

Copyright 2016, ABRACO

## ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS API GRAU X65 EM SOLUÇÃO B NACE TM 0284 SEM E COM SATURAÇÃO DE H<sub>2</sub>S

<sup>a</sup>Juan David Santos Martinez, <sup>b</sup>Caroline Melo Andrade, <sup>c</sup>Janeth Marlene Quispe Aviles  
<sup>d</sup>Duberney Hincapie-Ladino, <sup>e</sup>Neusa Alonso Falleiros, <sup>f</sup>Hercílio Gomes de Melo.

### Abstract

High strength low alloy (HSLA) steel pipelines with denomination API X65 have been largely used for transport of petroleum and gas. This is mainly due to some advantages presented by these steels, like: high mechanical resistance, hardness, economy and versatility. However, atomic hydrogen may penetrate the steel microstructure in gas and oil wells with high H<sub>2</sub>S contents, leading to hydrogen embrittlement and induced cracking. In the present work electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization curves and open circuit potential (OCP) measurements were employed to evaluate the corrosion resistance of three HSLA API X65 steels, with similar chemical compositions and different mechanical properties, in naturally aerated B solution of NACE (Standard TM0284-2011). The sample with the lowest performance in this solution was also tested in deaerated and H<sub>2</sub>S saturated B solution. The electrochemical tests in the naturally aerated medium have shown that the steel with the highest yield strength presented the lowest corrosion resistance and that the saturation of the electrolyte with H<sub>2</sub>S greatly increases the aggressiveness of the test solution. Scanning electron microscopy characterization after metallographic etching has shown different microstructures for the three steels. Optical microscopy observation of polished samples evidenced the presence of inclusions that may negatively affect the localized corrosion resistance of the materials.

**Keywords:** API X65, Corrosion, Mechanical properties, Microstructure, H<sub>2</sub>S.

### Resumo

Tubos de alta resistência e baixa liga (ARBL) regidos pela norma API com a denominação X65 tem tido amplas aplicações na fabricação de dutos para transporte de petróleo e gás. Isto se deve principalmente a algumas vantagens oferecidas como alta resistência mecânica, boa soldabilidade e vantagens econômicas. No entanto, em jazidas de petróleo e gás que contêm H<sub>2</sub>S, o hidrogênio atômico pode penetrar na microestrutura destes aços levando à fragilização e trincamento do material. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de

<sup>a</sup>Engenheiro Químico -Mestrando - Universidade de São Paulo

<sup>b</sup>Graduação -Estudante - Universidade de São Paulo

<sup>c</sup>Engenheira de Materiais -Mestrando - Universidade de São Paulo

<sup>d</sup>Mestre em Ciências -Doutorando - Universidade de São Paulo

<sup>e</sup>Doutora -Professora - Universidade de São Paulo

<sup>f</sup>Doutor-Professor - Universidade de São Paulo

impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS), curvas de polarização e potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP), para avaliar a resistência à corrosão de três aços ARBL API X65, cujas amostras originais são provenientes de dois tubos e uma chapa. As composições químicas são muito semelhantes e há algumas diferenças nas propriedades mecânicas. Foi utilizada a solução B (água do mar sintética) da norma NACE TM0284-2011, naturalmente aerada, sendo que a amostra que apresentou o pior desempenho neste meio também foi avaliada na solução B desaerada e saturada com H<sub>2</sub>S. Os ensaios eletroquímicos no meio naturalmente aerado mostraram que o aço com maior limite de escoamento apresentou menor resistência à corrosão, e que a saturação do eletrólito com H<sub>2</sub>S aumenta fortemente a agressividade da solução. A microestrutura dos aços apresentou diferenças: um tubo apresentou matriz ferrítica, com pequenas frações de microconstituente M/A e perlita, outro apresentou microestrutura completamente ferrítica e a chapa constituía-se de matriz ferrítica com pequena fração de microconstituente M/A. A caracterização por microscopia óptica sem ataque evidenciou a presença de inclusões que podem influenciar negativamente na resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** API X65, Corrosão, Propriedades mecânicas, Microestrutura, H<sub>2</sub>S.

## Introdução

---

Tubos fabricados a partir de aços ARBL produzidos segundo a norma API com a denominação X65 são amplamente utilizados para o transporte de petróleo e gás. Entretanto, o emprego destes materiais em ambientes com altas concentrações de H<sub>2</sub>S, meios denominados *sour*, necessita de grande atenção, já que o H atômico gerado neste meio pode penetrar na microestrutura do aço ocasionando problemas de fragilização e trincamento por hidrogênio. Considerando que aproximadamente 25% das falhas na indústria de transporte e refinamento do petróleo são causadas por danos associados ao hidrogênio (1) (2), e levando em conta que aproximadamente 40% das jazidas existentes na atualidade são consideradas *sour* (3), é de extrema importância científica e tecnológica a compreensão dos processos de corrosão que ocorrem em tais aços quando expostos a meios salinos, sem e com a presença de H<sub>2</sub>S, visto que grande parte das reservas de petróleo encontra-se em regiões costeiras e marítimas. Neste trabalho, foi avaliada a resistência à corrosão na solução B da norma NACE TM0284-11 (4), naturalmente aerada, de três aços grau X65 com composições químicas muito semelhantes e diferentes propriedades mecânicas. O comportamento de corrosão do material que apresentou menor resistência à corrosão neste meio também foi avaliado na solução B desaerada e saturada com H<sub>2</sub>S.

