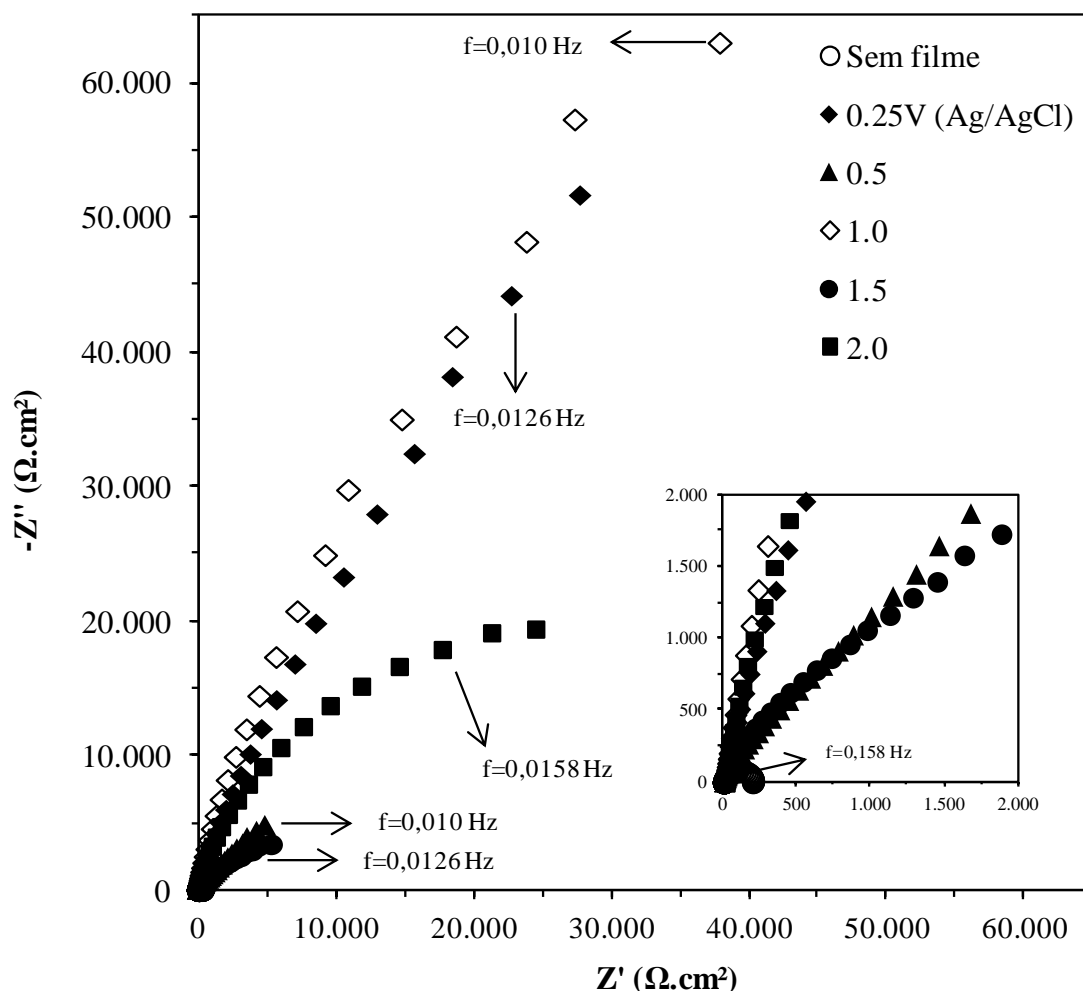


Figura 21 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### C) Filmes formados por imersão em solução alcalina

Ao longo do trabalho, não houve tempo suficiente para realizar ensaios de imersão nos dois tipos de eletrólitos usados para o crescimento dos filmes por voltametria cíclica. Assim, considerando que o ambiente mais comumente encontrado pelos aços da série API usados para transporte de petróleo e gás tem caráter básico e levando em consideração também o melhor desempenho frente à corrosão dos filmes formados em meio básico, decidiu-se realizar o ensaio de imersão apenas neste meio.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de  $Z$ ) e Nyquist de amostras submetidas ao ensaio de imersão em solução alcalina. A



respeito do diagrama de Bode (ângulo de fase), Figura 22, nota-se que à medida que a frequência diminui, de frequências médias para baixas, existe uma pronunciada queda no comportamento capacitivo do filme formado em 20 dias de imersão. Em contrapartida, o filme formado em 10 dias de imersão se manteve praticamente inalterado com a diminuição das frequências. Observa-se a tendência de que o comportamento capacitivo aumenta com tempos de imersão mais longos.

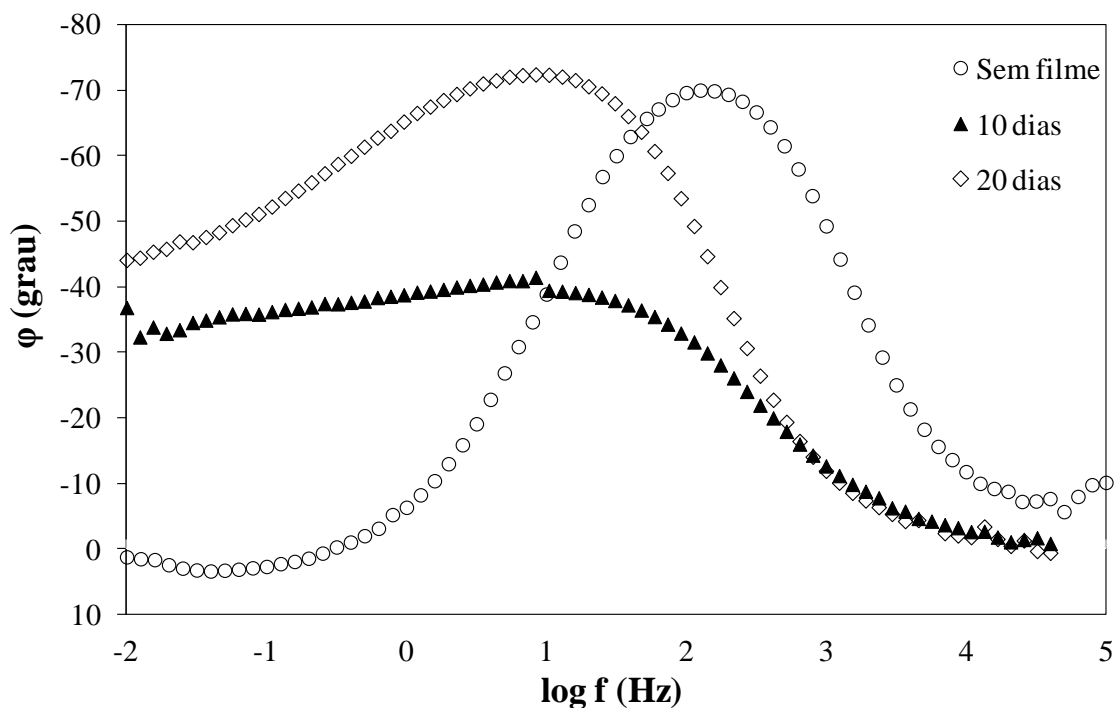


Figura 22 – Diagrama Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina em diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A Figura 23 representa o diagrama de Bode (módulo de Z). Percebe-se novamente a influência do tempo de imersão no comportamento eletroquímico dos filmes. Em baixas frequências, o tempo mais longo de imersão indicou maior módulo de impedância.

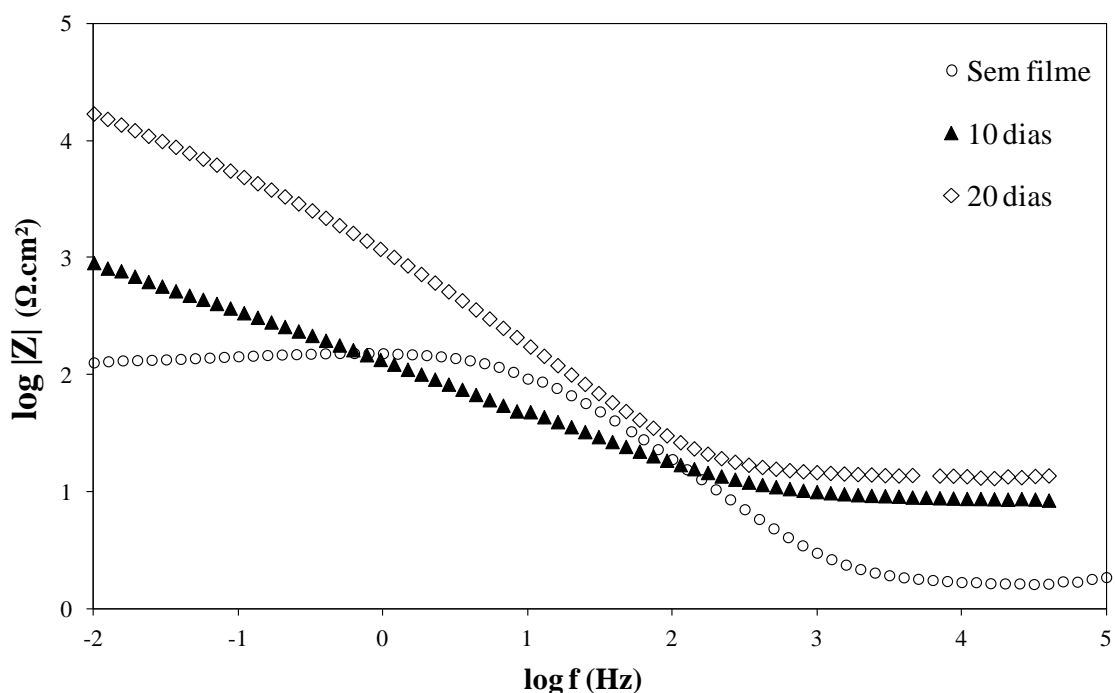


Figura 23 – Diagrama de Bode (módulo de Z) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina em diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

O diagrama de Nyquist, mostrado na Figura 24, confirma a maior resistência à polarização do filme formado em 20 dias de imersão em solução alcalina. Comparativamente aos melhores resultados obtidos pelos produtos de corrosão formados por voltametria cíclica em solução alcalina, nota-se que a impedância de filmes formados em imersão apresenta arcos capacitivos menores. Todavia, a melhor condição (20 dias), tem uma impedância mais alta que os filmes formados em solução ácida.

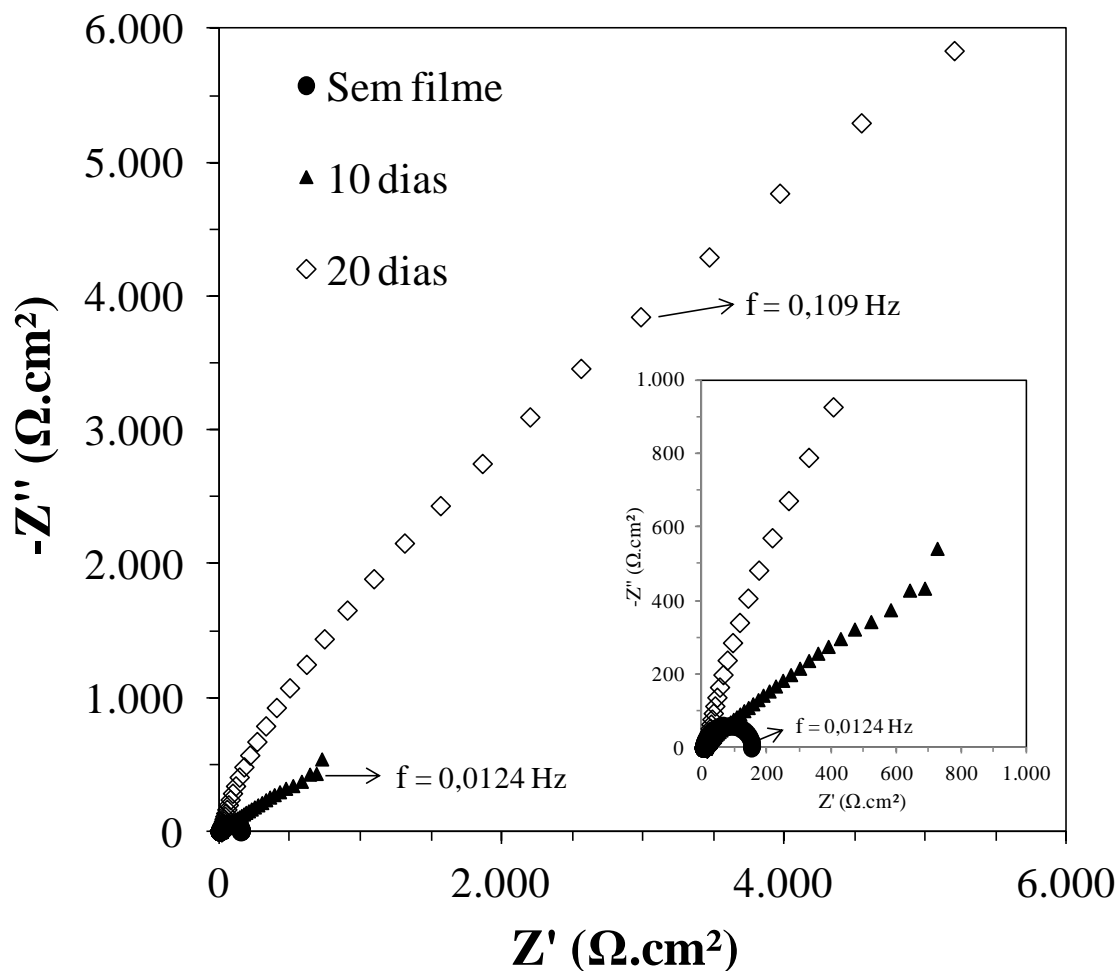


Figura 24 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina em diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 5.1.1.2. Morfologia

##### A) Filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes formados em solução ácida são mostradas na Figura 25. A morfologia do filme afeta significativamente o comportamento de corrosão do eletrodo. Compacidade, ausência de defeitos de superfície e boa adesão são requisitos que o filme deve atender quando se deseja reforçar o caráter protetor da superfície do substrato. A Figura 25 revela que os filmes formados a 0,25 V e a 0,5 V apresentam descontinuidades e defeitos (parte superior direita da Figura 25a e inferior esquerda 25b). Os filmes formados a 1,0 V (Figura 25c) e a 2,0 V (Figura 25e) cobrem a superfície em sua totalidade, no entanto,

aparentam uma superfície com aspecto rugoso. Todavia, como já indicado pelos resultados de EIE (diagramas de Nyquist e de Bode (módulo de  $Z$ )), o filme formado a 1,5 V, por sua vez, é mais compacto do que aqueles formados sob potencial de 1,0 V ou de 2,0 V, e, menos defeituoso que aqueles formados a 0,25 V ou a 0,5 V.

Essas imagens reforçam os resultados obtidos por microscopia confocal de varredura a laser para filmes formados em solução ácida (Figura 13), evidenciando que os filmes de óxido apresentam uma superfície defeituosa à qual foi menos acentuada para a condição de 1,5 V.

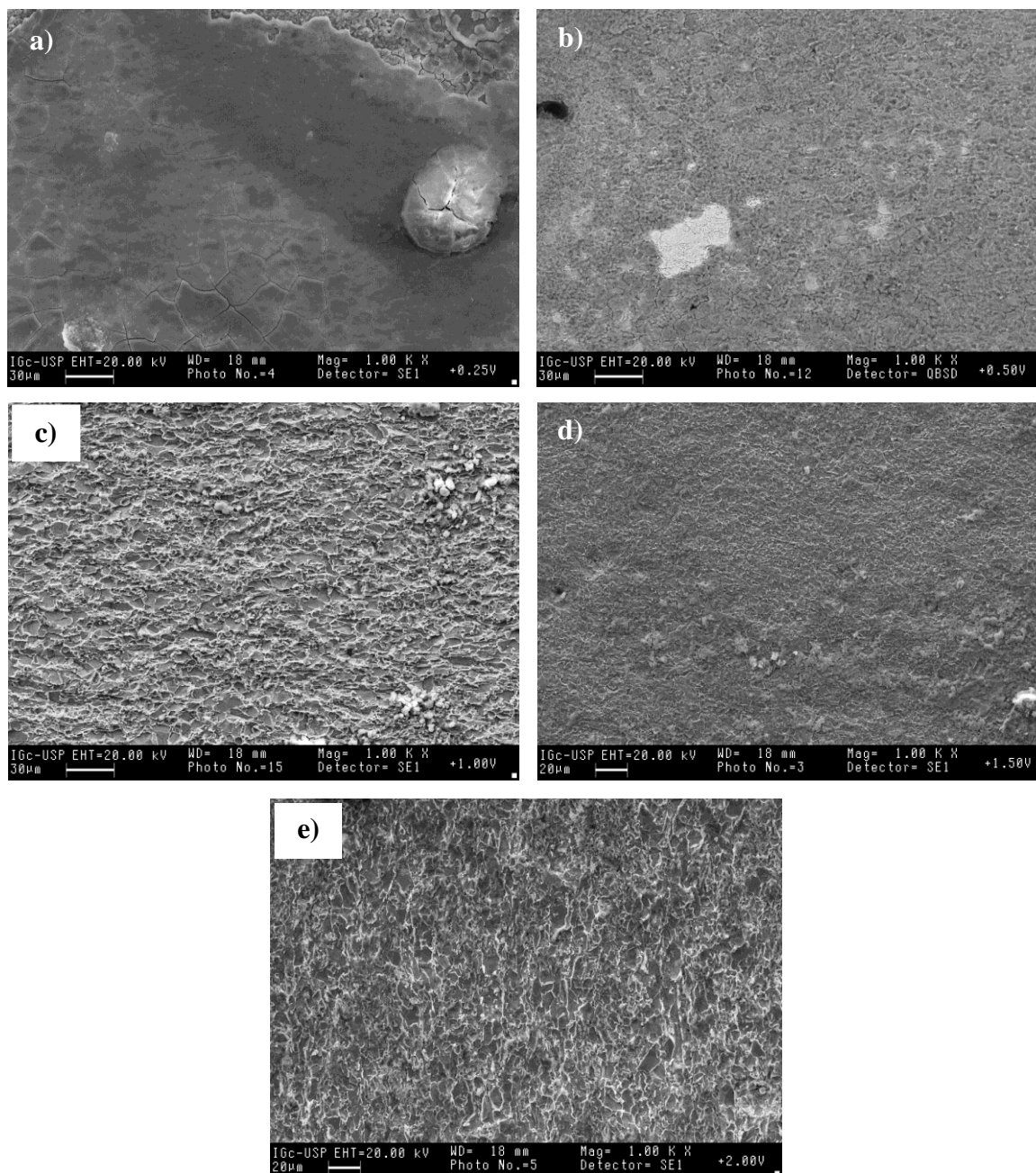


Figura 25 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por voltametria cíclica em solução ácida com aplicação dos seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,5V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V.

#### B) Filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina

Micrografias de MEV dos filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina são mostradas na Figura 26. A Figura 30 indica que, à exceção do filme formado sob o potencial de 0,25 V, os demais filmes apresentaram muitas descontinuidades ou irregularidades no recobrimento superficial do eletrodo (parte inferior da Figura 26b e parte superior da Figura 26d), defeitos (parte média da Figura

26b e Figura 26c; parte interior direita da Figura 26d) e ranhuras (Figura 26e). Entretanto, a Figura 26a, referente ao filme cujo potencial de formação foi de 0,25 V, foi mais compacto, contínuo e uniforme, o que reflete de maneira coerente os resultados obtidos por EIE.

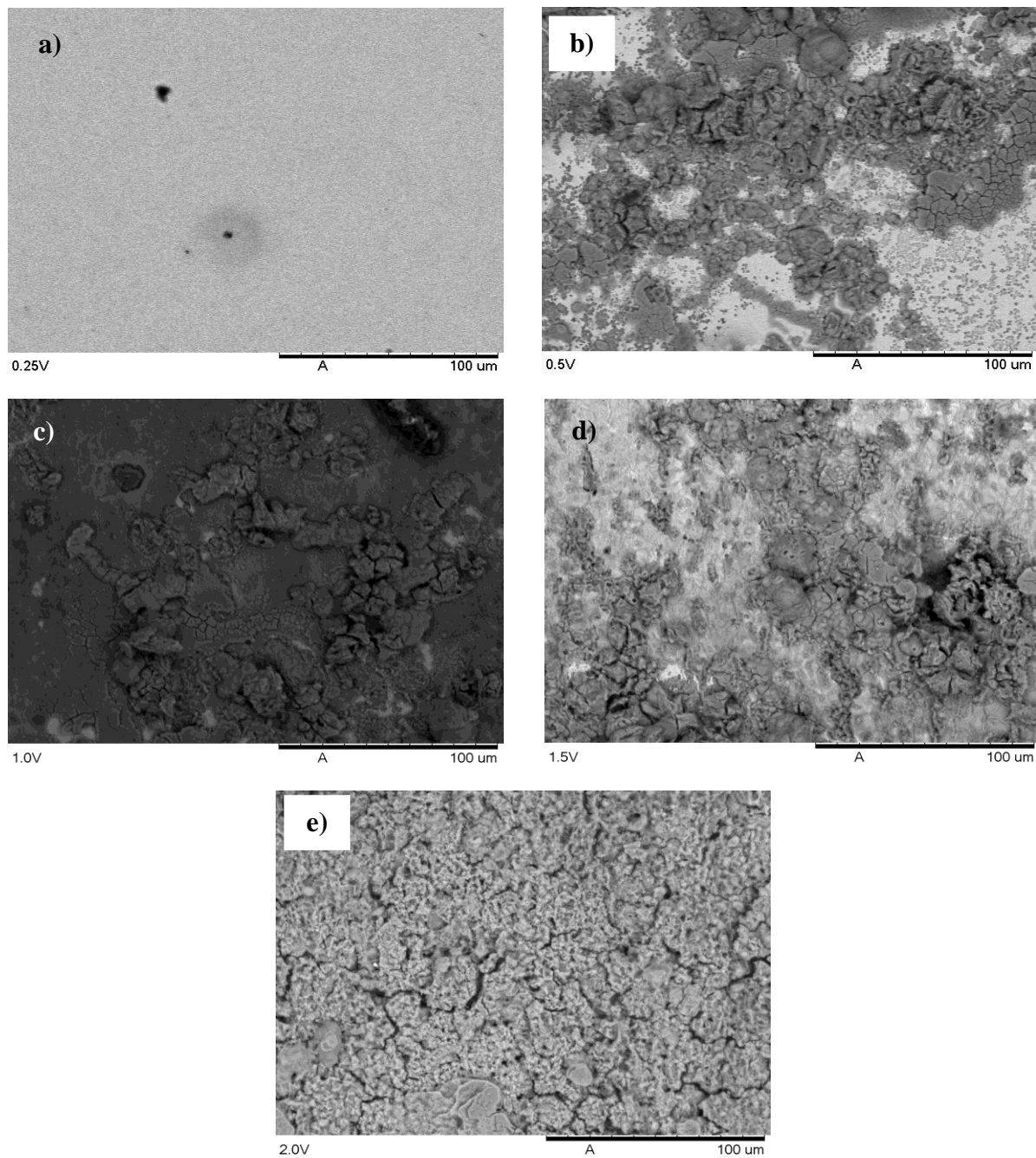


Figura 26 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por voltametria cíclica em solução alcalina com aplicação dos seguintes potenciais: a) 0,25V; b) 0,5V; c) 1,0V; d) 1,5V; e) 2,0V.

### C) Filmes formados por imersão em solução alcalina

A Figura 27 mostra as micrografias de MEV dos filmes formados por imersão em solução alcalina são mostradas na Figura 27. Percebe-se que, para ambas as condições, os produtos de corrosão apresentam falhas no recobrimento do substrato, especialmente a amostra imersa por 10 dias (Figura 27a), cuja superfície indicou

também irregularidades e defeitos. Nota-se também o aspecto poroso e pouco aderente dos filmes, sendo, portanto, esta morfologia associada a uma menor capacidade de barreira contra a penetração de eletrólito do que os produtos formados por voltametria cíclica em solução alcalina.

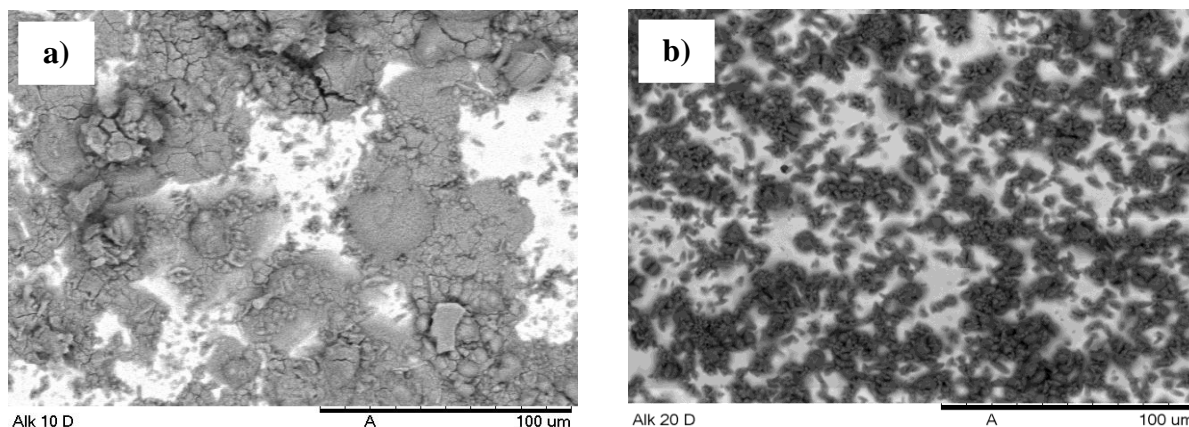


Figura 27 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por imersão em solução alcalina pelos seguintes períodos: a) 10 dias; e b) 20 dias.

#### 5.1.2. Polarização Potenciodinâmica

##### A) Filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida

As curvas de polarização potenciodinâmica para os filmes anódicos obtidos por voltametria cíclica em solução ácida são apresentadas na Figura 28. Os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) foram determinados a partir das curvas usando o método de extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico. Os resultados da extrapolação são exibidos na Tabela 3. Os valores correspondem à média de quatro amostras diferentes. As curvas de polarização mostradas na Figura 28 são representativas do comportamento médio observado para cada condição.

As curvas de polarização das amostras com filmes anódicos formados em solução ácida (Figura 28) apresentam uma região passiva no ramo anódico que se estende ao longo de até 500 mV, dependendo do potencial de formação. Um potencial de quebra típico é atingido quando o potencial aplicado aumenta, o que é indicado pelo aumento acentuado da densidade de corrente nos potenciais específicos, indicando assim o aparecimento de corrosão localizada. A melhor resistência à corrosão localizada pode ser atribuída à condição de que o potencial quebra é mais elevado. A este respeito, o filme formado em 1,0 V apresenta a mais alta resistência a ataque localizado.



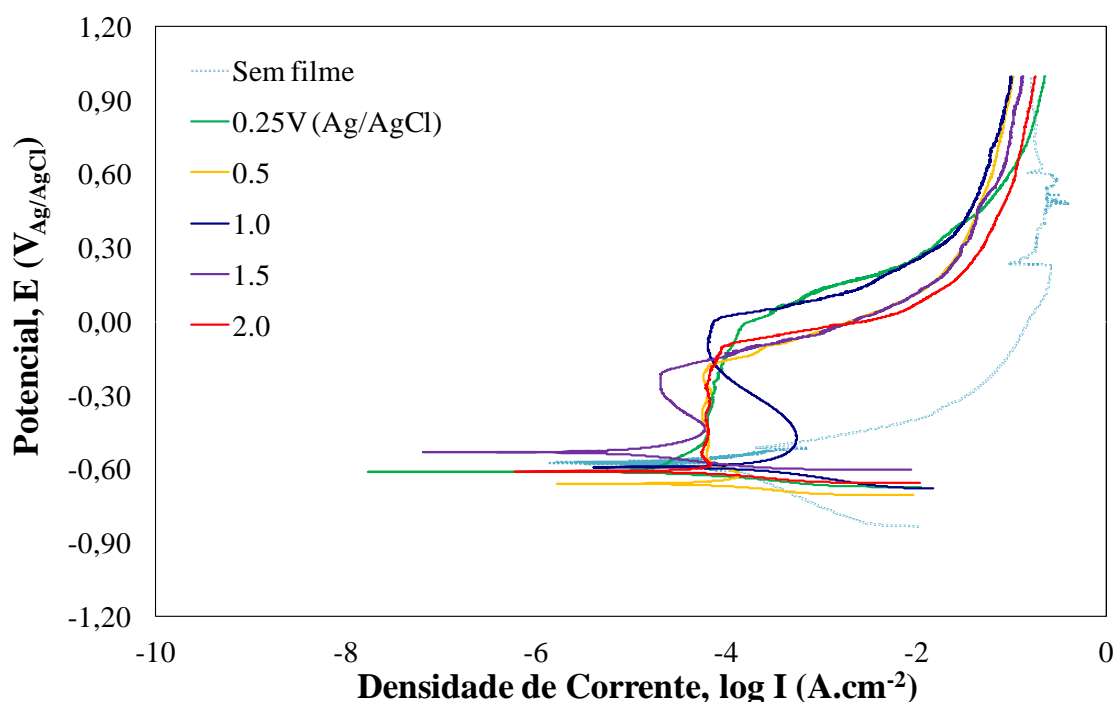


Figura 28 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução ácida. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Em termos de comportamento uniforme de corrosão, os valores de  $I_{\text{corr}}$  denotam os filmes mais resistentes à dissolução. Valores baixos de  $I_{\text{corr}}$  indicam alta resistência à corrosão. Assim, o melhor desempenho é apresentado por filmes obtidos a 1,5 V, concordando com os resultados obtidos por EIE. Percebe-se que o valor de  $I_{\text{corr}}$  dos filmes formados sob o potencial de 1,0 V é ainda maior que o do substrato desprotegido, a esse respeito, observa-se que o substrato não passivou no eletrólito e suas densidades de corrente anódica são muito maiores do que qualquer um dos filmes anódicos obtidos por voltametria cíclica, independentemente do potencial de formação. No entanto, nota-se pouca proteção do substrato em solução agressiva, confirmando o que Hernandez et al. (2010) concluiu em seu trabalho, a proteção de filmes anódicos usando voltametria cíclica ou imersão em solução ácida contendo íons agressivos é pouco significativa. Este comportamento já era esperado frente aos resultados obtidos por microscopia confocal de varredura a laser (Figura 13), que indicam que os filmes são descontínuos, pouco compactos e altamente defeituosos. Os valores de  $E_{\text{corr}}$  referem-se à estabilidade termodinâmica do sistema e foram pouco afetados pela presença dos filmes anódicos formados na solução ácida.

Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução ácida.

Condições	$E_{\text{corr}}$ ( $V_{\text{Ag/AgCl}}$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )
Sem filme	-0,58	75,9
0,25	-0,61	24,0
0,5	-0,66	64,6
1,0	-0,59	191,0
1,5	-0,53	7,41
2,0	-0,61	54,5

#### B) Filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina

As curvas de polarização potenciodinâmica do eletrodo sem e com filmes formados em solução alcalina são mostradas na Figura 29 e os seus respectivos parâmetros eletroquímicos são apresentados na Tabela 4.

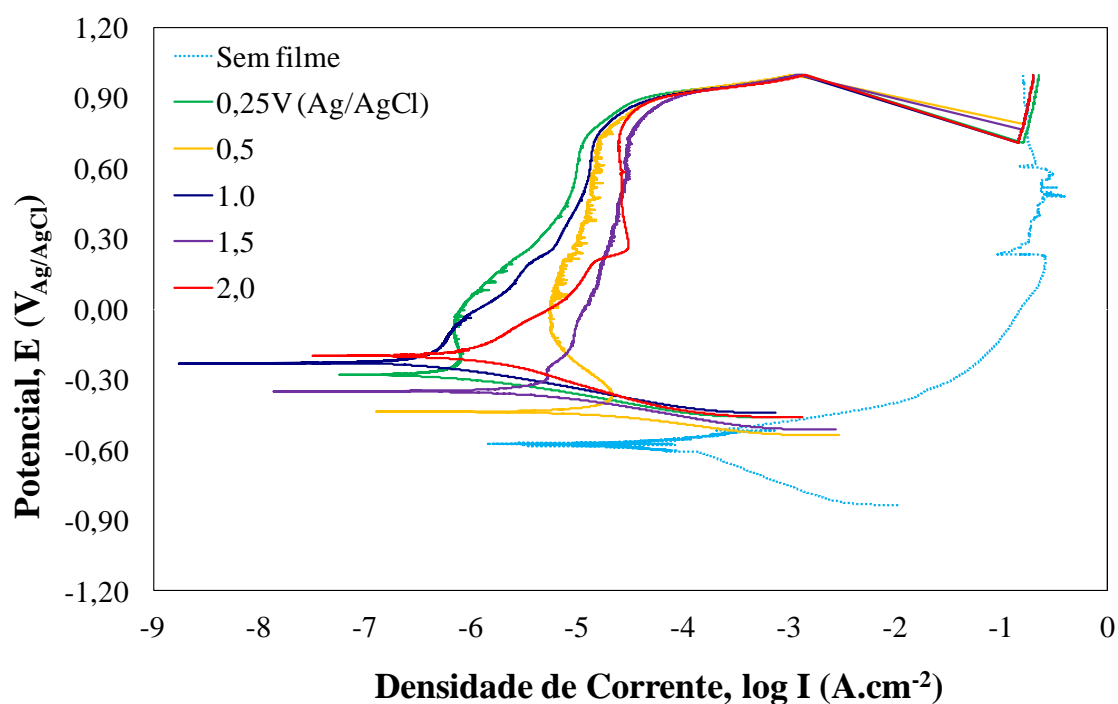


Figura 29 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica sob diferentes condições de potencial e em solução alcalina. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Pela Tabela 4 nota-se que os valores de  $I_{\text{corr}}$  são inferiores aos obtidos pelos filmes formados em solução ácida. Estes resultados sugerem que a resistência à corrosão do aço API 5L X80 é dependente do pH e composição química da solução de formação de produtos de corrosão, e, especificamente, é favorecida por produtos formados em condições alcalinas mesmo contendo espécies agressivas. Os valores de  $E_{\text{corr}}$  para esses produtos de corrosão são mais nobres do que aqueles obtidos para os filmes provindos de solução ácida, indicando uma superfície com melhor estabilidade. É também importante notar que as regiões passivas são maiores para filmes formados em solução alcalina, indicando que eles também apresentam maior resistência à corrosão localizada. A condição de 0,25 V foi a que apresentou menores valores de  $I_{\text{corr}}$  e também um valor relativamente nobre de  $E_{\text{corr}}$ . Estes resultados também estão de acordo com a morfologia dos filmes, conforme observado por microscopia confocal de varredura a laser (Figura 15) e MEV (Figura 26), e resultados de EIE. E, ainda, é possível dizer que concordam com o indicado pelas curvas voltamétricas, Figura 14a, onde é perceptível o pico de oxidação intenso no sentido de varredura anódico.

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução álcalina.

Condições	$E_{\text{corr}}$ (V <sub>Ag/AgCl</sub> )	$I_{\text{corr}}$ (μA.cm <sup>-2</sup> )
Sem filme	-0,58	75,9
0,25	-0,28	1,38
0,5	-0,44	29,6
1,0	-0,23	0,93
1,5	-0,35	5,40
2,0	-0,20	1,54

### C) Filmes formados por imersão em solução alcalina

A Figura 30 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica dos eletrodos sem e com filmes formados por imersão em solução alcalina e, os seus respectivos parâmetros eletroquímicos são apresentados na Tabela 5. Observa-se que, para ambas as condições, houve um decréscimo na densidade corrente anódica, e é possível visualizar a formação de uma região passiva no ramo anódico, que teve sua extensão variada de acordo com o tempo de imersão.

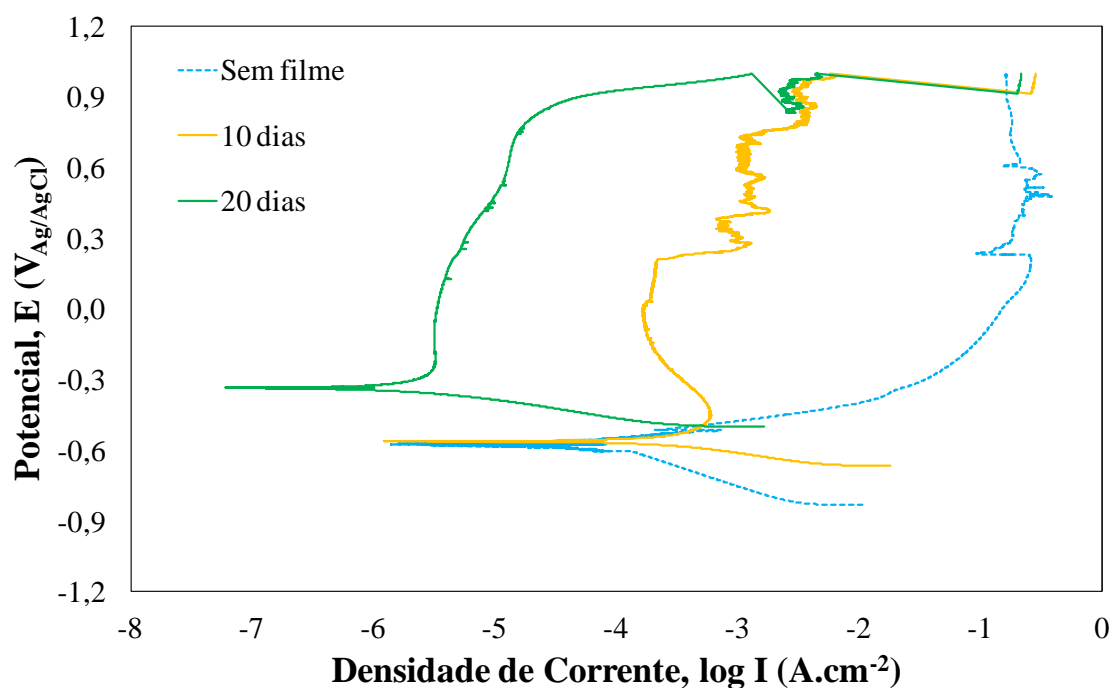


Figura 30 - Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução alcalina por diferentes períodos. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A Tabela 5, referente aos parâmetros eletroquímicos, mostra que o potencial de corrosão da amostra imersa por 10 dias variou muito pouco em relação ao substrato sem filme, sugerindo que a estabilidade termodinâmica do sistema não modificou. Em contrapartida, nota-se que o potencial de corrosão e o potencial de quebra da amostra imersa por 20 dias aumentaram, indicando sua maior estabilidade e resistência ao surgimento de pites. A respeito da densidade de corrente de corrosão, verifica-se que amostra imersa por 20 dias diminuiu uma ordem de grandeza em relação à densidade de corrente de corrosão do substrato sem filme. Entretanto, a amostra imersa por 10 dias teve sua densidade de corrente de corrosão praticamente triplicada. Percebe-se que o comportamento das amostras em relação à corrosão foi dependente do tempo de imersão em solução alcalina. Comparativamente às melhores condições de filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina, a amostra cujo filme foi formado por imersão por 20 dias mostrou-se menos nobre e, sua densidade de corrente de corrosão foi mais alta do que aquela amostra formada sob potencial de 0,25 V. Entretanto, quando esta amostra (20 dias) é comparada à melhor condição daqueles filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida, amostra formada sob potencial de 1,5 V, percebe-se que seu valor de  $E_{\text{corr}}$  é mais nobre e sua densidade de corrosão é significativamente

mais baixa, sugerindo, portanto, a dependência entre a resistência à corrosão do aço API 5L X80 e o pH e a composição química da solução de formação destes produtos de corrosão.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução alcalina por diferentes períodos.