## Materiais e Métodos

---

Foram empregados para o estudo três aços com a denominação API X65 que atendem às especificações da norma da American Petroleum Institute (API 5L) (5). A composição química e as propriedades mecânicas dos materiais são apresentadas na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

**Tabela 1 - Composição Química dos aços em estudo. (6) (7).**

Elemento	Porcentagem em massa (%)		
	Aço A (tubo)	Aço B (tubo)	Aço C (chapa)
<b>Carbono</b>	0,041 ± 0,002	0,037 ± 0,002	0,046 ± 0,002
<b>Silício</b>	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01
<b>Manganês</b>	0,27 ± 0,02	0,27 ± 0,01	0,27 ± 0,01
<b>Fósforo</b>	0,009 ± 0,002	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,001
<b>Enxofre</b>	<0,002	<0,002	<0,002
<b>Cromo</b>	0,47 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,47 ± 0,01
<b>Níquel</b>	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01
<b>Molibdênio</b>	0,007 ± 0,001	<0,005	<0,005
<b>Cobre</b>	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01
<b>Titânio</b>	0,014 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,014 ± 0,001
<b>Nióbio</b>	0,088 ± 0,001	0,090 ± 0,001	0,083 ± 0,002
<b>Alumínio</b>	0,034 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,031 ± 0,001
<b>Cálcio</b>	0,0026 ± 0,0002	<0,0010	0,0006 ± 0,0002

**Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços em estudo. (6) (7).**

Propriedade	Aço A (tubo)	Aço B (tubo)	Aço C (chapa)
<b>Limite de escoamento (<math>\sigma_v</math>) (MPa)</b>	518,5 ± 19	534 ± 1	551 ± 3
<b>Limite de resistência a tração (LRT) (MPa)</b>	566 ± 3	611 ± 1	598 ± 14
<b>Ductilidade (%)</b>	36	37	31
<b>Dureza (Vickers HV 0,3)</b>	201 ± 7	203 ± 7	188 ± 6
<b>Energia (J)</b>	237 ± 14	204 ± 10	338 ± 30
<b>Espessura (mm)</b>	9,5	11,5	9,5

A caracterização microestrutural dos materiais como recebidos e após ataque metalográfico foi realizada de acordo com a norma ASTM E3-11 (2011) (8), cortando corpos de prova na seção transversal à laminação para a caracterização da microestrutura e longitudinal à laminação para a caracterização das inclusões. Os materiais foram cortados e embutidos em baquelita expondo uma área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>, lixados e polidos com pasta de diamante até 1µm e examinados num microscópio óptico Olympus BX60M e num microscópio eletrônico de varredura Inspect F50 com EDS incorporado.

A determinação do tamanho de grão e a caracterização da microestrutura foi feita com base na norma ASTM E112 - 13 (2014) (9). As amostras polidas foram atacadas com Nital 2% durante 20 s e levadas em seguida ao microscópio. A determinação do tamanho de grão foi realizada com a ajuda do software ImageJ, levando em consideração as recomendações especificadas na norma de modo a obter resultados estatisticamente válidos. Por sua vez, as inclusões foram caracterizadas em amostras sem ataque metalográfico em relação à norma ASTM E45 - 13 (2013) (10), e foram classificadas de acordo com tamanho, distribuição e composição química.

Foi utilizado como eletrólito a solução B da norma NACE TM0284-2011 (2011); ASTM International, D1141 – 98 (2013) (15) (4). O eletrólito foi preparado com base na norma ASTM International, D1141 – 98 (2013) (15) e a composição química é apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3 – Composição química do eletrólito (15).**

<b>Reagente</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
<b>NaCl</b>	24,53
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	5,20
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	4,09
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	1,16
<b>KCl</b>	0,695
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	0,201
<b>KBr</b>	0,101
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	0,027
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	0,025
<b>NaF</b>	0,003

Os ensaios eletroquímicos foram realizados de acordo com as recomendações das normas NACE/ASTM Committee J01, NACE TM0169/G31 – 12a. (2012) (11) e ASTM International, G1 – 03 (2011) (12) usando um potenciostato Autolab Type III com módulo de impedância acoplado, e com três repetições para cada condição e material. Em todos os testes, os corpos de prova foram lixados com lixas de carbetto de silício até granulometria #600, desengraxados com álcool e secos com jato de ar quente. Foi empregada uma célula eletroquímica tipo balão, com sistema de injeção de gases para os ensaios desaerados e com injeção de H<sub>2</sub>S, foi utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado e contraeletrodo de platina.

Na sequência dos ensaios eletroquímicos, inicialmente, o OCP foi estabilizado por 1 h. Em seguida foram realizados os ensaios de EIS (faixa de frequência de 10<sup>-2</sup> até 10<sup>5</sup> Hz, amplitude de perturbação de 10 mV (rms), (norma ASTM, G3 – 14. (2014)) (13). As curvas de polarização foram obtidas após o término dos ensaios de EIS, com 10 min de estabilização suplementar do OCP. Os diagramas foram adquiridos no intervalo de potencial entre -200 mV vs OCP a +250 mV vs OCP (ASTM, G106 – 89, 2004) (14), com varredura no sentido anódico com velocidade de 1 mV/s.

Na solução B naturalmente aerada, foram realizados os ensaios eletroquímicos para os três aços. Para a amostra que apresentou pior desempenho, foram também realizados ensaios em meio desaerado e saturado com H<sub>2</sub>S. A desaeração foi realizada com nitrogênio por 1 h num recipiente de desaeração, posteriormente o eletrólito era colocado na célula eletrolítica e desaerado por mais 30 min. Para os ensaios com saturação de H<sub>2</sub>S, após a desaeração da solução com nitrogênio, um fluxo de H<sub>2</sub>S foi borbulhado durante 1 h na solução.