Condições	$E_{\text{corr}}$ (V <sub>Ag/AgCl</sub> )	$I_{\text{corr}}$ (μA.cm <sup>-2</sup> )
Sem Filme	-0,58 ± 0,01	75,9 ± 23,3
10 dias	-0,56 ± 0,06	210 ± 115
20 dias	-0,33 ± 0,06	2,6 ± 3,75

### 5.1.3. Abordagem de Mott-Schottky

De acordo com a teoria de Mott-Schottky as propriedades semicondutoras de filmes de óxido podem ser investigadas por meio da medição da capacitância da camada de interface desenvolvida no filme de óxido e a camada de Helmholtz, como uma função do potencial de eletrodo aplicado. A medida da capacitância (C) da interface de filme-eletrólito pode ser descrita pela equação (1), onde C<sub>SC</sub> é a capacitância de carga espacial e C<sub>H</sub> representa a capacitância de Helmholtz clássica (Antunes, 2006).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

A capacitância de carga espacial é muito pequena em comparação com a capacitância da camada Helmholtz. Assim, a capacitância medida pode ser assumida como sendo a da capacitância de carga espacial quando os potenciais são aplicados a uma frequência suficientemente alta. Dessa forma, a interface filme de óxido/eletrólito pode ser descrita pela relação Mott-Schottky (2):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 e N_q} \left( -U + U_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

Na equação (2) C é a capacitância da interface de óxido/eletrólito, U é o potencial aplicado, ε é a constante dielétrica do filme passivo, ε<sub>0</sub> é a permissividade no vácuo, N<sub>q</sub> é a densidade de dopantes (para doadores ou aceitadores, dependendo se ela

está relacionada com um semicondutor tipo-n ou tipo-p, respectivamente),  $q$  é a carga elementar,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $U_{fb}$  o potencial de banda plana. O gráfico de  $C^{-2}$  vs  $U$  (potencial aplicado) é chamado de gráfico de Mott-Schottky. O declive destas curvas está associado com o comportamento semicondutor do filme passivo. Inclinação positiva é típica de semicondutores do tipo-n, enquanto inclinação negativa é típica de semicondutores do tipo-p. A densidade de dopantes do filme de óxido é calculada a partir do declive dos diagramas de Mott-Schottky se a sua constante dielétrica  $\epsilon$  é conhecida (Antunes, 2006).

#### A) Filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida

Diagramas de Mott-Schottky do API 5L X80 aço sem e com filmes anódicos formados em solução ácida são mostrados na Figura 31. A densidade de dopantes nos filmes de óxido foi determinada a partir da inclinação de linhas retas nas curvas de Mott-Schottky, utilizando os seguintes parâmetros:  $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ;  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^2$  (Martini et al. 2000);  $\epsilon = 12$  para o óxido de ferro (Ahn et al. 2004). Os resultados são apresentados na Tabela 6.

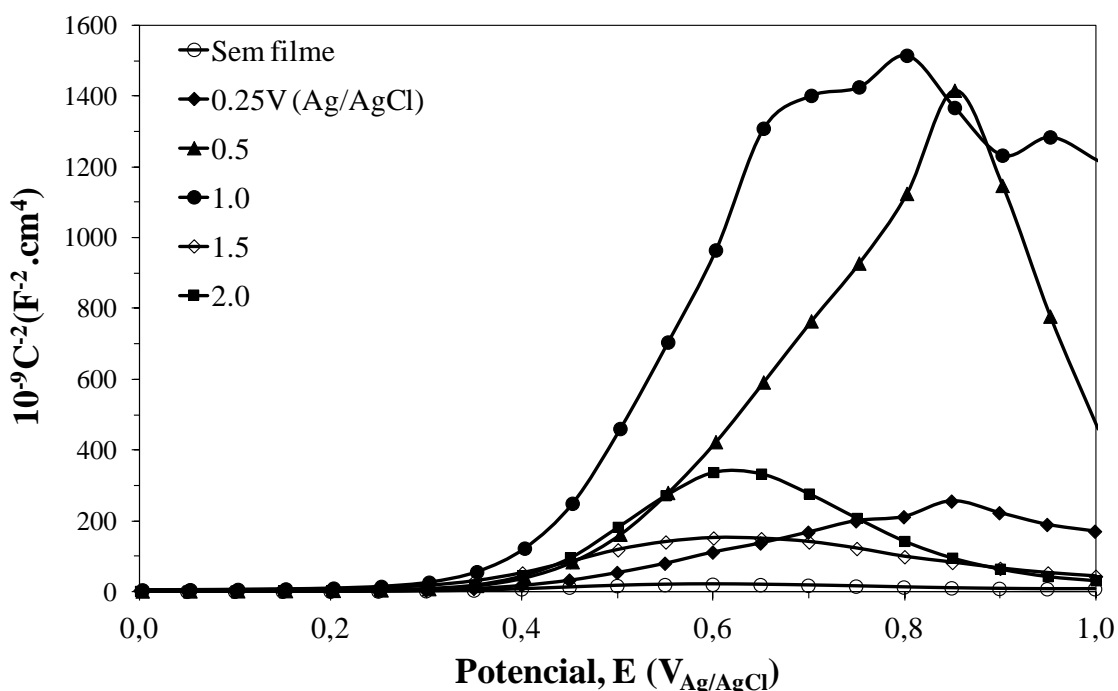


Figura 31 – Diagrama de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução ácida. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Os diagramas mostrados na Figura 31 revelam que os filmes de óxido formados em solução ácida apresentam um caráter duplex denotado pelos diferentes declives observados nos gráficos de Mott-Schottky, cuja inclinação foi dependente do potencial aplicado. Nota-se que os filmes exibiram comportamentos distintos com o aumento do potencial. As condições de 1,5 V e 2,0 V, por exemplo, apresentaram um comportamento tipo-n (inclinação positiva) até 600 mV, e com a elevação do potencial o comportamento se torna tipo-p (inclinação negativa). Entretanto, as condições de 0,25 V e 0,5 V, tiveram seu caráter duplex indicado somente após 800 mV. Mudanças na composição do filme de corrosão ao longo do eletrodo podem conduzir a este comportamento (Hakiki et al. 1995). Vacâncias de oxigênio e cátions intersticiais são os principais defeitos em filmes de óxido com caráter tipo-n, agindo como doadores de elétrons. Tais dopantes podem impedir a migração dos cátions dos materiais metálicos por baixo da camada de óxido. O mesmo ocorre com a penetração de ânions agressivos do eletrólito, tais como  $\text{Cl}^-$  (Goodlet et al. 2004). Assim, a susceptibilidade à corrosão localizada é diminuída para uma camada de óxido com caráter tipo-n. O gráfico de Mott-Schottky mostra que os filmes anódicos formados apresentam uma transição de caráter tipo-p para tipo-n e isso pode afetar a sua susceptibilidade à corrosão localizada em aplicações de engenharia reais.

Adicionalmente, nota-se que as inclinações das condições de 0,25 V, 0,5 V e 1,0 V são não-lineares, e, de acordo com Li et al. (2007), esse comportamento é causado provavelmente por uma distribuição heterogênea de doadores no filme passivo ou ainda, por existir dois níveis de doadores na banda proibida (*band gap*).

As densidades de dopantes, mostradas na Tabela 6, indicam que o filme com menor número de defeitos foi obtido em 1,5 V, confirmando os resultados de EIE e polarização. Entretanto, os filmes possuem elevada concentração de defeitos, são descontínuos e pouco compactos, conforme sugerido pelos resultados morfológicos, microscopia confocal de varredura a laser (Figura 13) e MEV (Figura 25).

Tabela 6 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais e em solução ácida.

Condições	Na ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )	Nd ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )
Sem filme	0,43	0,25
0,25	4,75	5,40
0,5	23,1	41,8
1	8,95	6,50
1,5	2,20	1,45
2	7,05	5,20

#### B) Filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina

Os diagramas de Mott-Schottky para os eletrodos sem e com formação de filmes anódicos por voltametria cíclica em solução alcalina são mostrados na Figura 32, e suas respectivas densidades de dopantes estão mostrados na Tabela 7.

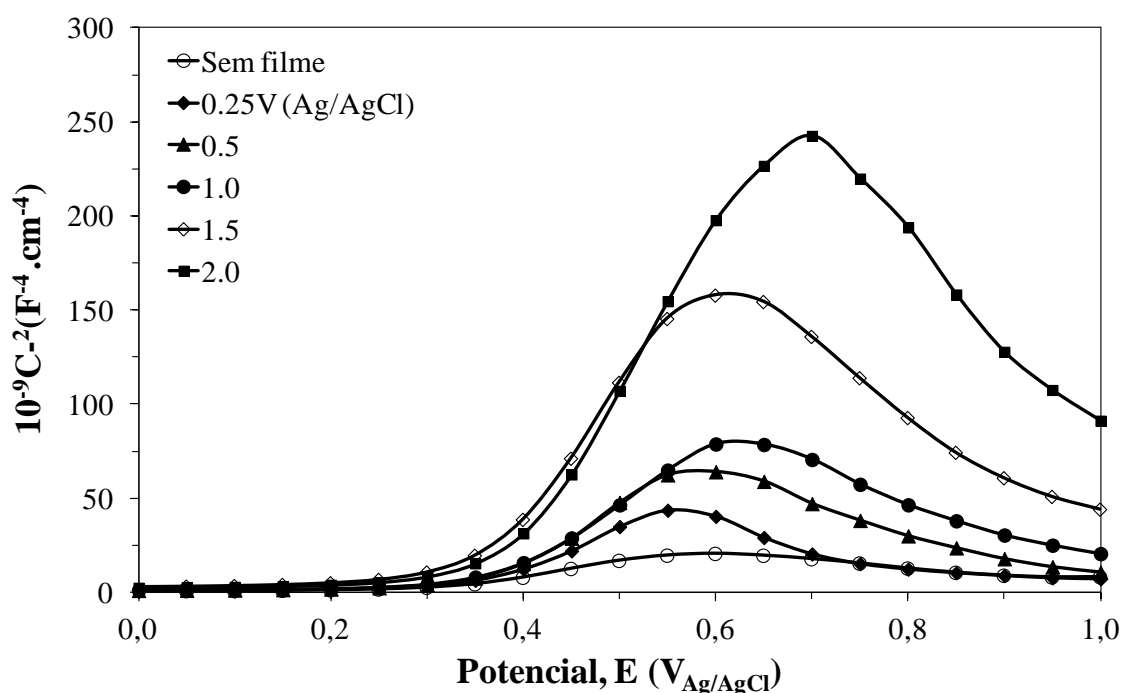


Figura 32 – Diagrama de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais em solução alcalina. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

É observada pela Figura 32 uma relação entre o aumento no grau de inclinação para cada condição associado com o aumento do potencial de formação. Além disso,



nota-se que o caráter duplex foi independente do pH da solução e do potencial de formação. O potencial de inflexão que indicou a transição de caráter variou para cada uma das condições, e, por sua vez, foram mais coerentes entre si do que os filmes formados em solução ácida.

Pela Tabela 7, que mostra os valores de densidades de dopantes para cada uma das condições, percebe-se que o filme anódico menos defeituoso foi aquele formado sob o potencial de 0,25 V. E, comparativamente aos filmes formados em solução ácida, nota-se que as densidades de dopantes foram maiores para os filmes obtidos em pH baixo, sugerindo, assim, produtos de corrosão mais defeituosos.

Tabela 7 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por voltametria cíclica sob diferentes potenciais e em solução alcalina.

Condições	Na ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )	Nd ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )
Sem filme	0,43	0,25
0,25	1,26	0,71
0,5	1,90	1,15
1	3,09	1,90
1,5	2,65	1,53
2	7,23	5,31

#### C) Filmes formados por imersão em solução alcalina

A Figura 33 é referente aos diagramas de Mott-Schottky para amostra sem filme e amostras com filmes formados espontaneamente por imersão na solução alcalina.

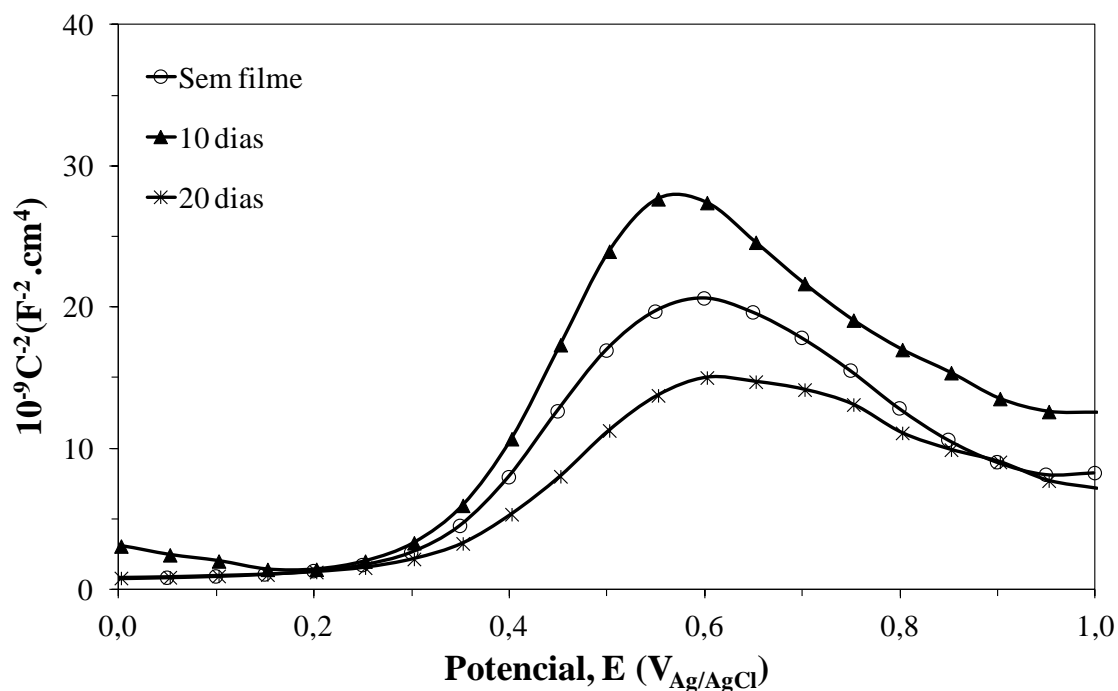


Figura 33 – Diagrama de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por imersão em solução alcalina por diferentes períodos. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de NaHCO<sub>3</sub> e 0,05 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Percebe-se, novamente, que os filmes anódicos formados espontaneamente também exibiram um comportamento duplex, de tal maneira que até 600 mV o comportamento foi típico de um semicondutor tipo-n (inclinação positiva) e após o potencial de 600 mV o comportamento foi de um semicondutor tipo-p (inclinação negativa).

As densidades de dopantes mostradas na Tabela 8 sugerem que ao filme formado espontaneamente em solução alcalina por 20 dias foi menos defeituoso do que o substrato sem filme, enquanto o filme de óxido provindo da condição de formação espontânea por 10 dias apresentou-se ainda mais defeituoso do que a amostra sem filme. Comparativamente à melhor condição de filmes formados artificialmente (0,25V), ambos os filmes formados por imersão em solução alcalina foram ainda menos defeituosos, sugerindo que os filmes formados sob condições espontâneas sejam mais estáveis. Entretanto, esse comportamento pode estar relacionado à espessura da camada de óxido formada, pois um aumento na espessura do filme possivelmente favorece um aumento na concentração de dopantes.

Tabela 8 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução alcalina.

Condições	Na ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )	Nd ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )
Sem filme	0,43	0,25
10 dias	0,69	0,32
20 dias	0,37	0,21

#### 5.1.4. Composição dos produtos de corrosão

##### A) Filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida

Os espectros Raman dos filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida estão mostrados na Figura 34, e os respectivos compostos associados estão mostrados na Tabela 9.

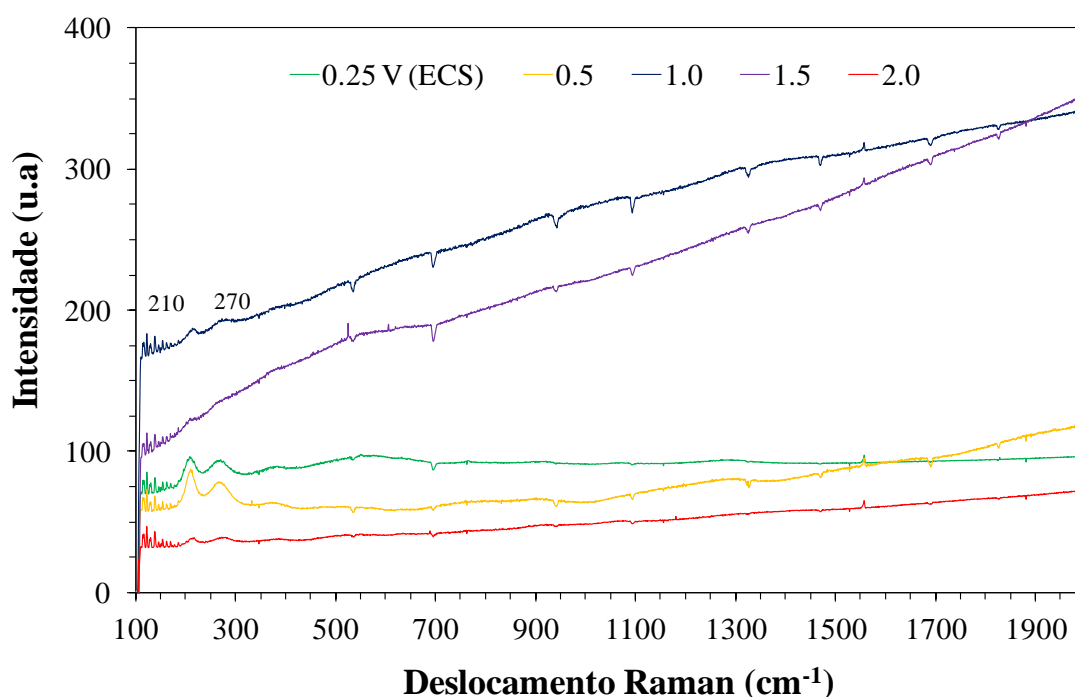


Figura 34 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por voltametria cíclica em solução ácida.

Tabela 9 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por voltametria cíclica em solução ácida

Componente	Composição	Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	201, 270

Observa-se a existência de dois picos, em  $210\text{ cm}^{-1}$  e em  $270\text{ cm}^{-1}$ , para todas as amostras, cujas intensidades são distintas. Esses picos são associados à formação de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) na literatura (Criado et al., 2015; Nieuwoudt et al., 2011). Este produto de corrosão de metais ferrosos é tipicamente formado em soluções aeradas como a solução empregada no presente trabalho (Sherar et al. 2013).

Além disso, esses picos poderiam ser também atribuídos ao tetra-sulfeto de ferro (FeS) ou *mackinawita* devido à presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  na solução ácida, a qual poderia agir como fonte de enxofre para formação do composto FeS. A formação da mackinawita foi observada por outros autores (Sherar et al. 2011; Romaine et al. 2013; Hernandez et al. 2010; Mendili et al, 2014) em soluções contendo compostos à base de enxofre. No entanto, o FeS também apresenta uma banda típica por volta de  $290\text{ cm}^{-1}$ , a qual não foi observada nos espectros Raman da Figura 34. Deste modo, levando também em consideração a baixa concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  em solução (da ordem de  $10^{-4}\text{ M}$ ), a formação de hematita é mais provável, embora a presença de FeS não possa ser descartada. A identificação dos produtos de corrosão por outras técnicas analíticas, tal como a difratometria de raios-X, seria necessária para confirmar esta composição.

Ainda assim, os espectros mostrados na Figura 34 permitem observar que não houve diferença significativa de composição da camada de óxido obtida em solução ácida para os potenciais de formação utilizados. Isso sugere que a diferença de desempenho frente à corrosão dos filmes formados em solução ácida seja decorrente da morfologia da camada e não de sua composição química.

#### B) Filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina

Os espectros Raman dos filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina estão mostrados na Figura 35, e os respectivos compostos associados estão mostrados na Tabela 10.

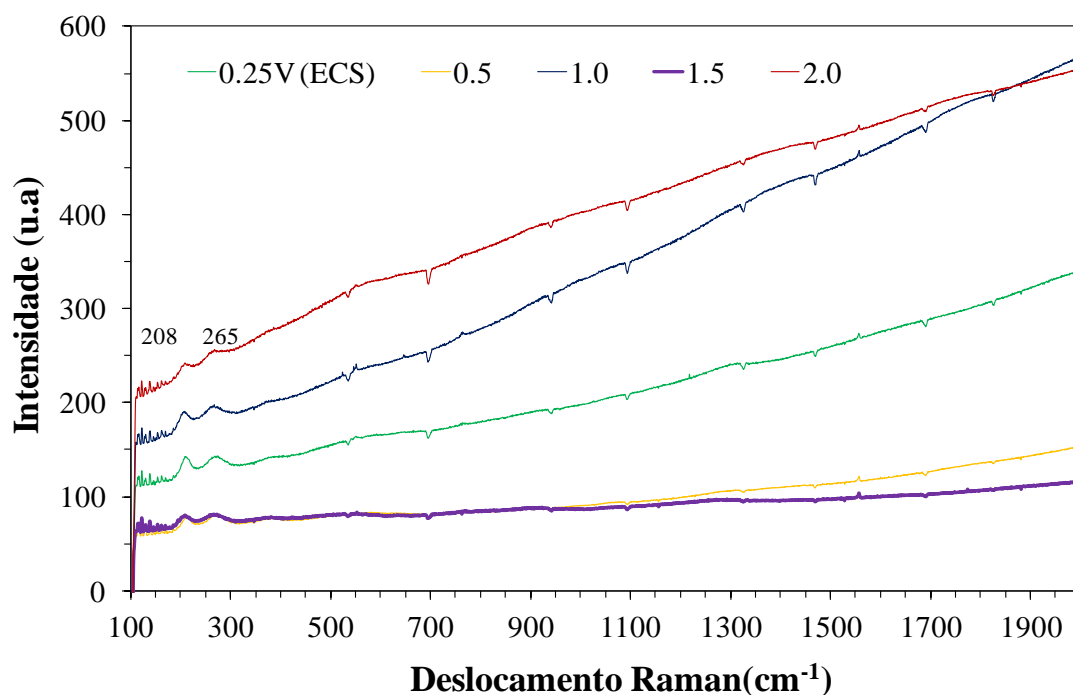


Figura 35 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por voltametria cíclica em solução alcalina.

Tabela 10 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por voltametria cíclica em solução alcalina.

Componente	Composição	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	201, 270

Os picos observados nos espectros dos filmes formados na solução alcalina são muito semelhantes àqueles observados nos espectros dos filmes formados em solução ácida (Figura 34). A presença majoritária de hematita pode, assim, ser inferida para todas as condições de potencial. Deste modo, o caráter ácido ou básico da solução formadora de filme parece não influenciar sua composição química. Além disso, o potencial de formação do filme, apesar de ser um fator importante para a resistência à corrosão do aço, não influenciou a composição química do filme de óxido. Efeitos de morfologia da camada seriam preponderantes para determinar o comportamento de corrosão da superfície.

#### C) Filmes formados por imersão em solução alcalina

Os espectros Raman dos filmes formados imersão na solução alcalina são mostrados na Figura 36, e os respectivos compostos associados estão mostrados na Tabela 11.

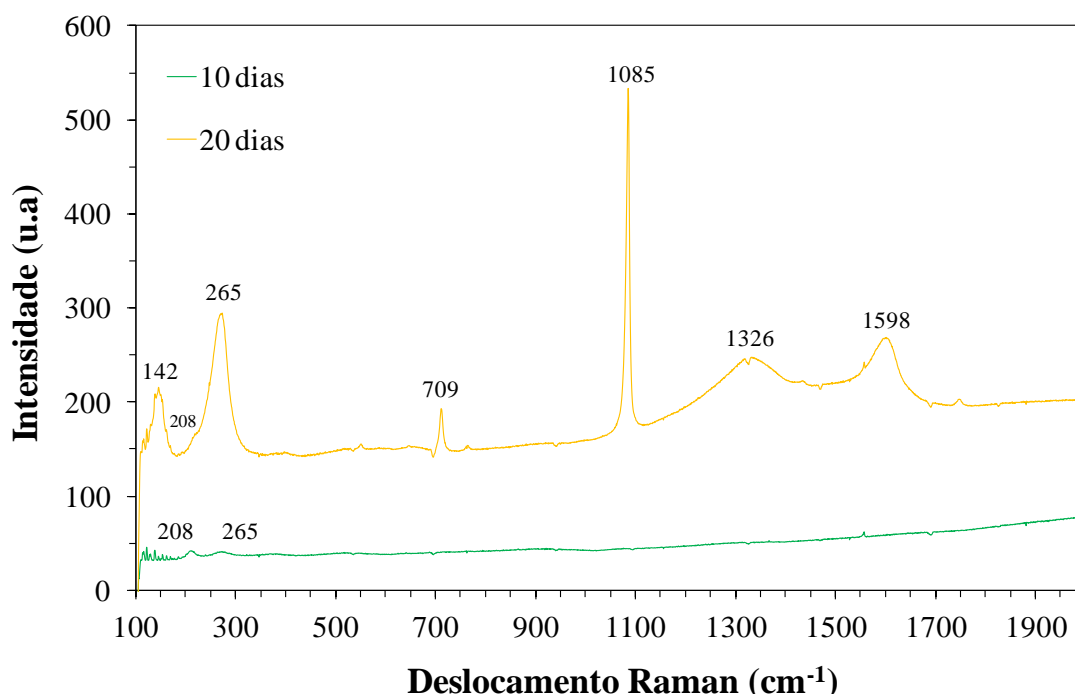


Figura 36 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por imersão em solução alcalina.

Tabela 11 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por imersão em solução alcalina.

Componente	Composição	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	208, 265, 1326
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	709
Lepidocrocita	$\Gamma\text{-FeOOH}$	1598

Nota-se que o espectro referente à condição de 20 dias de imersão foi bastante intenso e com picos bem definidos, enquanto o espectro da amostra imersa por 10 dias apresenta apenas dois picos de pequena intensidade e mais largos em 208 e 265 cm<sup>-1</sup>, indicando um caráter menos cristalino para esta condição. Novamente, estes picos podem ser atribuídos à hematita, assim com observado nos filmes formados por voltametria cíclica nas soluções ácida e básica.

Os picos em números de onda mais elevados (709, 1326 e 1598  $\text{cm}^{-1}$ ) observados para o filme formado em 20 dias de imersão na solução alcalina podem ser atribuídos a outros compostos. Por exemplo, o pico próximo em 709  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido à presença de magnetita que teria se formado a partir da oxidação de alguma forma de oxihidróxido de ferro ao longo do período prolongado de imersão. O pico em 1326  $\text{cm}^{-1}$  pode ser também atribuído à hematita, enquanto o pico em 1598  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido à lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). O pico em 1085  $\text{cm}^{-1}$  é bastante intenso, entretanto, possivelmente refere-se à interferência de luz durante a análise, apesar de ser atribuído na literatura ao composto  $\text{FeCO}_3$  (siderita) (Romaine et al. 2013). No entanto, a solução alcalina utilizada para formação do filme de óxido por imersão não continha íons carbonato. Assim, a presença da siderita pode ser descartada. Criado et al. (2015) encontraram pico de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) em 1063  $\text{cm}^{-1}$ . O pico em 1085  $\text{cm}^{-1}$  aqui observado poderia ser referente a esta forma de oxihidróxido de ferro. No entanto, é preciso ressaltar que o pico mais intenso da goethita ocorre por volta de 380  $\text{cm}^{-1}$  e nada foi observada nesta região do espectro. De qualquer modo, embora a identificação precisa dos compostos presentes no filme de óxido formado por 20 dias imersão em solução alcalina seja relativamente imprecisa a partir do espectro Raman mostrado na Figura 35, é possível afirmar que a composição desta camada é mais complexa e contém, provavelmente, outros compostos além da hematita. Sendo assim, não se pode desprezar o fato de que uma mudança de composição química do filme de óxido tenha ocorrido em solução alcalina com o tempo de imersão e que tal mudança teria também um efeito significativo sobre o comportamento eletroquímico do material, conforme indicado pelos resultados apresentados nas Figuras 24, 30 e 33.

## **5.2. Filmes anódicos formados sobre o aço API 5L X80 em solução de metassilicato de sódio**

### **5.2.1. Medidas de EIE e morfologia dos filmes**

#### **5.2.2.1. Medidas de EIE**

##### **A) Filmes formados por cronoamperometria**

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e Nyquist obtidos para os filmes anódicos formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio estão mostrados nas Figuras 37, 38 e 40, respectivamente. Pelo diagrama de Bode (ângulo de fase) mostrado na Figura 37, observa-se que a condição de filmes formados

sob o tempo de 60 minutos apresentou comportamento mais capacitivo tanto em baixas frequências quanto em frequências médias, formando um extenso patamar que se manteve praticamente constante em torno de  $-70^\circ$ . Já o filme formado sob o tempo de 30 minutos apresentou uma queda brusca na região de frequências baixas.

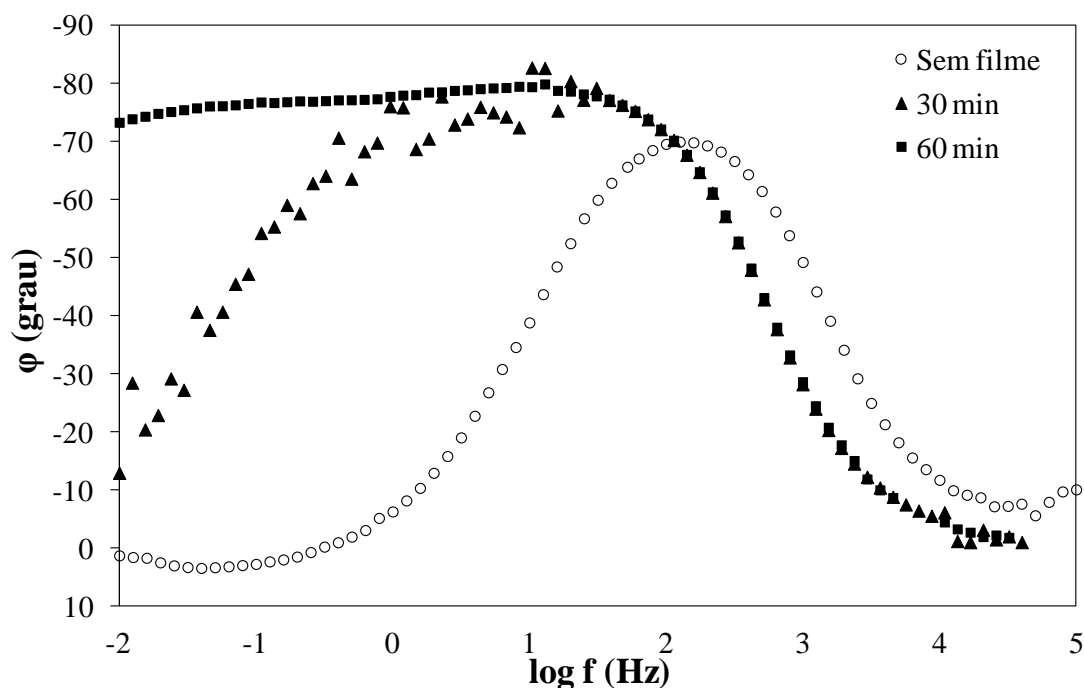


Figura 37 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V por diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

O comportamento capacitivo expresso pelos valores absolutos de Z em função da frequência é mostrado pelo diagrama de Bode (módulo de Z), na Figura 38. Em baixas frequências o filme formado sob o maior tempo de ensaio ofereceu maior estabilidade, apresentando valores mais altos de impedância, conforme indicado na Figura 38.



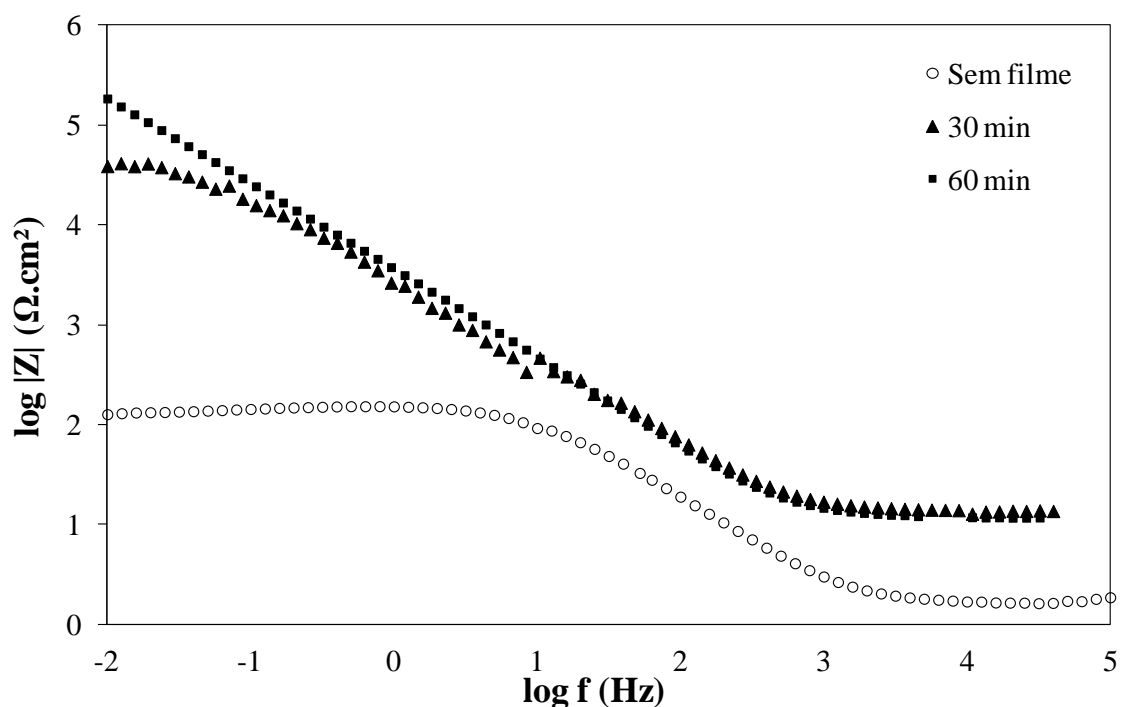


Figura 38 – Diagrama de Bode (módulo de  $Z$ ) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V em diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Pelo diagrama de Nyquist, Figura 39, percebe-se que o arco capacitivo dos filmes formados na condição de 60 minutos teve um raio maior do que aquele formado em 30 minutos, e, portanto, de maneira qualitativa, sua resistência à polarização é mais elevada. Observa-se que a impedância desses filmes foi tão alta que a condição sem filme não teve seu arco capacitivo percebido.