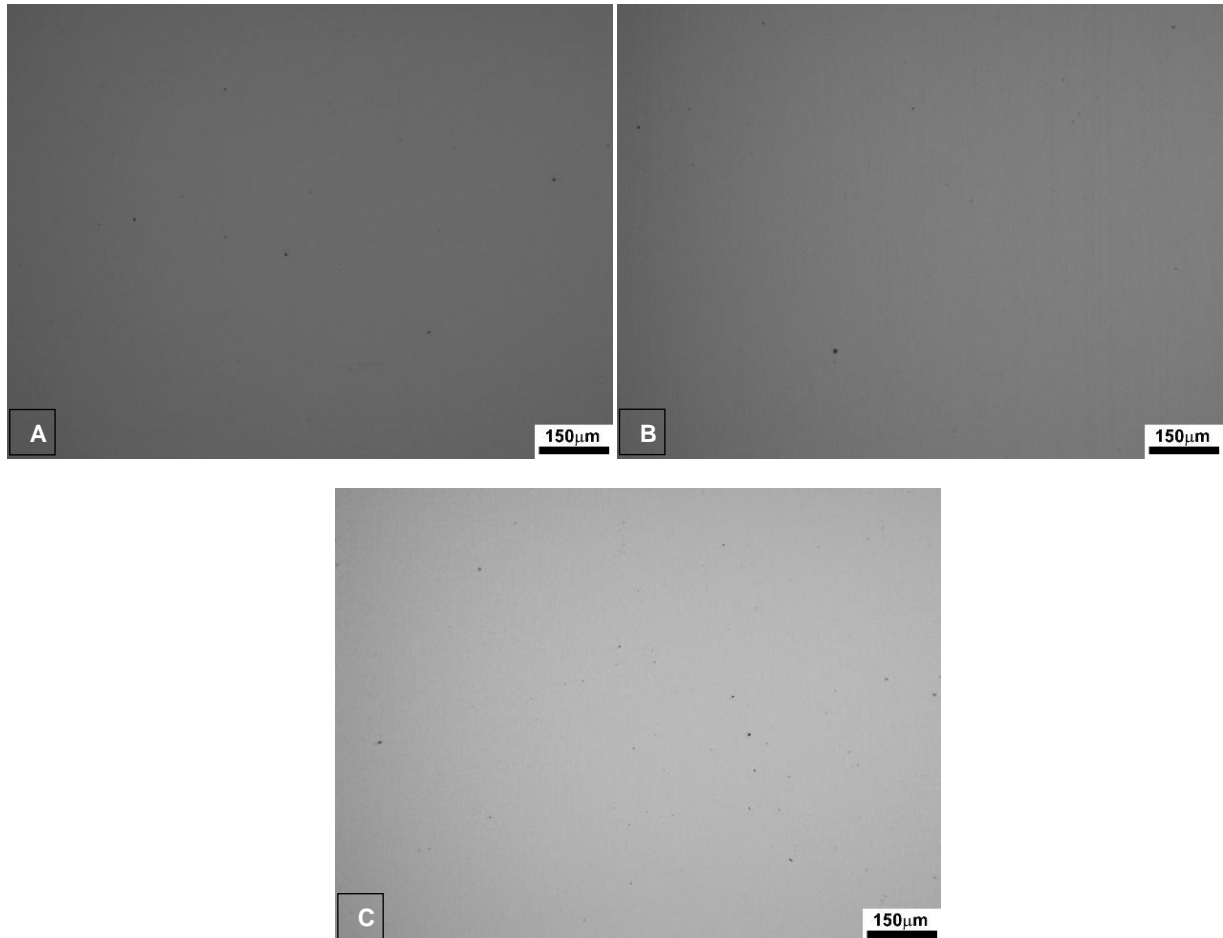
---

## Resultados e discussão

---

### Caracterização Microestrutural

A caracterização das inclusões por microscopia óptica mostrou baixa densidade nos três materiais. Estas se apresentaram distribuídas uniformemente, tal como pode ser observado na Figura 1.



**Figura 1 - Microscopia óptica sem ataque, para os aços API X65 A, B e C. Nota-se baixa densidade de inclusões. Ampliação 100x.**

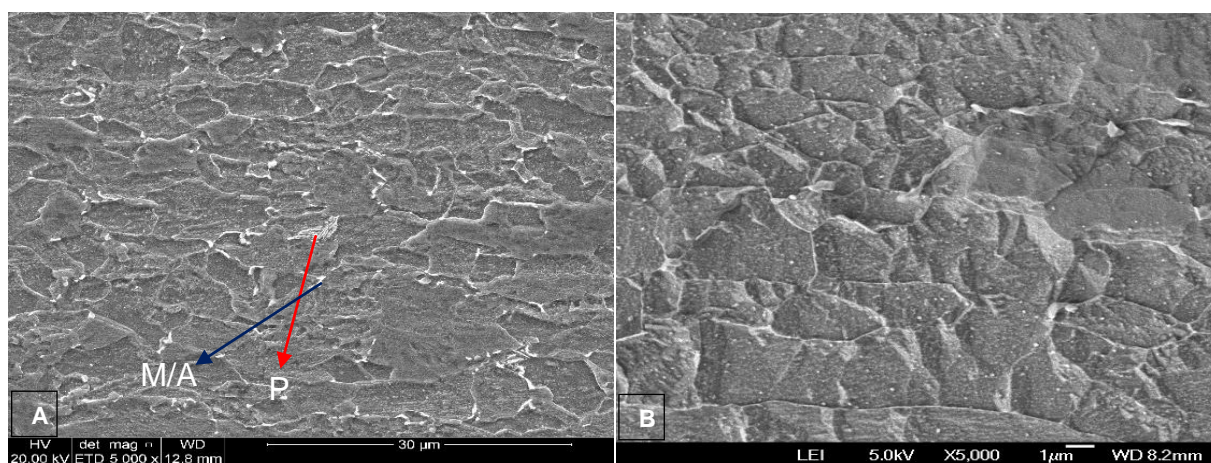
A partir dos exames em MEV, e usando a norma ASTM International E45 – 13 (2013) (10), as inclusões foram classificadas como sendo dos tipos D - *globular oxide* e *thin series* nos três aços. Com auxílio do programa ImageJ foi determinado um tamanho de inclusão para o aço A de 1,5 e 4,6 µm; para o aço B, 2,8 e 6,4 µm e para o aço C, e 1,7 e 6,3 µm. As análises por EDS, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4, indicam que as inclusões são principalmente óxidos de cálcio e de alumínio.

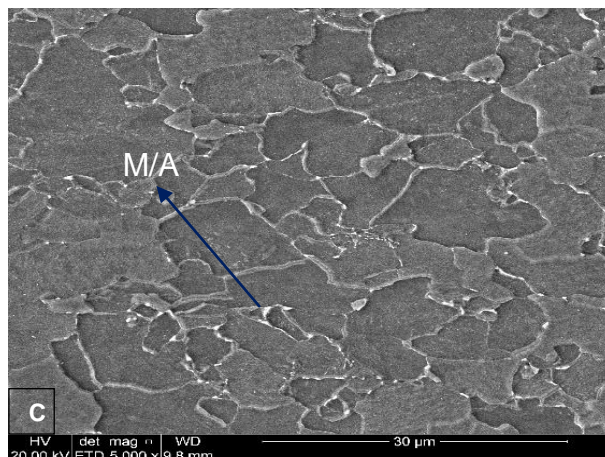
Tabela 4. Composição química das inclusões (% em massa) determinada por EDS para os aços X65 A, B e C.