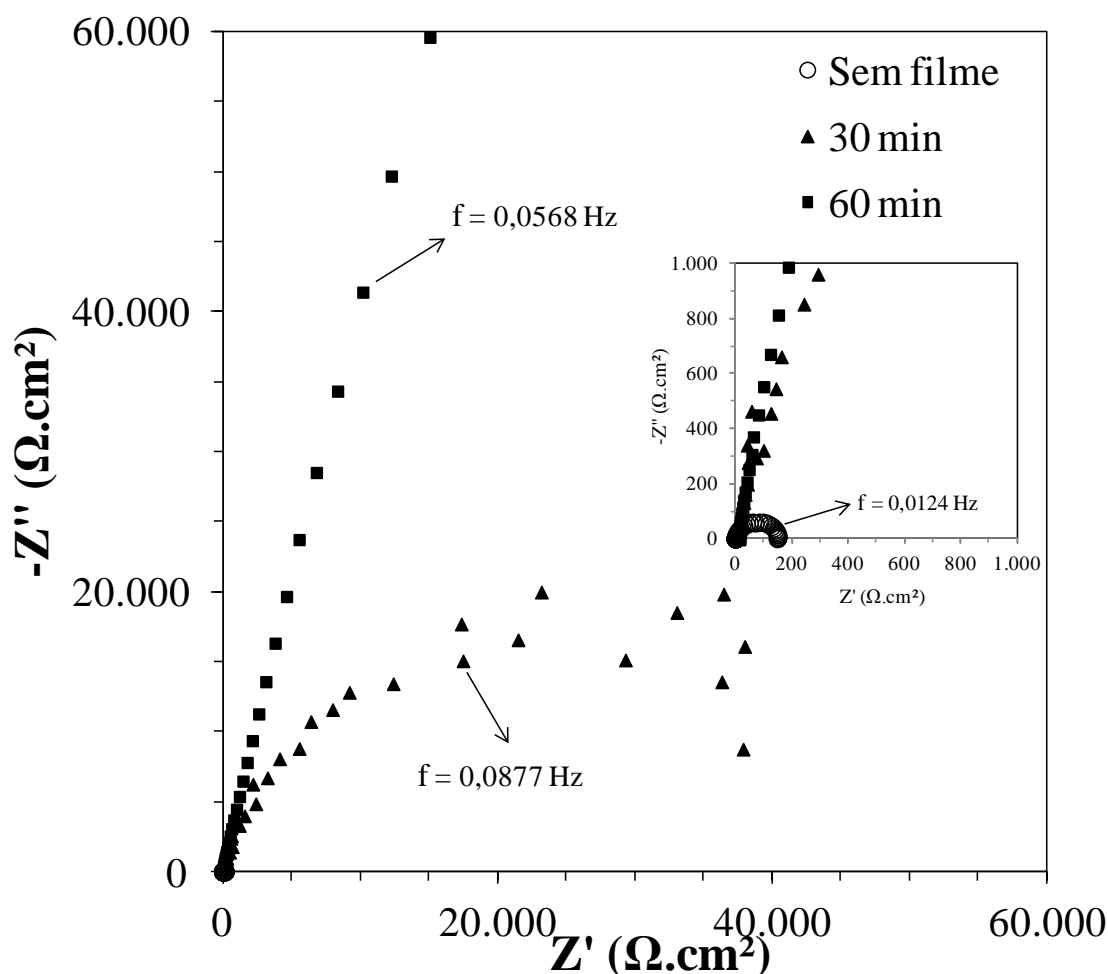


Figura 39 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V em diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### B) Filmes formados por imersão

As Figuras 40, 41, e 42 mostram os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de  $Z$ ) e Nyquist, respectivamente, obtidos para os filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato de sódio. O diagrama de Bode (ângulo de fase), mostrado na Figura 40, indica que os filmes formados sob o tempo de 10 e 20 dias apresentaram um comportamento capacitivo tanto em baixas frequências quanto em frequências médias, com um extenso patamar em torno de  $-70^\circ$  e  $-75^\circ$ , respectivamente. A condição de 20 dias apresentou ângulo de fase mais capacitivo em frequências baixas.

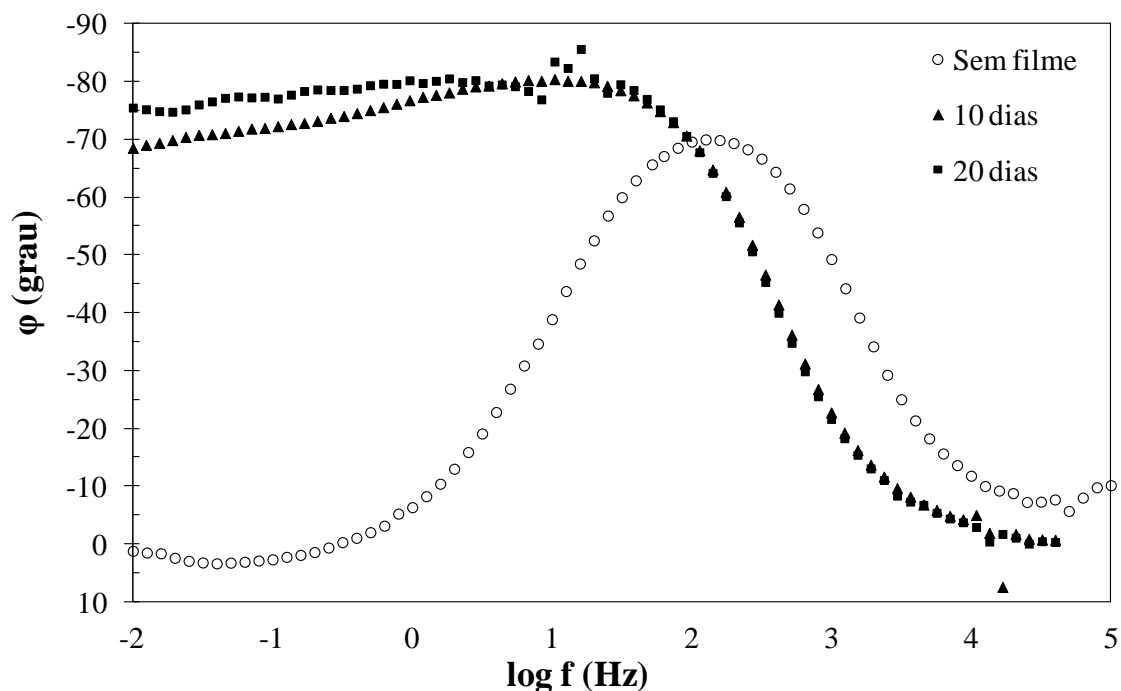


Figura 40 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução de metassilicato. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

O diagrama de Bode (módulo de impedância) mostrado na Figura 41 mostra uma maior estabilidade das amostras imersas por 20 dias em solução de metassilicato de sódio, apresentando valor de impedância mais elevado que a condição de 10 dias de imersão. Ambas as condições apresentam valores de impedância muito superiores ao do aço sem filme de metassilicato de sódio.

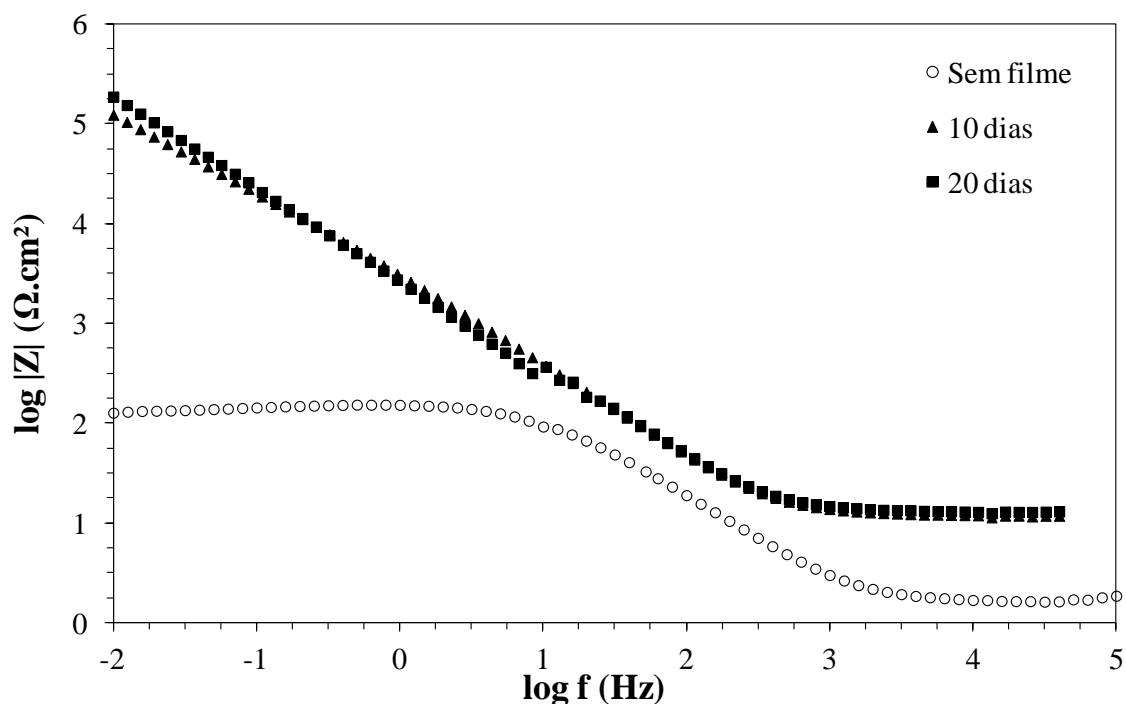


Figura 41 – Diagrama de Bode (módulo de  $Z$ ) do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução de metassilicato sob potencial de 1,5 V em diferentes períodos de tempo. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A Figura 42 representa o diagrama de Nyquist de amostras com filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato de sódio. Observa-se que o arco capacitivo do substrato sem filme é tão pequeno em relação aos arcos do material imerso previamente em solução de metassilicato de sódio que sequer é percebido no gráfico. Apenas quando a escala é expandida, observa-se sua presença, conforme apresentando na Figura 42. Observa-se que, novamente, a condição de 20 dias possui valores mais altos de impedância e, como já indicado pelos diagramas de Bode, sua superfície é mais capacitiva e estável. Comparativamente às melhores condições de filmes produzidos artificialmente por cronoamperometria, nota-se que os filmes formados espontaneamente foram mais resistentes à corrosão, indicados pelos seus altos valores de impedância.

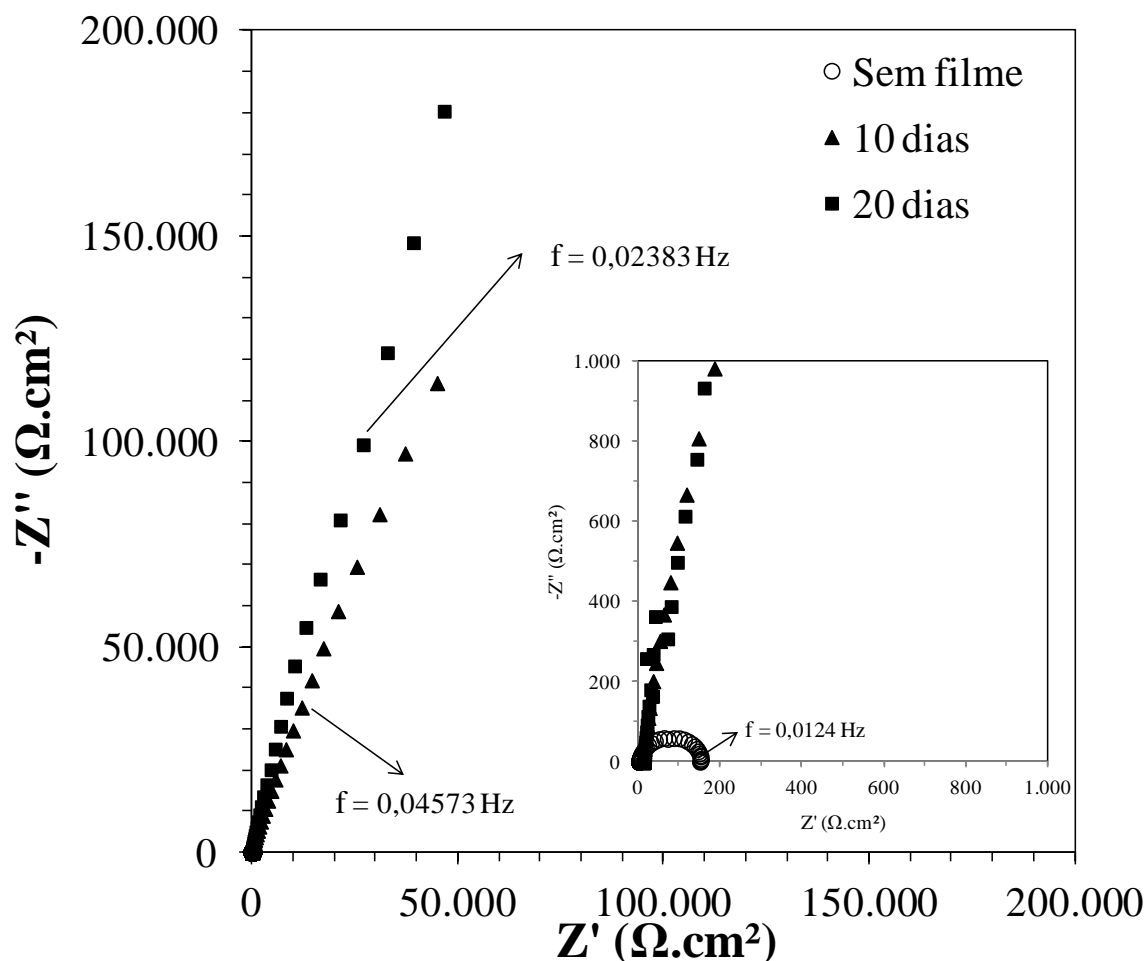


Figura 42 – Diagrama de Nyquist do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por imersão em solução de metassilicato. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 5.2.2.3. Morfologia

##### A) Filmes formados por cronoamperometria

Micrografias MEV dos filmes formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio são mostradas na Figura 43. Como mencionado anteriormente, a morfologia do filme influencia diretamente no comportamento de corrosão dos eletrodos. A Figura 43a mostra o filme formado cronoamperometria em 30 minutos; observa-se que o filme apresenta descontinuidades (parte superior direita e inferior esquerda). Sua aparência é de um filme aderente, compacto e de aspecto poroso. Por sua vez, o filme formado em 60 minutos de ensaio, Figura 43b, aparentou ser também compacto e aderente, no entanto, mostrou também descontinuidades, conforme observado na parte intermediária da micrografia. Ambos os filmes não exibiram

superfícies uniformes. Entretanto, como indicado pelos resultados de EIE, apresentam superfícies com maior resistência à corrosão em relação ao aço sem filme.

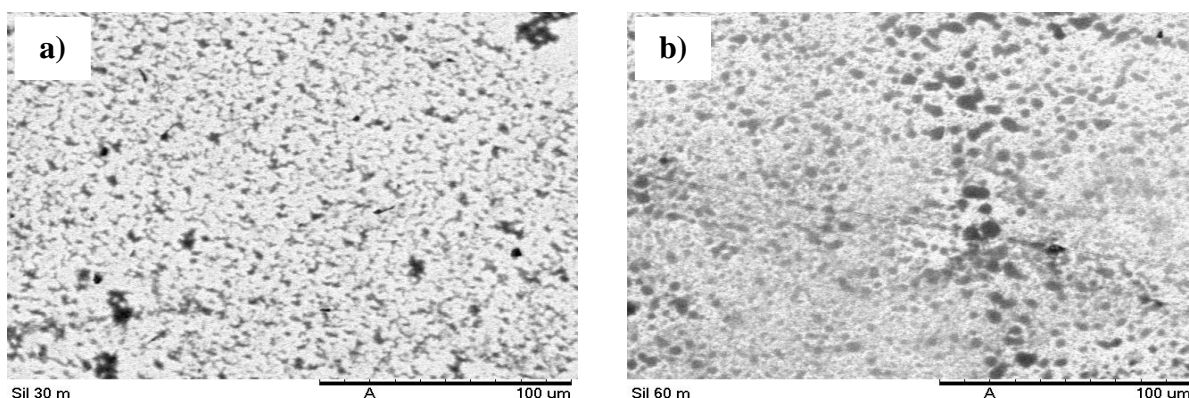


Figura 43 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por cronoamperometria sob potencial de 1,5 V pelos seguintes períodos: a) 30 minutos; b) 60 minutos.

#### B) Filmes formados por imersão

Micrografias MEV dos filmes formados por imersão em solução de metassilicato de sódio são mostradas na Figura 44. A Figura 44a, que se refere o filme formado em 10 dias de imersão, mostra uma superfície compacta, com pouca presença de discontinuidades, e que recobre a superfície do eletrodo em sua totalidade. A presença de um filme superficial pôde ser visualmente percebida na amostra e foi também confirmada por análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), conforme mostrado na Figura 45. A Figura 44b é referente ao filme formado em 20 dias de imersão, a superfície desta amostra mostra duas camadas: a primeira, compacta, contínua, uniforme e que se expande pela totalidade da superfície (cor escura); e a segunda, de aspecto granular e descontínuo (cor branca). Percebe-se que é uma superfície de morfologia mais semelhante àquela observada para as amostras cujos filmes foram formados por cronoamperometria (Figura 43). A análise de EDS dessa superfície (Figura 46) mostrou picos mais intensos de silício e sódio em relação à condição de 10 dias de imersão, sugerindo que o filme formado após 20 dias pode ser mais espesso, justificando, assim, seu maior efeito de barreira contra corrosão.

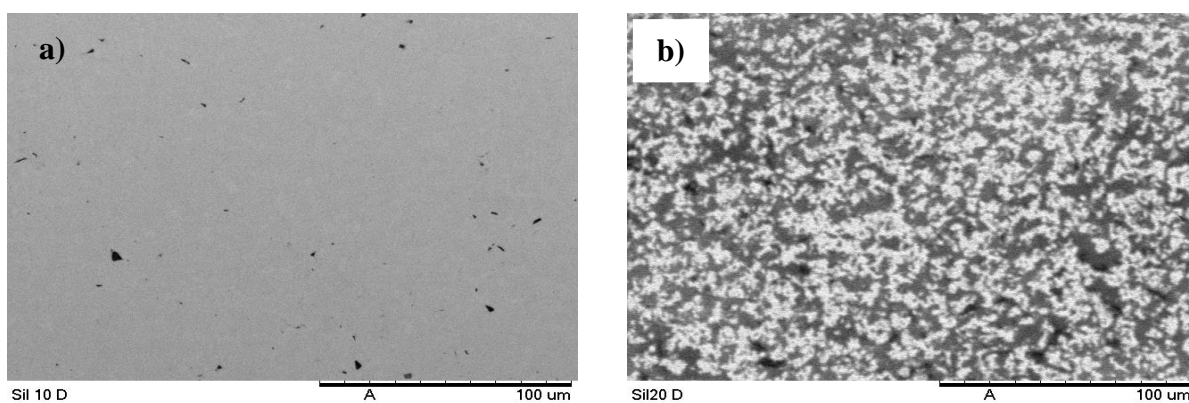


Figura 44 – Micrografias de MEV do aço API 5L X80 com filmes anódicos formados por imersão pelos seguintes períodos: a) 10 dias e b) 20 dias.

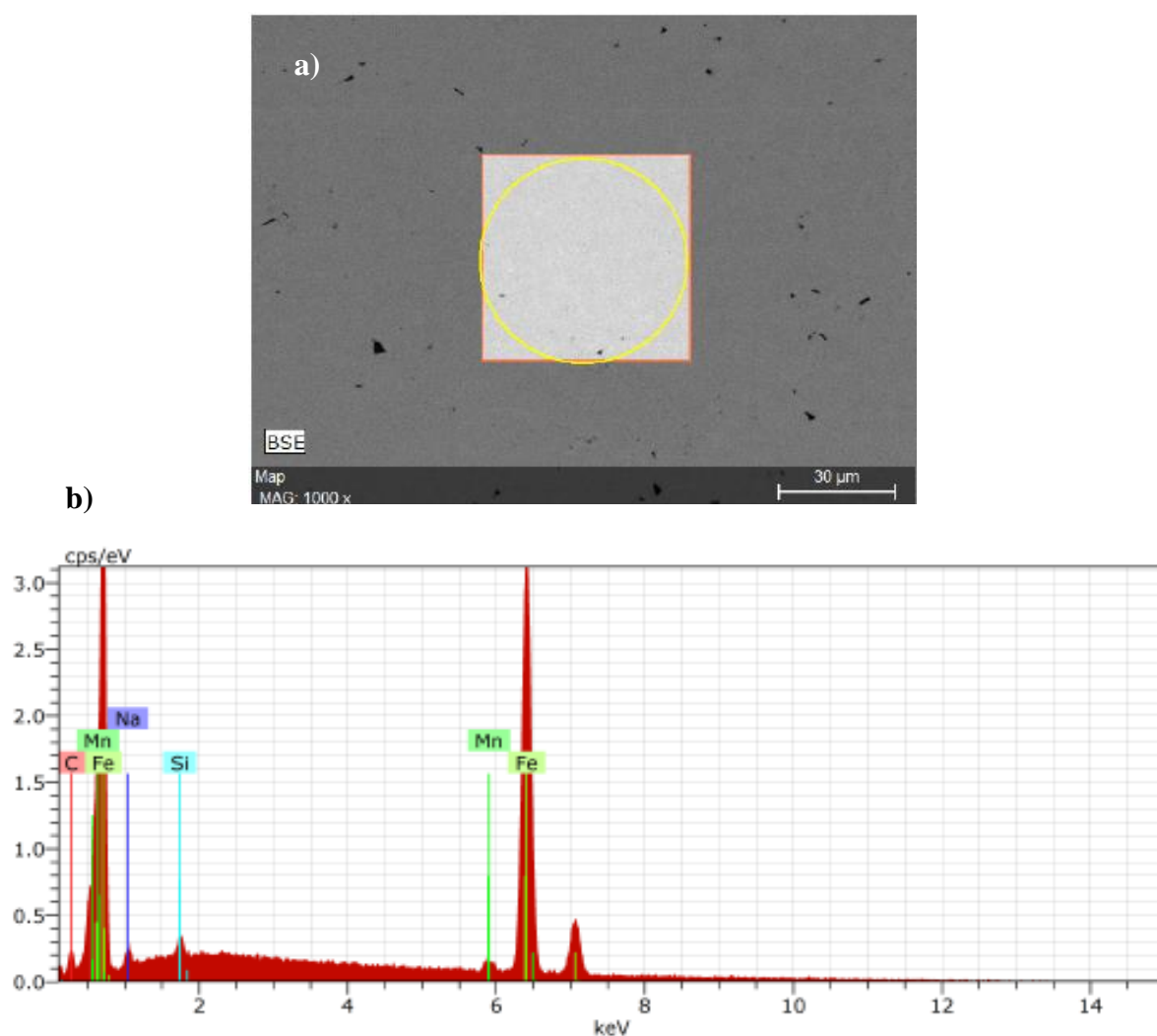


Figura 45 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 imerso por 10 dias em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra.

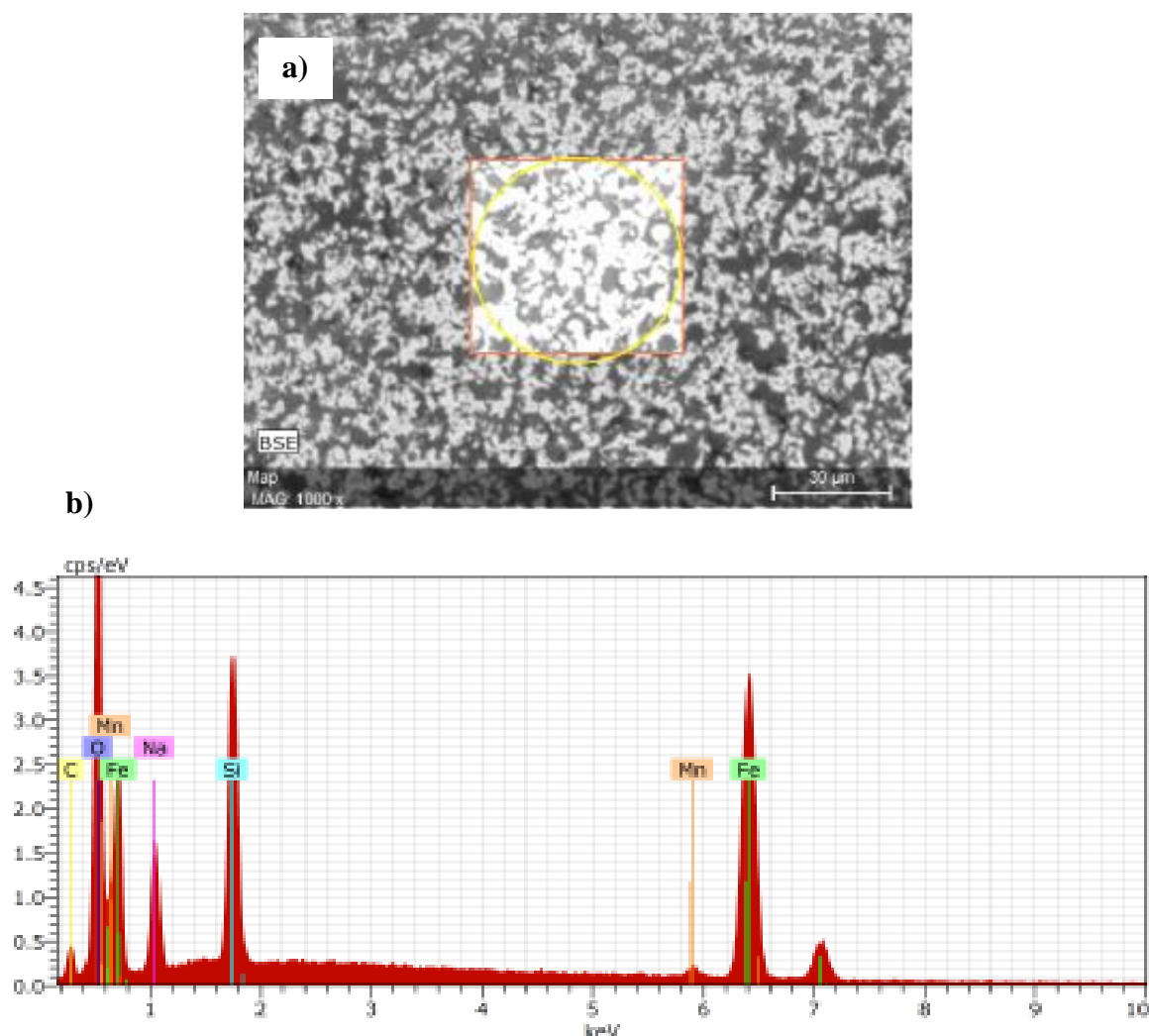


Figura 46 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 imerso por 20 dias em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra.

### 5.2.2. Polarização potenciodinâmica

#### A) Filmes formados por cronoamperometria

As curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodos sem e com filmes anódicos formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio são mostradas na Figura 47. Nota-se que as curvas de polarização das amostras com filmes anódicos apresentaram um aumento do potencial de corrosão, tornando-o mais nobre, e, por conseguinte, elevando a estabilidade termodinâmica da superfície. Verifica-se, para as duas condições de tratamento, uma faixa passiva longa no ramo anódico, que se estende ao longo de até 900 mV aproximadamente. Adicionalmente, os filmes formados



em ambas as condições apresentam potenciais de quebra muito próximos e elevados, sugerindo que a resistência à corrosão localizada é alta. Além disso, a densidade de corrente passiva também é baixa para os filmes formados em ambas as condições de tratamento.

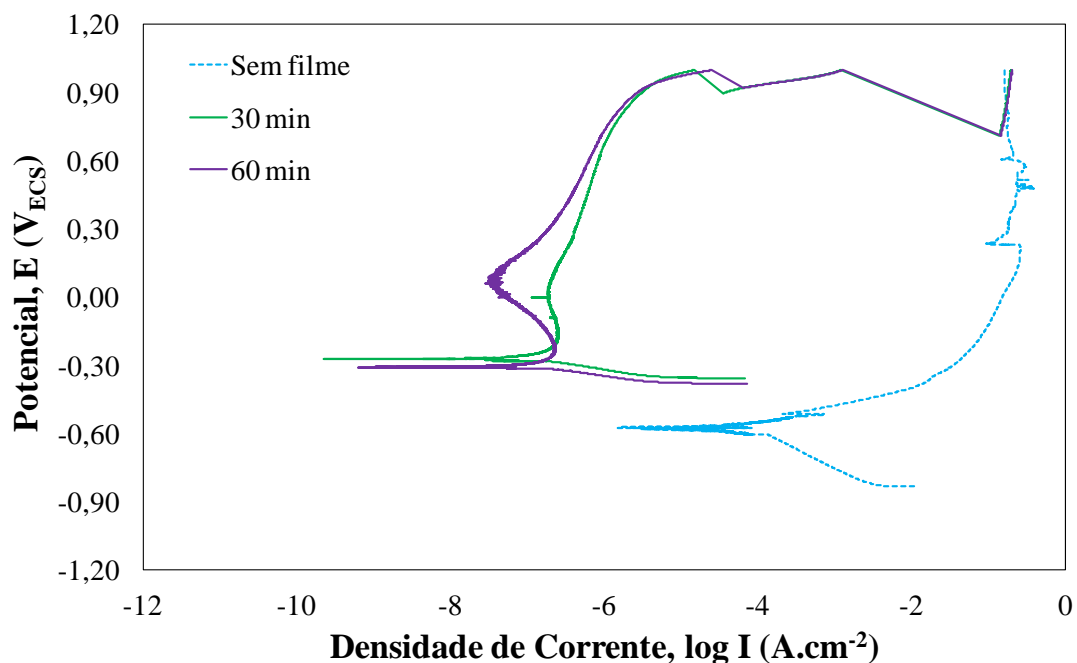


Figura 47 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes anódicos por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio sob o potencial de 1,5 V por diferentes períodos. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A Tabela 12 traz informações a respeito dos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Observa-se que os valores de densidade de corrente de corrosão, para ambas as condições de formação do filme, foram duas ordens de magnitude menores, o que é um indicativo de que os filmes formados são resistentes à dissolução. Essa análise concorda com o trabalho de Izquierdo et al. (2015) que testou a eficácia da técnica de cronoamperometria usando solução de metassilicato de sódio em aços baixo carbono e obteve resultados satisfatórios no desempenho anticorrosivo dos materiais. Entretanto Izquierdo et al. (2015) não testaram a formação espontânea do filme.

Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos.

Condições	$E_{\text{corr}}$ ( $V_{\text{Ag/AgCl}}$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ )	$E_{\text{pite}}$ ( $V_{\text{Ag/AgCl}}$ )	$I_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ )
Sem filme	$-0,58 \pm 0,01$	$75,9 \pm 23,3$	-	-
30 min	$-0,27 \pm 0,09$	$0,19 \pm 0,34$	0,85	0,796
60 min	$-0,31 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,25$	0,89	0,590

#### B) Filmes formados por imersão

A Figura 48 refere-se às curvas de polarização das amostras sem filme e daquelas que tiveram filmes formados de forma espontânea, ou seja, foram imersas por determinados períodos em solução de metassilicato de sódio. Percebe-se que os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) para as duas condições foram elevados, sugerindo que a superfície foi afetada positivamente pelo eletrólito de formação, aumentando sua estabilidade. Além disso, há uma extensa região passiva no ramo anódico (até aproximadamente 900 mV) das curvas de polarização, o que foi não observado para o aço sem filme. O potencial de quebra foi semelhante para ambos os períodos, indicando que as amostras possuem resistência à corrosão localizada similar.

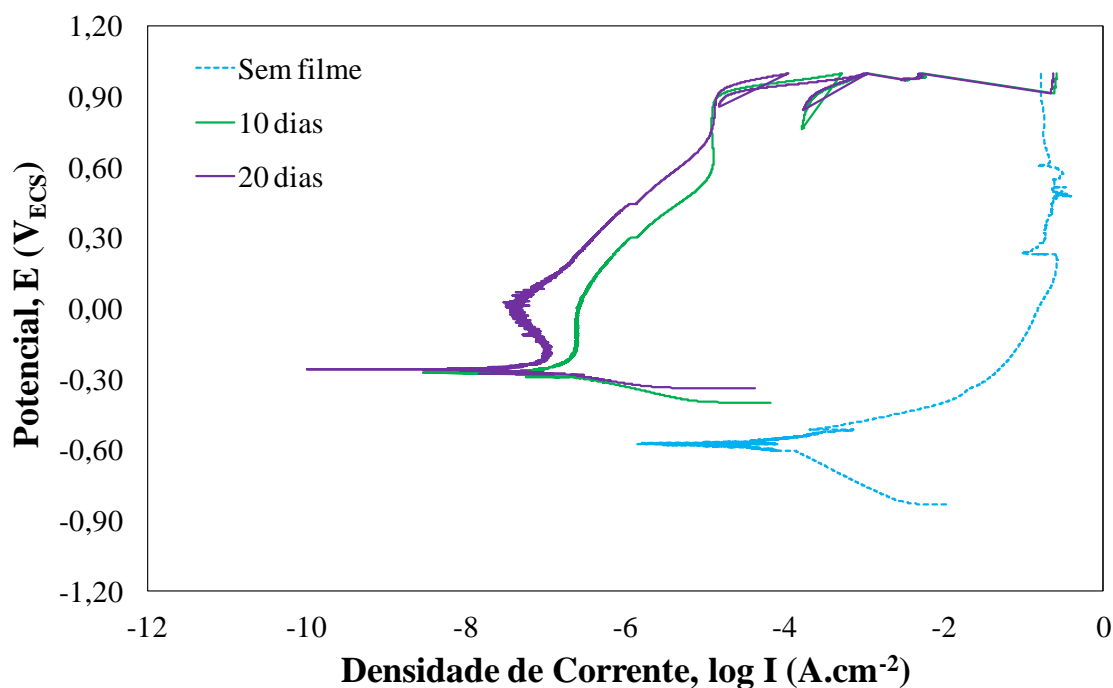


Figura 48 – Polarização potenciodinâmica do aço API 5L X80 sem e com formação de filmes por imersão em solução de metassilicato de sódio. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A Tabela 13 exhibe os resultados para as condições sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato. Observa-se que a densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) diminuiu duas ordens de grandeza, apontando para alta resistência à dissolução dos produtos de corrosão formados.

Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos do aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos.

Condições	$E_{\text{corr}}$ ( $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ )	$E_{\text{pite}}$ ( $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ )	$I_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ )
Sem filme	$-0,58 \pm 0,01$	$75,9 \pm 23,3$	-	-
10 dias	$-0,27 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,19$	0,88	12,52
20 dias	$-0,26 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,20$	0,92	7,59

Os resultados obtidos pelas duas vias de formação de filme, artificiais e espontâneas, ou seja, por cronoamperometria e por imersão, respectivamente, denotam o caráter protetor dos filmes formados em solução de metassilicato de sódio. Este resultado está de acordo com o que foi obtido por Burstein e Souto (2004). Os autores realizaram um pré-tratamento anódico em amostras de aço inoxidável 304 usando

solução de 1 M metassilicato de sódio como eletrólito, a fim de investigar o efeito da solução sobre o potencial de formação de pite. Foi observado que as amostras tiveram a susceptibilidade à formação de pites muito reduzida mesmo quando expostas a íons cloreto. Os autores propõem que um filme originado de uma reação anódica, rico em sílica ou metassilicato, atue uma camada protetora, funcionando como uma barreira física contra a nucleação de pites.

### **5.2.3. Abordagem de Mott-Schottky**

#### **A) Filmes formados por cronoamperometria**

Os diagramas de Mott-Schottky obtidos para os eletrodos sem e com filmes formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio são mostrados na Figura 49. Nota-se que os gráficos são caracterizados por um comportamento duplex, com mudança de inclinação em torno de 600 mV para todas as condições. Dessa maneira, entre 0 e 600 mV o eletrodo com ou sem filme se comporta como um semicondutor tipo-n (inclinação positiva), e acima de 600 mV, observa-se o comportamento semicondutivo tipo-p (inclinação negativa) Portanto, verifica-se mais uma vez o comportamento duplex dos filmes, e é perceptível que o substrato também apresenta esse comportamento quando tem a superfície livre de formação de óxidos.

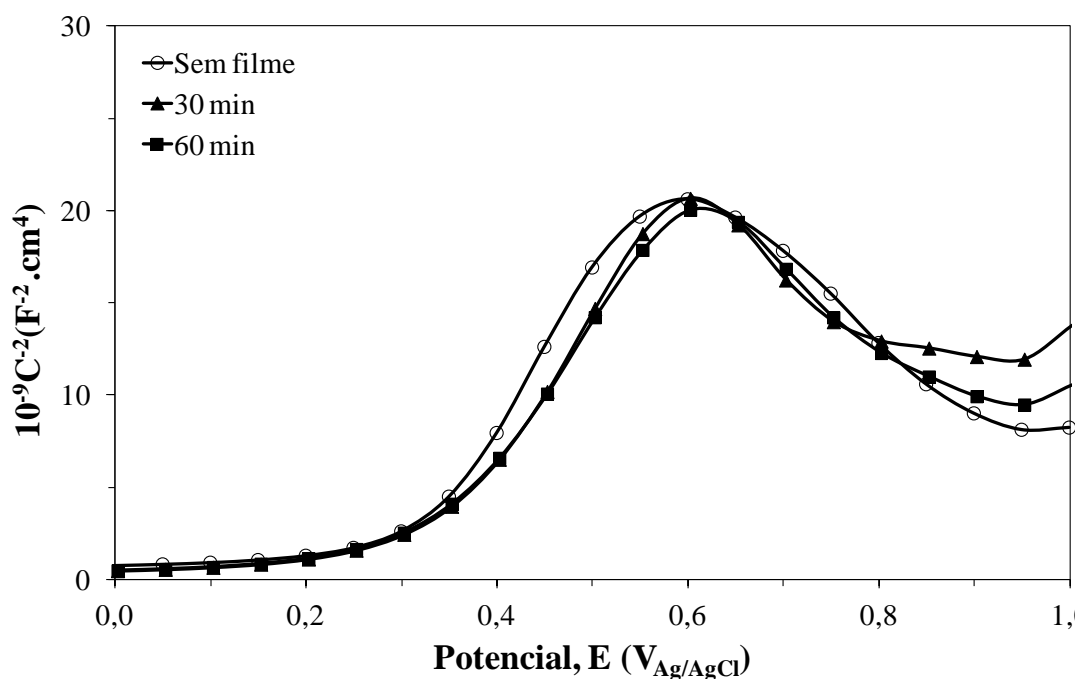


Figura 49 – Gráficos de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por cronoamperometria sob potencial de 1,5 V em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ao observar os resultados da Tabela 14, referentes à densidade de dopantes do substrato sem e com formação de filmes anódicos, nota-se uma diminuição dos valores dos eletrodos com filme de óxido em relação ao eletrodo livre de filme, indicando, portanto, que o tratamento anódico produziu uma camada de óxido estável e menos defeituosa, e, logo, mais resistente à corrosão, confirmando os resultados de EIE e polarização.

Tabela 14 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por cronoamperometria e por imersão em solução de metassilicato de sódio.