Elemento (% em massa)	A		B		C	
	1	2	1	2	1	2
<b>Experiência</b>						
<b>O</b>	7,47	16,91	18,87	20,97	2,38	15
<b>Mg</b>	-	-	-	-	-	1,47
<b>Al</b>	0,65	-	0,25	3,93	2,43	7,43
<b>Ca</b>	16,35	26,4	-	2,81	15,68	23,43
<b>Fe</b>	66,43	39	43,6	43,57	79,06	52,66
<b>Ti</b>	1,75	-	-	1,28	0,45	-
<b>S</b>	7,35	17,69	0,58	1,3	-	-
<b>Mn</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Cr</b>	-	-	18,88	-	-	-
<b>C</b>	-	-	17,82	16,23	-	-
<b>Br</b>	-	-	-	9,89	-	-

Os exames da microestrutura por MEV mostraram que todos os aços contêm determinado nível de inclusões não metálicas. Entretanto, nem todas são consideradas prejudiciais. De acordo com Pretorius, Oltmann e Schart (2015) (16), inclusões com dimensões menores que 4  $\mu\text{m}$ , quando distribuídas uniformemente na microestrutura, geralmente, não oferecem nenhum tipo de problema quanto à resistência ao trincamento e fadiga. Entretanto, quando estas se apresentam aglomeradas e com formas irregulares podem afetar a qualidade e rendimento dos aços em serviço.

Exames em MEV após ataque com Nital 2% permitiram determinar que a microestrutura do aço A é constituída por matriz ferrítica, pequenos agregados de Martensita/Austenita (M/A) e uma pequena fração de perlita; o aço B apresentou microestrutura apenas de ferrita e o aço C uma microestrutura de matriz ferrítica com presença de pequenos agregados de M/A (Figura 2).





**Figura 2. Micrografias dos aços X65 A, B e C. a) microestrutura do aço A b) microestrutura do aço B c) microestrutura do aço C. Nital 2%, Imagem em MEV, aumento 5000X.**

No trabalho desenvolvido por Guo, et al. (2015) (17), verificou-se que aços ARBL com microestrutura completamente ferrítica apresentam maior resistência à corrosão que aqueles que apresentam microconstituintes perlíticos e/ou com estrutura martensítica, pela alta quantidade de defeitos na microestrutura, que podem desenvolver uma alta atividade. Por sua vez, Hincapie (2012) (18), utilizando as soluções A e B da NACE TM 0284-11, concluiu que aços API X65 para aplicações *sour* com microestruturas constituídas por ferrita acicular ou poligonal apresentam melhor resistência à corrosão que aços não *sour* com microestruturas ferríticas e fase secundária de perlita bandeada. Microestruturas mais homogêneas (maior proporção de fase ferrita) de aços microligados em ambientes contendo íons cloreto apresentam maior resistência à corrosão e maior proteção oferecida por produtos de corrosão mais compactos (19), o que pode levar a que aços como o aço B apresente maior resistência à corrosão. Tais fatos sugerem que o aumento de interfaces devido aos microconstituintes afetam a velocidade de corrosão destes aços.

Seguindo as indicações da norma ASTM E112 – 13 (2014) (20), e usando o programa ImageJ, foi determinado o tamanho de grão médio dos três aços investigados, os resultados estão apresentados na Tabela 5.

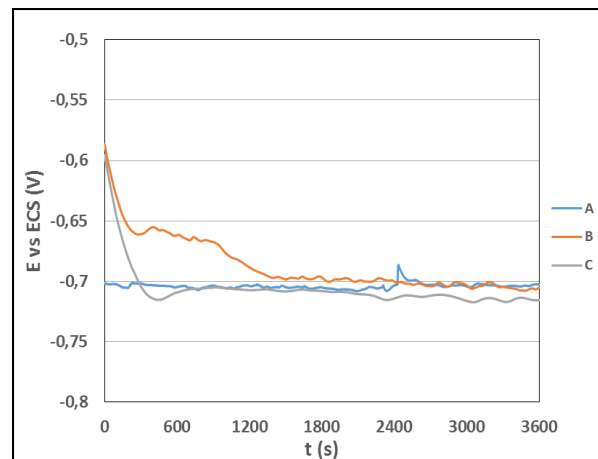
**Tabela 5. Tamanho de grão médio para os aços API X65 A, B e C. Determinado com o programa ImageJ.**

<b>Aço</b>	<b>Tamanho de grão médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desv. Padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>A</b>	6,8	0,4
<b>B</b>	6,8	0,5
<b>C</b>	7,2	0,5

## Ensaio eletroquímico em meio aerado.

### OCP

A Figura 3 apresenta o OCP para os três aços na solução B naturalmente aerada. Para os três materiais, verifica-se que, logo após a imersão o potencial apresenta um rápido decaimento, e depois se estabiliza, indicando que o sistema atinge rapidamente o estado estacionário. De acordo com os resultados obtidos é possível observar a seguinte ordem decrescente para o tempo (t) de estabilização do OCP:  $t_A < t_C < t_B$ . Após 1 h de imersão os três aços testados apresentaram potencial próximo a -0,70 V/ECS.



**Figura 3. Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços API X65 A, B e C na solução B da norma NACE, TM0284-2011, naturalmente aerada.**

### EIS

Após os ensaios de OCP foram registrados os diagramas de EIS. A Figura 4 (A), (B) e (C) mostra os resultados de três repetições realizadas com cada um dos materiais, onde é possível verificar uma excelente reprodutibilidade, também observada nos demais ensaios eletroquímicos. Em todos os ensaios, os diagramas de Nyquist são caracterizados por apenas um arco capacitivo fortemente deformado, indicando que a interface não se comporta como um eletrodo ideal. Na Figura 4(D) é apresentada a comparação da resposta de impedância dos três aços. Nesta é possível verificar que o aço com maior  $\sigma_y$  (aço C) apresentou menor valor de impedância, indicando que deve ser o mais suscetível à corrosão. Os diagramas de Bode comparativos, apresentados na Figura 4(E), mostram a existência de apenas uma constante de tempo alargada no intervalo de frequência investigado. Este tipo de resposta é um forte indício de que um mecanismo mais complexo do que aqueles associados a apenas uma constante de tempo pode estar ocorrendo na interface.