Condições	Na ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )	Nd ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )
Sem filme	0,45	0,25
30 min	0,53	0,33
60 min	0,39	0,24

#### B) Filmes formados por imersão

A Figura 50 mostra os gráficos de Mott-Schottky para os eletrodos sem e com filmes formados por imersão em solução de metassilicato de sódio. Nota-se o mesmo comportamento duplex também para os filmes formados espontaneamente. No entanto, o potencial de inflexão foi distinto para as condições. Para a amostra imersa por 20 dias o potencial foi de aproximadamente 700 mV; esta amostra, por sua vez apresentou comportamento semicondutor tipo-n de 0 até 700 mV (inclinação positiva) e, com o aumento do potencial, o comportamento foi de um semicondutor tipo-p (inclinação negativa). Entretanto, o eletrodo sem filme e aquele imerso por 10 dias apresentaram potenciais coincidentes, em 600 mV; dessa maneira, observa-se um comportamento semicondutivo tipo-n (inclinação positiva) de 0 até 600 mV, e, acima 600 mV os eletrodos se comportam como semicondutores tipo-p (inclinação negativa).

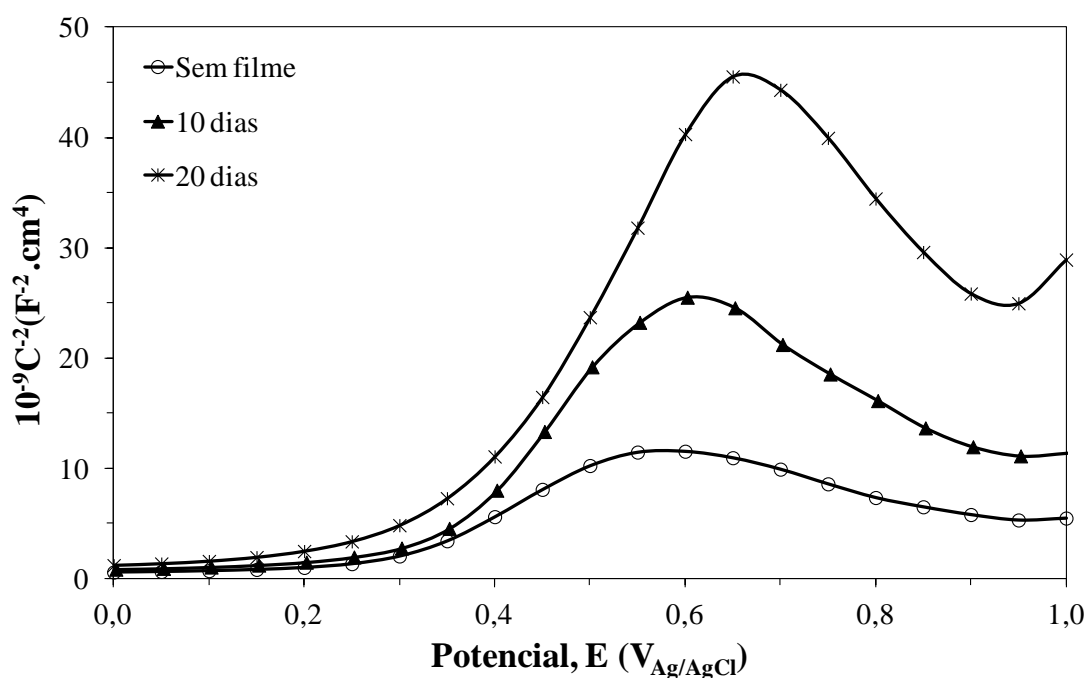


Figura 50 – Diagramas de Mott-Schottky do aço API 5L X80 sem e com filmes formados por imersão em solução de metassilicato de sódio por diferentes períodos. Ensaio realizado em eletrólito composto por 0,1 M de NaHCO<sub>3</sub> e 0,05 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

A Tabela 15 apresenta os valores de densidade de dopantes para os eletrodos sem e com filme formado por imersão em solução de metassilicato de sódio. Percebe-se que a concentração de defeitos dos filmes formados naturalmente diminuiu em relação à amostra sem filme, sugerindo uma superfície mais resistente à corrosão, confirmando as medidas de EIE e polarização potenciodinâmica.

Tabela 15 – Densidade de dopantes para o aço API 5L X80 sem e com filmes anódicos formados por imersão em solução de metassilicato de sódio.

Condições	Na ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )	Nd ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )
Sem filme	0,45	0,25
10 dias	0,63	0,36
20 dias	0,37	0,23

Comparativamente, pode-se dizer que a produção artificial e espontânea dos filmes é equivalente, ambas produziram filmes capacitivos e estáveis, com concentração de defeitos reduzida em relação ao substrato livre de filme, e, além disso, resistentes à dissolução.

#### 5.2.4. Composição dos filmes

##### A) Filmes formados por cronoamperometria

Os espectros dos filmes formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio são mostrados na Figura 51, e os respectivos compostos associados estão mostrados na Tabela 16.

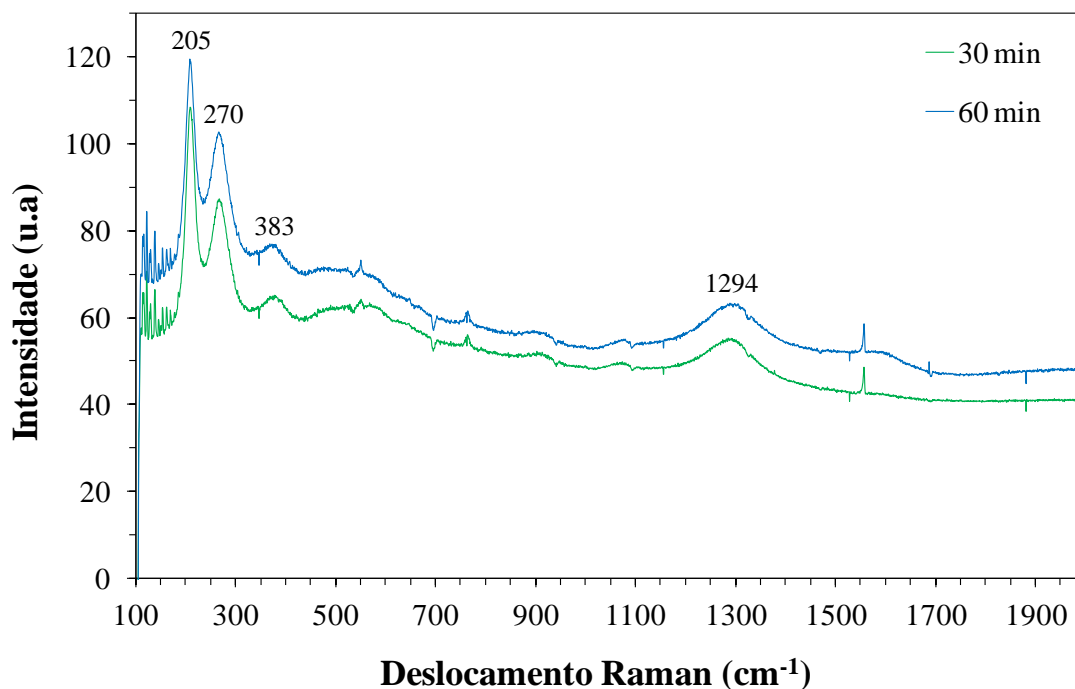


Figura 51 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio.

Tabela 16 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por cronoamperometria em solução de metassilicato de sódio.

Componente	Composição	Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	205, 270
Lepidocrocita	$\Gamma\text{-FeOOH}$	383, 1294

Picos de hematita podem ser observados em 205 e 270  $\text{cm}^{-1}$ , assim como ocorreu para os filmes formados nas soluções ácida e básica. Os picos em 383 e 1294  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos à lepidocrocita (Criado et al., 2015; Zhang et al., 2011d). Não houve diferenças significativas entre os espectros dos filmes obtidos a partir dos ensaios de cronoamperometria por 30 min ou 60 min. Assim, a composição química dos filmes não deve ter sido afetada pelo tempo de tratamento. O comportamento eletroquímico semelhante observado para ambas as condições poderia ser decorrente também deste fato, assim como a morfologia semelhante da camada formado em cada condição (Figura 43).

Silício e sódio foram identificados por EDS nas superfícies dessas amostras, conforme mostrado nas Figuras 52 e 53. No entanto, nenhum composto contendo estes elementos foi identificado por espectroscopia Raman. Consultando a literatura, há



relatos de picos em números de onda de 434, 601, 778, 924, 1008, 1019 e 1143  $\text{cm}^{-1}$  para diferentes vibrações referentes a soluções aquosas de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Halasz et al., 2007). Nenhuma delas foi observada nos espectros mostrados na Figura 51. Do mesmo modo, confrontando os resultados aqui apresentados com espectros típicos de unidades químicas à base de silício, tais como  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_3(\text{OH})$  e  $\text{SiOH}$ , as vibrações mais comuns e intensas ocorrem na faixa entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Frost et al., 2013), região em que não foram encontrados picos nos espectros da Figura 51. Deste modo, a análise por espectroscopia Raman não permitiu a identificação de compostos à base de silício no filme superficial. Apesar disso, o efeito deste tratamento foi significativo do ponto de vista de aumento da resistência à corrosão do aço API 5L X80. Novas técnicas analíticas seriam necessárias para investigar a composição química do filme formado, tais como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e difratometria de raios-X. Infelizmente, não foi possível realizar essas análises ao longo do projeto.

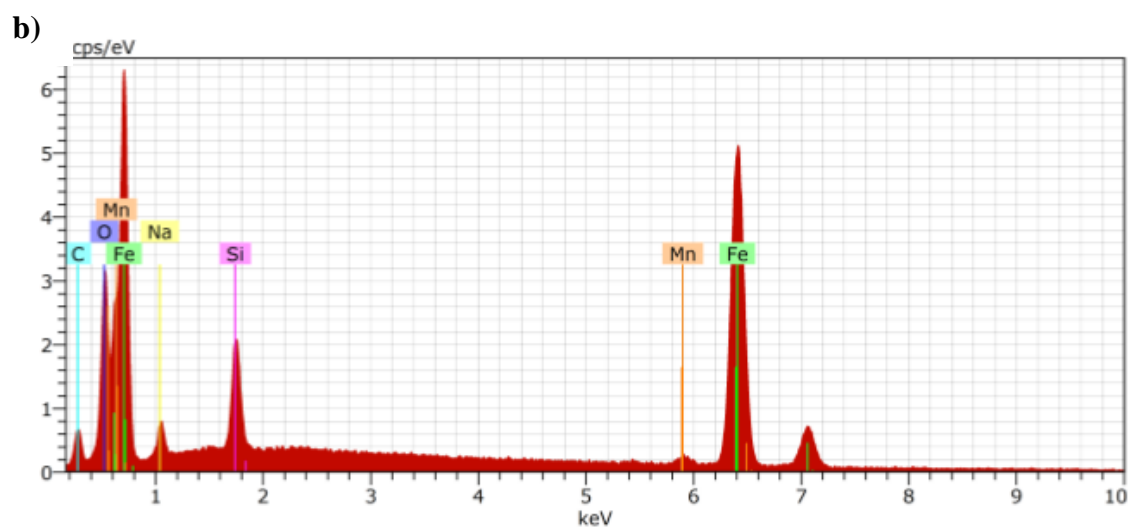
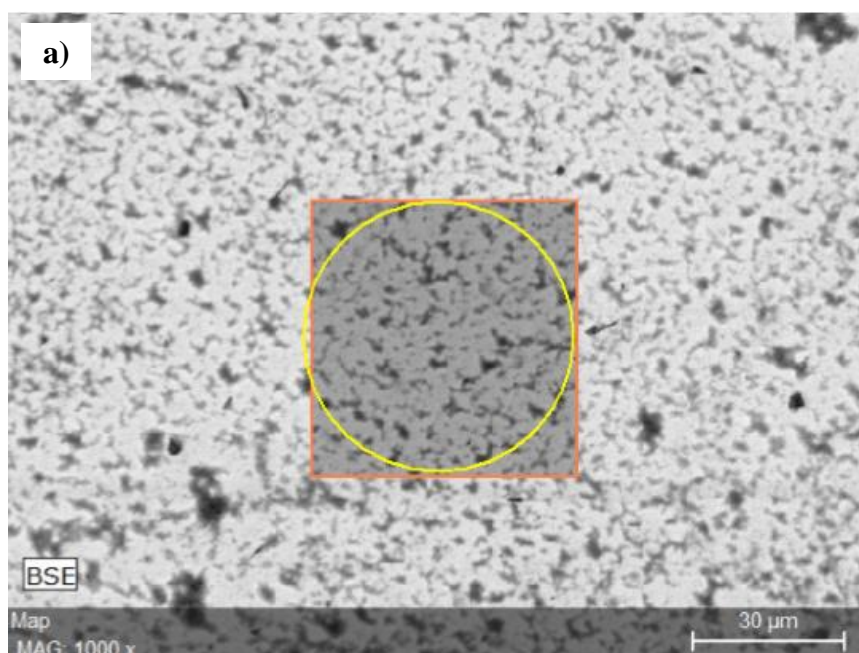


Figura 52 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 após ensaio de cronoamperometria por 30 min a 1,5 V em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra.

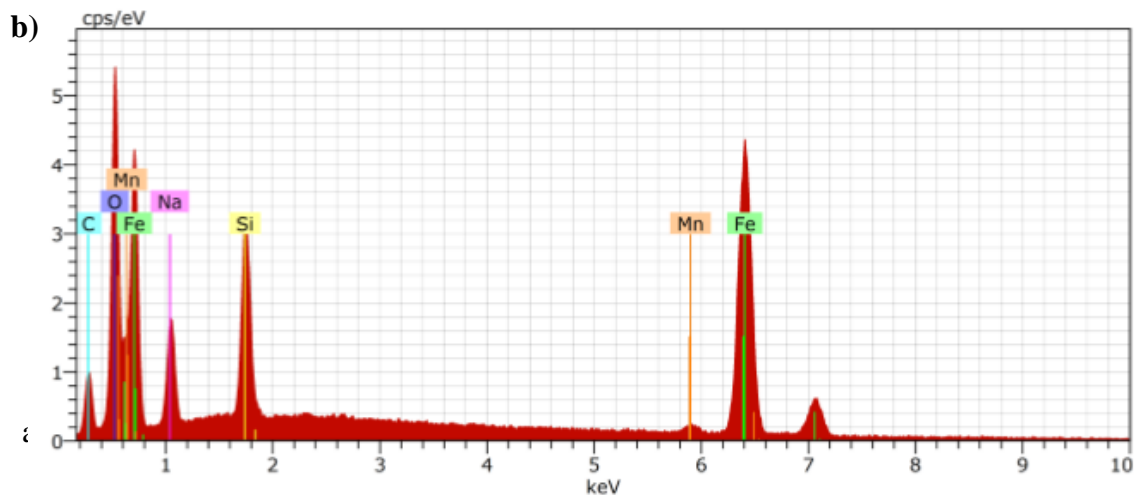
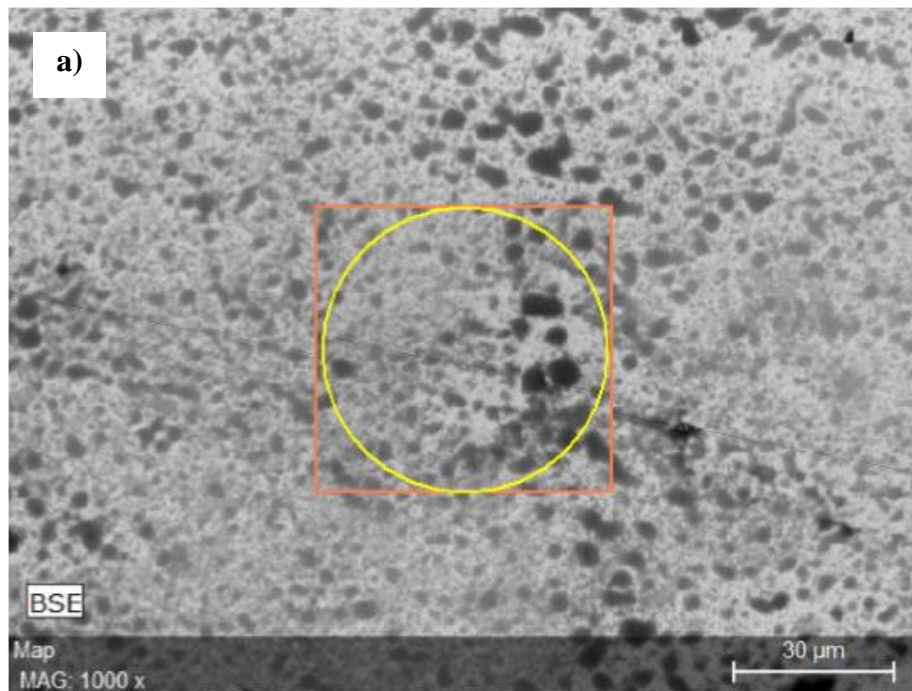


Figura 53 – a) Micrografia de MEV do aço API 5L X80 após ensaio de cronoamperometria por 60 min a 1,5 V em solução de metassilicato de sódio; b) Análise de EDS da região mostrada na parte (a), identificando a presença de silício e sódio na superfície da amostra.

## B) Filmes formados por imersão

O espectro do filme imerso por 10 dias em solução de metassilicato de sódio é mostrado na Figura 54, e seus respectivos componentes associados estão mostrados na Tabela 17.

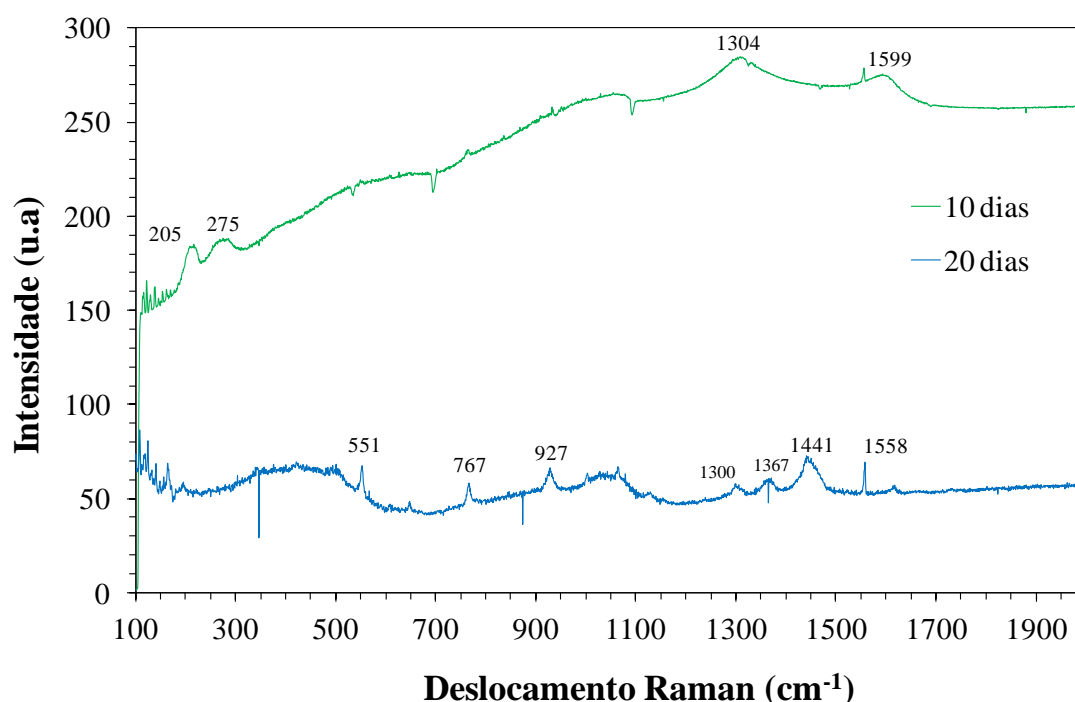


Figura 54 – Espectro Raman das amostras de API 5L X80 cujos filmes foram formados por imersão em solução de metassilicato de sódio.