Os resultados destes ensaios concordam com aqueles obtidos por Rihan (2013) (21), que, comparando o comportamento de impedância de dois aços com diferentes propriedades mecânicas em água do mar saturada com  $\text{CO}_2$ , verificou desempenho inferior para aquele com maior  $\sigma_y$ . Os autores atribuíram esse fato ao maior conteúdo de perlita no aço com maior  $\sigma_y$ , devido ao efeito galvânico entre a ferrita e a perlita, indicando que aços com maior uniformidade na sua microestrutura tem menor tendência à corrosão.



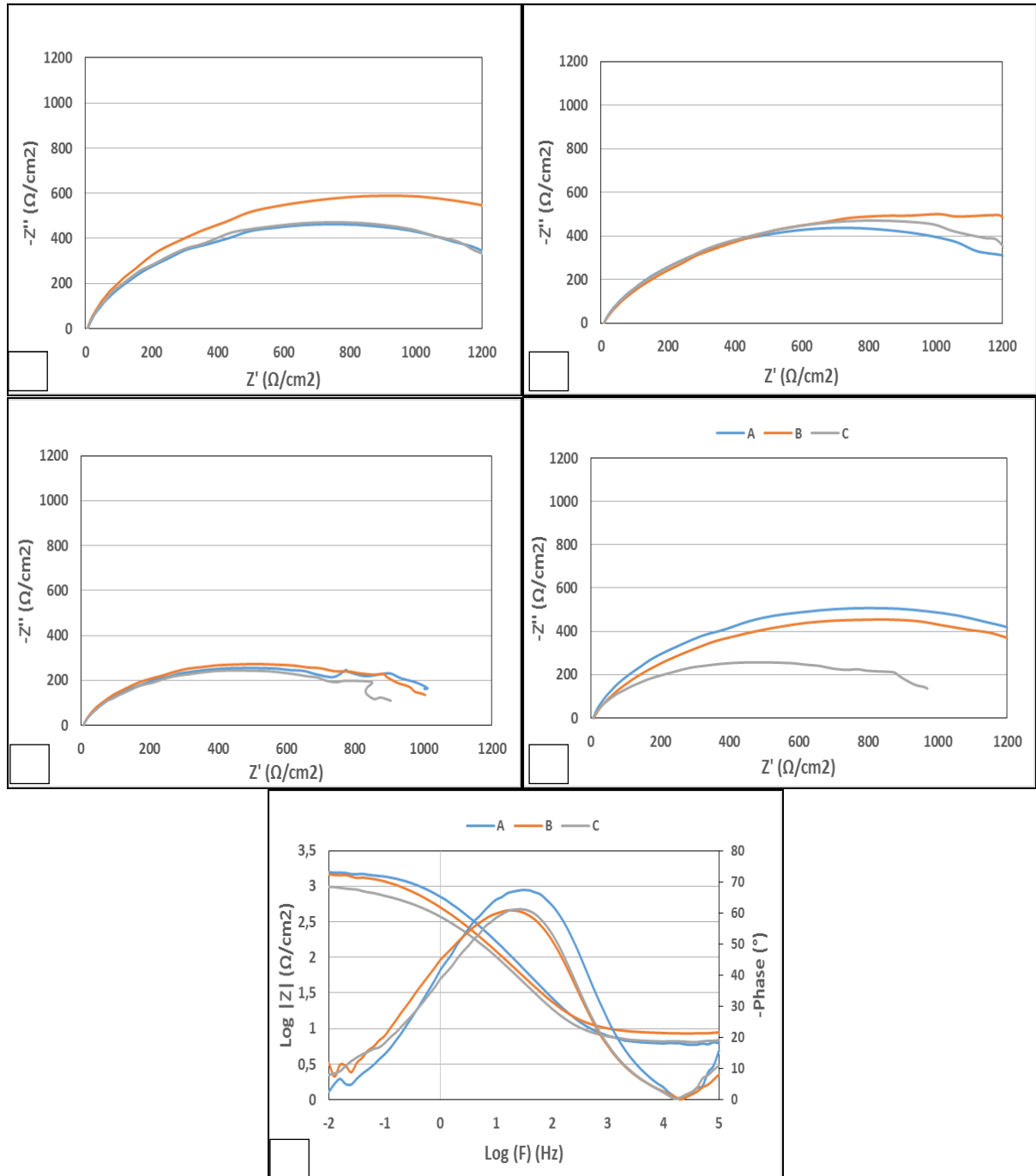
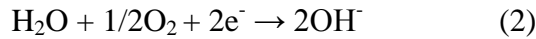
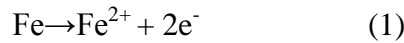


Figura 4. Tréplica dos diagramas de Nyquist para os aços API X65 A (A), B (B) e C (C) na solução B da norma NACE, TM0284-2011 naturalmente aerada. Diagramas de Nyquist (D) e de Bode (E) comparativos para os três aços.

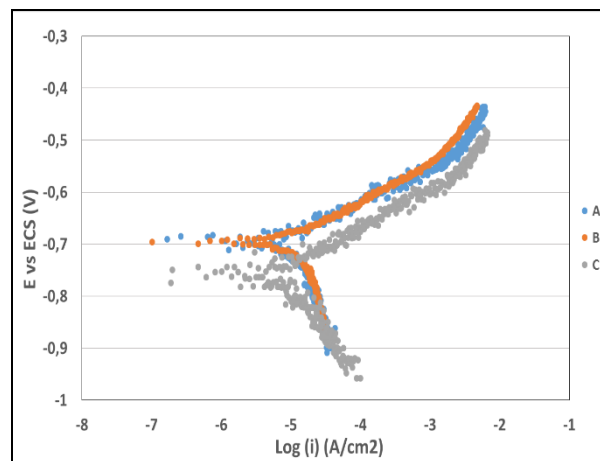
### Curvas de Polarização

A Figura 5 mostra os resultados das curvas de polarização. Assim como nos ensaios de EIS, os resultados mostraram que o aço com maior  $\sigma_y$  (liga C) foi o que apresentou comportamento mais ativo. Em comparação com os demais aços, verifica-se uma despolarização da reação anódica, indicando aceleração da oxidação dos íons Fe.

De acordo com a literatura clássica, a ação corrosiva da água do mar é difícil de ser quantificada devido à influência de vários fatores como sais dissolvidos, gases, matéria orgânica viva e em decomposição, etc. Portanto, o processo não envolve uma só espécie dissolvida, senão a ação conjunta dos diferentes constituintes. Geralmente é observada corrosão uniforme, mas a corrosão por pite pode ser desenvolvida pela influência dos defeitos cristalinos e a atuação do íon cloreto (22). Em meio aerado neutro acontece principalmente a redução do oxigênio na área catódica e a oxidação do metal na área anódica:

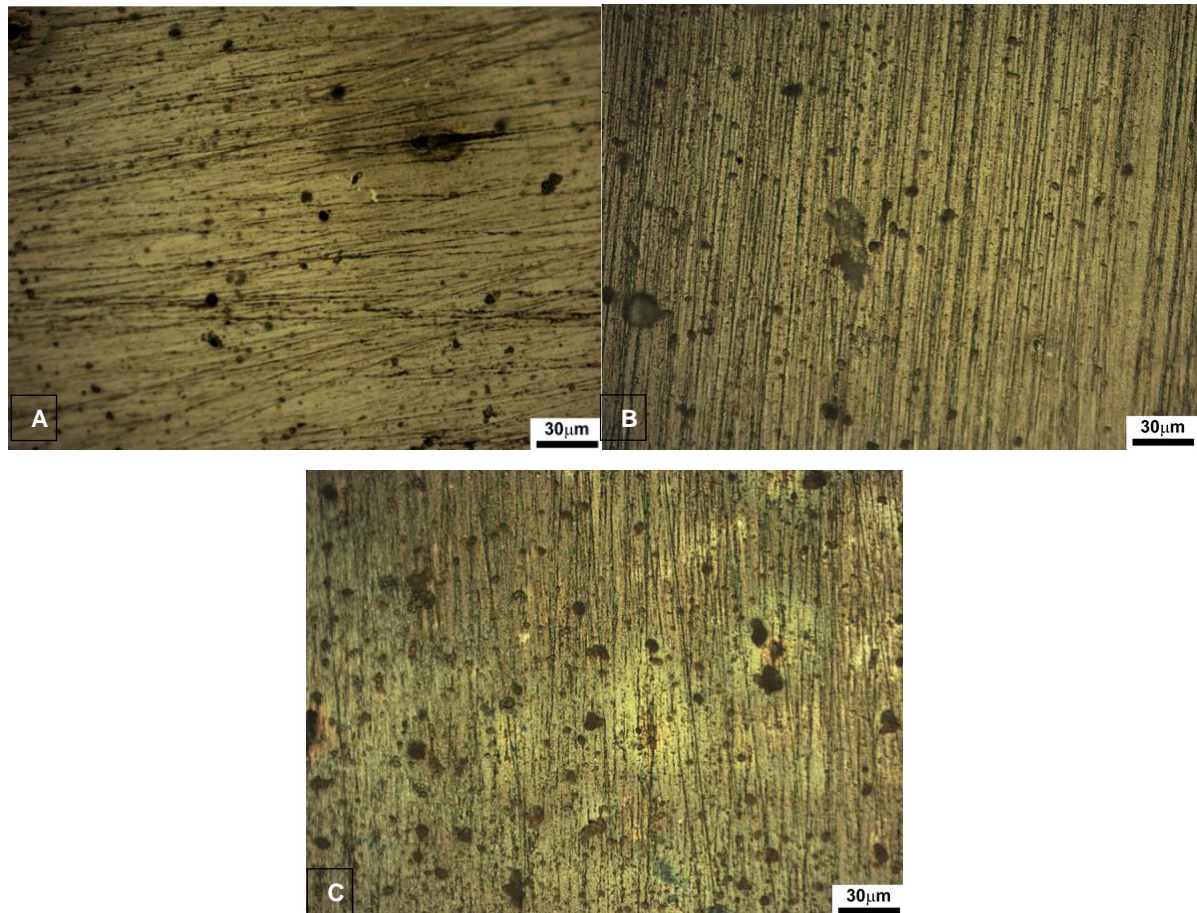


Na Figura 5 observou-se no trecho catódico a influência da polarização por concentração do oxigênio. Do lado anódico, os resultados indicam um controle de ativação para baixas sobretensões e um controle por difusão iônica no final do trecho, concordando com os resultados apresentados no trabalho de Inglês (2009) (23), que também trabalhou com aços ARBL em meio aerado. Desta maneira, os resultados indicam que as etapas mais lentas no processo interfacial são as reações (1) e (2) do lado anódico e catódico, respectivamente.



**Figura 5. Curvas de polarização para os aços API X65 A, B e C na solução B da norma NACE, TM0284-2011, naturalmente aerada.**

Através de exames por MO após uma hora de imersão no eletrólito (Figura 6), pôde-se verificar que as amostras apresentaram corrosão generalizada, associada a um ataque localizado em algumas regiões, principalmente próximo das inclusões, possivelmente influenciado pela presença de íons cloreto na solução. A formação destes produtos de corrosão na superfície do material pode protegê-la parcialmente, embora esta camada possa ser removida facilmente por algum tipo de contato (18) (24). O maior ataque corrosivo nesse meio ocorreu no aço C, o qual tem maior  $\sigma_y$  e uma microestrutura de base ferrita com microagregados M/A, que podem dar maior resistência mecânica para a liga.



**Figura 6. Microscopia óptica da superfície dos aços API X65 A, B e C após 1 h de imersão na solução B da norma NACE, TM0284-2011, naturalmente aerada. Ampliação de 500x.**

### **Comparação dos resultados dos ensaios eletroquímicos nos três meios em questão para o aço de menor resistência à corrosão em meio aerado (Liga C).**

Dando prosseguimento à estratégia definida para o presente trabalho, o comportamento eletroquímico do material que apresentou pior desempenho na solução B da norma NACE, TM0284-2011, naturalmente aerada, teve sua resistência à corrosão avaliada nesta mesma solução quando desaerada e quando saturada com  $H_2S$ . Os resultados são apresentados nos itens que se seguem.