Tabela 17 – Picos encontrados nos espectros Raman para os filmes formados por imersão em solução de metassilicato de sódio.

Componente	Composição	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )
Hematita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205, 275
Lepidocrocita	$\Gamma$ -FeOOH	1304, 1599

Assim como ocorreu para os espectros das amostras cujos filmes foram formados por cronoamperometria, não foi possível observar a presença de picos referentes a compostos à base de silício para o filme formado por imersão em solução de metassilicato de sódio, apesar da identificação deste elemento por EDS (Figura 45). Apenas picos de hematita (205 e 275 cm<sup>-1</sup>) e lepidocrocita (1304 e 1599 cm<sup>-1</sup>) puderam ser observados. Entretanto, não foi possível associar o espectro do filme imerso por 20 dias a compostos à base óxidos ou oxihidróxidos de ferro com clareza. Percebe-se que

seu espectro é bem diferente dos demais, sugerindo que os filmes formados possam ter outra composição. Os picos também não coincidem com aqueles atribuídos a grupos químicos à base de silício como  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_3(\text{OH})$  e  $\text{SiOH}$ , que seria outra possibilidade bastante plausível para esta condição de imersão. Deste modo, os resultados indicam que há uma diferença entre as composições dos filmes formados por 10 e 20 dias de imersão. No entanto, esta diferença não pôde ser avaliada por espectroscopia Raman. Sugere-se, para trabalhos futuros, a utilização de XPS para obter resultados mais precisos sobre a composição química das camadas.

## 6. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos ao longo do trabalho é possível concluir que:

- A análise da morfologia dos filmes formados por voltametria cíclica tanto em solução ácida quanto solução básica indicou que as superfícies destes filmes de óxido são defeituosas, possuem aspecto poroso e não recobrem a superfície de maneira homogênea. O aumento da impedância das amostras com filme de óxido, sugerido pelos resultados de EIE, em relação ao aço sem filme é decorrente de um efeito de barreira parcial que os filmes exerceram sobre a superfície. A respeito da formação espontânea dos filmes em solução alcalina, percebeu-se que um aumento no tempo de imersão promoveu uma superfície substancialmente mais estável, no entanto, bastante defeituosa e descontínua.
- Considerando o desempenho frente à corrosão dos produtos de corrosão formados por voltametria cíclica em solução ácida, observa-se que embora tenham passivado no eletrólito a proteção do substrato tenha sido pouco significativa para todas as condições. Por sua vez, os filmes formados por voltametria cíclica em solução de caráter básico mostraram-se mais protetores, com densidades de correntes de corrosão mais baixas e potenciais de corrosão mais nobres. Observou-se que um tempo de imersão mais longo produziu um filme mais protetor.
- A respeito das propriedades semicondutoras dos filmes formados em solução ácida e alcalina, quando confrontadas, as densidades de dopantes foram muito maiores para as condições de filmes formados em solução ácida, indicando um filme com maior concentração de defeitos. E, como era esperada, a concentração de defeitos dos filmes formados espontaneamente foram maiores do que as condições de filmes formados artificialmente, o que provavelmente foi

favorecido pela menor espessura apresentada por esses filmes. O efeito duplex foi observado para todas as condições, variando apenas o potencial de transição do comportamento semicondutivo.

- A análise de espectroscopia Raman para os filmes formados por voltametria cíclica, tanto em solução ácida quanto em solução alcalina, mostrou que os filmes são compostos por hematita. O filme formado em imersão também apresentou picos referentes à hematita, entretanto, o espectro obtido para a amostra imersa por 20 dias foi mais complexo, por sua vez, indicou heterogeneidade na composição do filme, sendo constituído por outros além de hematita.
- Os resultados de EIE e MEV obtidos para os filmes formados artificialmente e espontaneamente em solução de metassilicato de sódio mostraram que maiores tempos (exposição ao potencial fixo ou de imersão) indicaram superfícies mais estáveis, protetoras e aderentes.
- A respeito dos ensaios de polarização potenciodinâmica, nota-se que para todas as condições houve um aumento no potencial de corrosão, tornando-o mais nobre. Além disso, para todas as condições, as densidades de correntes de corrosão foram baixas, e houve formação de uma extensa região passiva. As duas vias, artificial e espontânea, equivaleram-se frente à corrosão.
- Em relação às propriedades eletrônicas dos filmes, foi observado o aparecimento do efeito duplex. Verificou-se que a densidade de dopantes dos filmes, independentemente do tratamento, foi muito inferior em relação à densidade de dopantes do eletrodo sem filme.

- Embora a análise de EDS tenha indicado a presença de silício no filme formado por cronoamperometria e ensaio de imersão em solução de metassilicato de sódio, a análise de espectroscopia Raman identificou, para os filmes obtidos por cronoamperometria, apenas compostos à base óxido e oxihidróxido de ferro (hematita e lepidocrocite). Para os filmes formados por imersão, a análise indicou novamente hematita e lepidocrocite para a amostra imersa por 10 dias, enquanto a amostra imersa por 20 dias não apresentou picos referentes à óxidos e nem oxihidróxidos de ferro em seu espectro, bem como de grupos químicos à base de silício. Deste modo, os componentes do filme não puderam ser identificados com precisão por espectroscopia Raman, fazendo-se necessária a busca por técnicas complementares.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se como próximos passos:

- Ensaio de imersão em solução de metassilicato por 30 e 45 dias
- Estender o ensaio de cronoamperometria de forma evolutiva até 120 minutos, tanto em potenciais anódicos (1,5V) quanto a potenciais catódicos (-0,8V).
- Realizar ensaios de polarização potenciodinâmica com adição progressiva de NaCl aos eletrólitos.
- Complementar as análises de composição química com o difratometria de raios-X e, adicionalmente, sugere-se espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), pois é encontrado na literatura em uso potencial e os resultados obtidos são bastante elucidativos.
- Ensaaios de adesão para todas as condições.
- Realização de medidas de espessura dos produtos de corrosão.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, S. J; KWON, H. S. Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3347–3353, 2004.

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. *Corrosion Science*. v.70, p.170–179, 2013.

ANTUNES, R. A. Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimentos PVD de TiCN e DLC. Tese de doutorado em tecnologia nuclear – materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, Brasil, 2006.

API SPECIFICATION. American Petroleum Institute. Specification for line pipe, Washington, Estados Unidos da América, 2004.

BALLESTEROS, A.F. Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X-80 à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, Tese de doutorado em engenharia de materiais e de processos químicos e metalúrgicos da Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and application*. John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, Estados Unidos da América, p. 156-160, 2001.

BOTT, I. S. High grade steel development. *Materials Science Forum*. v. 426, p. 1463-1468, 2003.

BOTT, I. S. High-Strength steel development for pipelines: a brazilian perspective. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 36A, p. 443-454, 2005.

BURSTEIN, G. T.; SOUTO, R. M. Improvement in pitting resistance of stainless steel surfaces by prior anodic treatment in metassilicate solution. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 151, p. B537-B542, 2004.

CARNEIRO, R. A.; RATNAPULI, R. C.; LINS, V. F. C. The influence of chemical composition and microstructure of API line pipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science & Engineering A*, v. 357, p. 104-110, 2002.

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. 6ª Edição. Publicado da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, Brasil, 1990.

CRIADO, M.; MARTINEZ, R.; BASTIDAS, J. M. A Raman spectrscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides. *Construction and Building Materials*. v.96, p.383-390, 2015.

ELBOUJDANI, M.; REVIE, W. R. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and Hydrogen-induced cracking (HIC). *Journal Solid State Electrochemical*. v. 13, p. 1091-1099, 2009.

ELIYAN, F. F.; ALFANTAZI, A. Effect of bicarbonate concentration on corrosion of high strength steel. *Corrosion Science and Technology*. v. 50, p. 178-185, 2015.

ESLAMI, A.; FANG, B.; KANIA, R.; WORTHINGHAM, B.; BEEN, J.; EADIE, R.; CHEN, W. Stress corrosion cracking initiation under disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment. *Corrosion Science*. v. 52, p. 3750-3756, 2010.

FANG, Y. B.; ATRENS, A.; WANG, J. Q. Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in low and high pH solutions. *Journal of Materials Science*. v. 38, p. 127-132, 2003.

FERNANDES, A. E. P. Avaliação da tenacidade à zona afetada pelo calor do aço API 5L X80 soldado pelos processos smaw e fcaw. Tese de doutorado. Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil, 2011.

FORERO, A. B; PONCIANO. J.A.C.; BOTT, I. S. Susceptibility of pipeline girth welds to hydrogen embrittlement and sulphide stress cracking. *Materials and Corrosion*, v. 63, p. 531-541, 2012.

FROST, R. L.; SCHOLZ, R.; LOPEZ, A.; XI, Y.; GRANJA, A.; GOBAC, Z. Z.; LIMA, R. M. F. Infrared and Raman spectroscopic characterization of the silicate mineral

olmiite  $\text{CaMn}^{+2}[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  – implications for the molecular structure. Journal of Molecular Structure. v.1053, p. 22-26, 2013.

GADALA, M. I.; ALFANTAZI, A. Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions. Corrosion Science. v. 82, p. 45-57, 2014.

GENTIL, V. Corrosão. LTC, 2ª ed., Rio de Janeiro, Brasil, 1982.

GORNI, A.A.; DOLABELA, S.J.H. Interação entre as demandas das aplicações e características e especificações de chapas grossas. Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, Belo Horizonte, 25 a 28 de Julho de 2005.

GOODLET, G; FATY, S; CARDOSO, S; FREITAS, P. P; SIMÕES, A. M. P; FERREIRA, M. G. S. The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films. Corrosion Science, v. 46, p. 1479–1499, 2004.

GRAF, M.; SCHRODER, J.; SCHWINN, V.; HULKA, K. Production of large diameter pipes grades X70 with high toughness using acicular ferrite microstructures. International Conference on Application and Evaluation of High Grade Line pipes in Hostile Enviroments. Japão, 2002.

HABEKOST, A.; ARISTOV, N.; Cyclic voltammetry – a versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. World Journal of Chemical Education, v. 3, p.115-119, 2015.

HAKIKI, N. E; BOUDINI, B. R; BELO, M. D. C. The electronic structure of passive films formed on Stainless Steels. Corrosion Science, v. 37, p. 1809-1822, 1995.

HASLASZ, I.; LI, R.; AGARWAL, M.; MILLER, N. Dissociation, molweight and vibrational spectra of aqueous sodium silicate solutions. International Zeolite Conference. p.800-805, 2007.

HEGAZY, M. A.; AHMED, H.M.; EL-TABEI, A. S. Investigation of inhibitive effect of p-substitued 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium. Corrosion Science. v.53, p.671-678, 2011.

HERNANDEZ, A. E; DOMINGUEZ, C. M. A; CABRERA, S. R.; RODRIGUEZ, M. C; ARCE, E. M. Investigations of corrosion films formed on API-X52 pipeline steel in acid sour media. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2258-2267, 2010.

HILLENBRAND, H. G. Procedures, considerations for welding X80 linepipe established. *Oil & Gas Journal*. v. 37, p. 47-56, 1997.

IZQUIERDO, J.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, B. M.; MARTÍN-RUÍZ, L.; MENA, V.; RODRIGUEZ-RAPOSO, R.; SANTANA, J.J.; SOUTO, R. M.. Evaluation of the corrosion protection of steel by anodic processing in metassilicate solution using the scanning vibrating electrode technique. *Electrochimica Acta*. v. 178, p. 1-10, 2015.

JAVIDI, M.; HOREH, S. B. Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52. *Corrosion Science*. v. 80, p. 213-220, 2014.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W.R.; Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*. v.60 p.702, 1983.

LI, D. G; FENG, Y. R.; BAI, Z. Q.; ZHU J. W.; ZHENG, M. S. Photo-electrochemical analysis of passive film formed on X80 pipeline steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. *Applied Surface Science*. v.254, p. 2837-2843, 2007.

LIANG, P.; LI, X.; DU, C.; CHEN, X. Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution. *Materials and Design*. v. 30, p. 1712-1717, 2009.

LIU, Z.Y.; LI, X.G. Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment. *Corrosion Science*, v. 50, p. 2251-2257, 2008.

LIU, Z.; LI, X.; ZHANG, Y.; DU, C.; ZHAI, G. Relationship between electrochemical characteristics and SCC of X70 pipeline steel in na acidic soil simulated solution. *Acta Meallurgica Sinica*. v. 22, p.58-64, 2009

MACDONALD, D.D.; The history of the Point Defect Model for the passive state: a brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1761-1772, 2011.

MARTINI, E. M. A; MULER, I. L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, v. 42, p. 443-454, 2000.

MARTINS, F. A.; PONCIANO, J. A.; BOTT, I. S. SAW welded joints of two API steels subject to SCC laboratory testing. *Materials Science Forum*. v. 539-543, p. 4440-4444, 2007.

MCCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*, Springer 1<sup>a</sup> ed., Washington, Estados Unidos da América, 2010.

MENDILI, E. Y.; ABDELOUAS, A.; CHATOU, A. A.; BARDEAU, J. F.; SCHLEGEL, M. L. Carbon steel corrosion in clay-rich environment. *Corrosion Science*. v. 88, p. 56-65, 2014.

MODENESI, P.J. *Soldabilidade dos aços transformáveis*. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Belo Horizonte, 2012.

MORRISON, W.B. Microalloy steels – the beginning. *Materials Science and Technology*. v.25, p.1066-1073, 2009.

MOTTA, H. N. Estudo da cinética de crescimento de óxidos sobre metais: o caso do cádmio em meio alcalino. Tese de Doutorado. PIPE-UFPA, 2005.

NIEUWOUDT, M. K.; COMINS, J. D.; CUKROWSKI, I. The growth of the passive film on iron in 0,05M NaOH studied in situ by Raman micro-spectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide and oxyhydroxide compounds. *Journal of Raman Spectroscopy*. v.42, p.1335-1339, 2011.

NIU, L; CHENG, Y. F. Corrosion behavior of X70 pipe steel in near-neutral pH solution. *Applied Surface Science*. v. 253, p. 8626-8631, 2007.

OMWEG, G. M. Performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments. *Corrosion*. v. 59, p. 640-653, 2003.

OUCHI, C. Development of steel plates by intensive use of TMCP and direct quenching processes. *ISIJ International*, v. 41, p. 542-553, Japão, 2001.

PARK, S; YOO, J.; Electrochemical Impedance Spectroscopy for better electrochemical measurements. *Analytical Chemistry*. v. 75, p.455A-461A, 2003.

PARKINS, R. N.; Mechanistic aspects of intergranular stress corrosion cracking of ferritic steels. *Corrosion*. v.52, p.363-374, 1996.

PINTO, D. F. Comportamento em corrosão sob tensão de um aço inoxidável ferrítico AISI 444 soldado com aço inoxidável austenítico AISI 316LSi, em meios contendo cloretos. Dissertação de Mestrado. REDEMAT-UFOP, 2006.

ROMAINE, A; SABOT, R; JEANNIN, M; NECIB, S; REFAIT, PH. Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C. *Electrochimica Acta*, v. 114, p. 152-158, 2013.

ROZA, E. J. API 5L X80 ERW Pipelines: tenarisconfab & Usiminas development. 6th, International Pipeline Conference. American Society of Mechanical Engineers Proceedings. Canadá, 2006.

SANADA, K.; VASUDEVAN, A. K. Review of environmentally assisted cracking. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 42A, p. 279-295, 2011.

SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *J.Solid State Electrochem*, [s.l.], v. 6, p. 145-164, 2002

SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta*. v. 45, p. 2499-2513, 2000.

SHERAR, B. W. A.; KEECH, P. G; D. W. SHOESMITH. The effect of aerobic corrosion on anaerobically-formed sulfide layers on carbon steel in dilute near-neutral pH saline solutions. *Corrosion Science*. v. 77, p. 257-264, 2013.

SICILIANO, F. Materiais para Gasodutos: aços de alta resistência para dutos de transporte de gás e petróleo. *Metalurgia & Materiais*. v. 64, p. 208-211, São Paulo, 2008

SILVA, M. C. Determinação experimental da tenacidade à fratura da zona termicamente afetada de junta soldada de aço API 5L X80. 2. Tese de Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SILVA, A. L.C.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais, 2. ed. São Paulo, Brasil, 1998.

SRIDHAR, N; DUNN, D. S; ANDERKO, A. M; LENCKA, M. M; SCHUTT, H. U. Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines – Modeling and experimental studies. *Corrosion Science*, v. 57, p. 221-235, 2001.

YANG, D. FeCO<sub>3</sub> layer evolution for API 5L X52 steel in carbon dioxide-saturated NaCl brine in the presence of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride. *Corrosion Science*, 2014.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. Edusp. São Paulo, Brasil, 2003.

XUE, H.B.; CHENG, Y.F. Electrochemical corrosion behavior of X80 pipeline steel in a near-neutral pH solution. *Materials and Corrosion*, v. 61, p. 756-761, 2010.

XUE, H.B.; CHENG, Y.F. Passivity and pitting corrosion of X80 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution studied by electrochemical measurements. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 19, p. 1131-1137, 2010.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F.; Electrochemical corrosion of X65 pipeline steel in oil/water emulsion. *Corrosion Science*. v. 51, p. 901-907, 2009a.

ZHANG, G. A; CHENG, Y. F. Micro-electrochemical characterization and Mott–Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 316–324, 2009b.

ZHANG, H.; LI, X.; DU, C.; QI, H.; HUANG, Y.; Raman and IR spectroscopy study of corrosion products on the surface of hot-dip galvanized steel with alkaline mud adhesion. *Journal Raman Spectroscopy*. v. 40, p. 656-660, 2009c.

ZHANG, X.; XIAO, K.; DONG, C.; WU, J.; LI, X.; HUANG, Y.; In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub>. *Engineering Failure Analysis*. v.18, p.1981-1989, 2011d.

ZHU, W. C.; LENG, W. H.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Decreasing pitting susceptibility of passive films on X70 pipeline steel in NaCl solutions by illumination. *Acta Metallurgica Sinica*. v. 19, p. 91-97, 2006.

ZHU, M.; DU, C.; LI, X.; LIU, Z.; WANG, S.; LI, J.; ZHANG, D. Effect of AC current density on stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in high pH carbonate/bicarbonate solution. *Electrochimica Acta*. v. 117, p. 351-359, 2014.