#### **Potencial de Circuito Aberto (OCP)**

Comparando os valores de OCP para o aço C no eletrólito naturalmente aerado, desaerado e saturado com  $H_2S$ , observa-se uma tendência a obter um potencial mais nobre no sistema aerado em comparação com os outros dois meios: aerado = - 0,70 V/ECS, desaerado - 0,80 (V/ECS) e saturado com  $H_2S$  = - 0,76 V/ECS. Isto indica, como esperado, que a modificação dos meios influencia no processo interfacial. Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos.

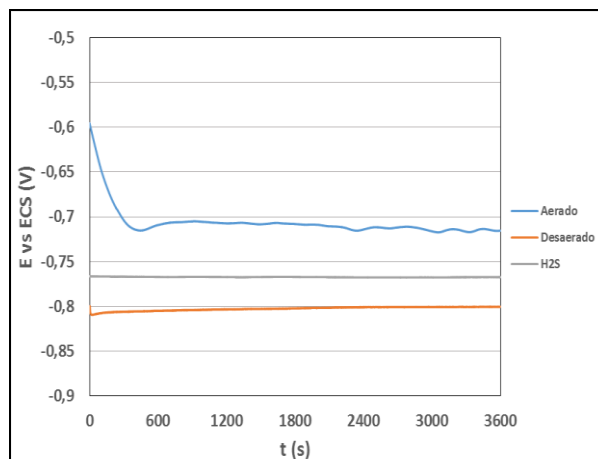


Figura 7. Variação do potencial de circuito aberto (OCP) do aço API X65 C após 1 (h) de imersão na solução B da norma NACE, TM0284-201 naturalmente aerada, desaerada e saturada com H<sub>2</sub>S.

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A comparação entre os diagramas de impedância para o aço C nos três meios é apresentada na Figura 8. Verifica-se que, no meio desaerado, a impedância do aço C aumenta drasticamente em relação aos outros dois meios, indicando maior resistência à corrosão. Tendo em vista que, neste meio, a única espécie capaz de se reduzir é o hidrogênio, espera-se uma diminuição na intensidade do ataque corrosivo no material, como previsto por Gentil (1996) (22). Por sua vez, no meio saturado com H<sub>2</sub>S verifica-se uma diminuição importante da impedância, o que aponta para uma maior velocidade de corrosão. Para todos os meios, os diagramas de Nyquist (Figura 8(A)) são caracterizados por um único arco capacitivo achatado. Por sua vez, os diagramas de Bode mostram que na solução desaerada o módulo da impedância é quase uma ordem de grandeza maior que na solução aerada e quase 1,5 vezes maior que na solução saturada com H<sub>2</sub>S. Finalmente, a análise dos diagramas de ângulo de fases de Bode (Figura 8B) mostra apenas uma constante de tempo para todos os sistemas, mas que apresenta diferentes características. Ao se comparar os ângulos de fases entre as soluções aerada e desaerada verifica-se que a diferença principal se encontra na região de baixas frequências, onde, para a segunda condição, o diagrama se apresenta mais alargado, indicando diminuição da cinética do processo interfacial. Por sua vez, no meio saturado com H<sub>2</sub>S, observa-se que a constante de tempo se apresenta completamente deslocada em relação às demais, indicando modificação no mecanismo do processo interfacial. A discussão sobre o que acarreta esta modificação está além do escopo do presente trabalho.

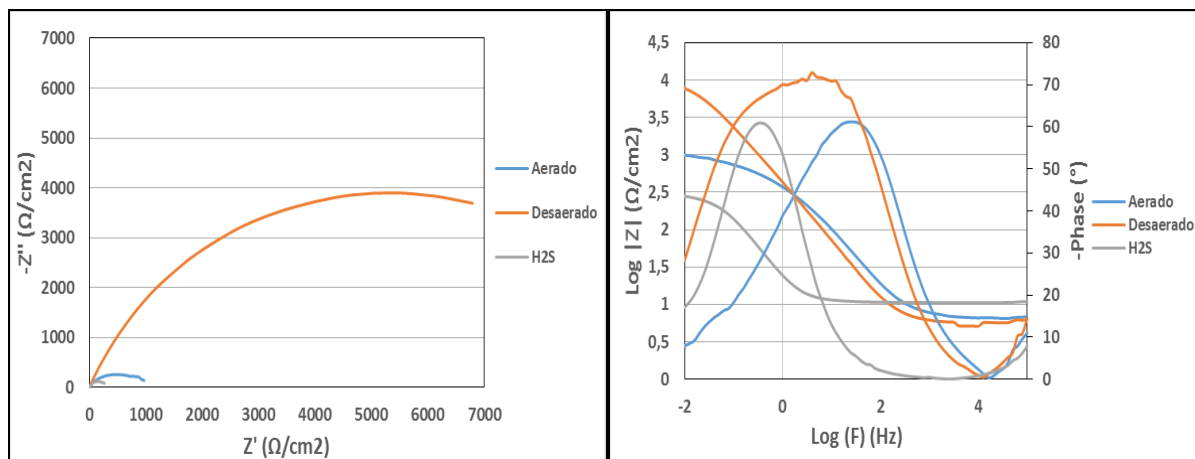


Figura 8. Diagramas de impedância para o aço API X65 C na solução B da norma NACE, TM0284-201 naturalmente aerada, desaerada e saturada com H<sub>2</sub>S: (a) diagramas de Nyquist e (b) de Bode.

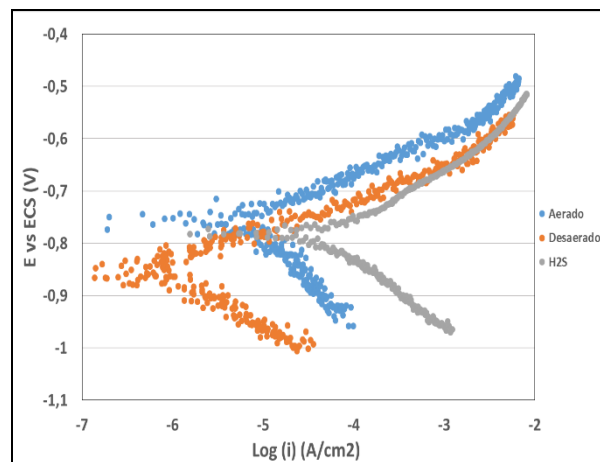
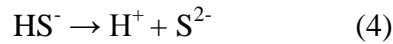
### Curvas de polarização

Os resultados das curvas de polarização estão apresentados na Figura 9. Tomando como referência o comportamento do aço na solução aerada, a curva de polarização em meio desaerado para o aço C, como esperado, apresentou uma importante polarização da reação catódica, o que provocou o deslocamento do potencial de corrosão para um valor aproximado de -0,85 V/ECS, em concordância com os resultados dos ensaios de OCP. Ainda no trecho catódico observa-se uma variação aproximadamente linear entre o logaritmo da corrente e o sobrepotencial, indicando um controle por ativação para a reação de redução do hidrogênio. Já o ramo anódico da curva de polarização em meio desaerado apresenta-se praticamente paralelo ao trecho anódico na solução aerada indicando que não há mudança no mecanismo de oxidação do Fe.

Para o meio saturado com H<sub>2</sub>S, constatou-se um aumento significativo da cinética de corrosão do aço C, caracterizado por uma importante despolarização tanto da reação catódica de redução do H<sup>+</sup> (a solução se encontra livre de oxigênio) como do ramo anódico da curva de polarização, este último fenômeno sendo mais evidente na região de baixos sobrepotenciais. Neste diagrama o potencial de corrosão foi de aproximadamente -0,78 V/ECS, o qual se encontra muito próximo daquele determinado nos ensaios de OCP. Os resultados também são concordantes com os ensaios de EIS, onde foi verificada uma importante diminuição do módulo da impedância.

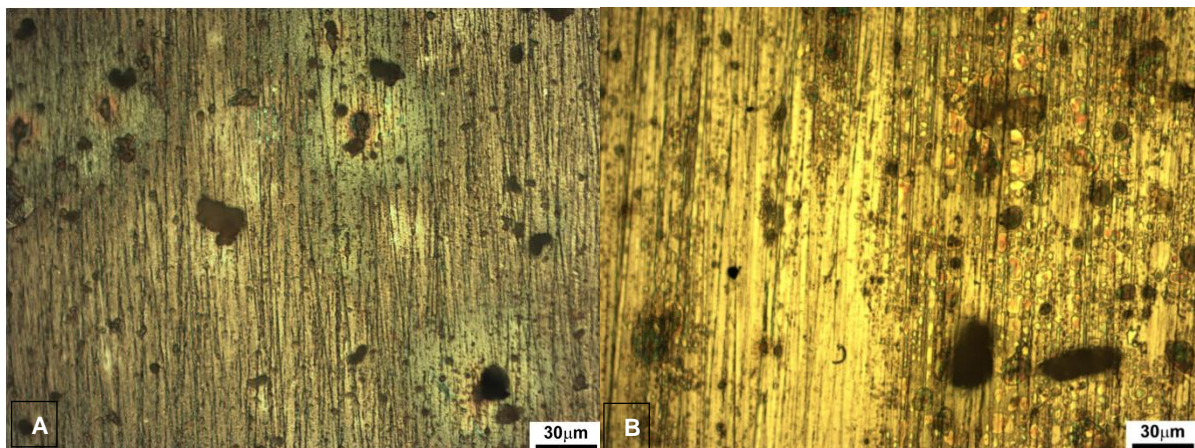
Na presença de H<sub>2</sub>S não houve formação de gás hidrogênio na superfície do eletrodo durante os ensaios. Neste meio é aceito que a reação de redução do hidrogênio se desenvolve de acordo com as reações (3)-(5) (25). A ação do H<sub>2</sub>S como veneno catódico retarda fortemente a recombinação dos átomos de H, o que pode causar problemas de fragilização por hidrogênio no aço. Além do mais, os íons H<sup>+</sup> produzidos durante a dissociação do H<sub>2</sub>S diminuem o pH da solução, o que pode explicar a despolarização da reação catódica (o pH da solução ao final do ensaio em meio saturado com H<sub>2</sub>S foi de 5,0 contra 8,2 da solução naturalmente aerada). Os íons sulfeto formados durante a dissociação do H<sub>2</sub>S podem se combinar com os íons Fe<sup>2+</sup> formando FeS. Este produto não tem boa adesão à superfície do substrato podendo ser facilmente removido (18).





**Figura 9.** Curvas de polarização para o aço API X65 C na solução B da norma NACE, TM0284-201 naturalmente aerada, desaerada e saturada com H<sub>2</sub>S.

A Figura 10 apresenta as imagens obtidas por MO após imersão do aço C durante 1 h na solução B: naturalmente aerada (A), desaerada (B) e saturada com H<sub>2</sub>S (C). A corrosão no meio desaerado mostrou características de ataque generalizado, caracterizado pela formação de uma camada marrom, e algumas regiões de ataque localizado perto das zonas de inclusões. No meio saturado com H<sub>2</sub>S observou-se um alto grau de ataque corrosivo, caracterizado pela formação de uma camada escura, possivelmente de sulfeto de ferro, a qual não está uniformemente distribuída, observando-se também regiões com alto grau de ataque localizado. Na comparação com o ataque sofrido pelo aço C em meio aerado, ressalta-se uma menor proporção de degradação no meio desaerado e maior no saturado com H<sub>2</sub>S.



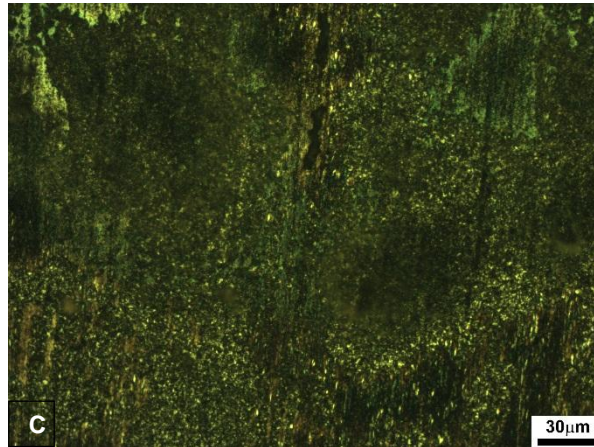


Figura 10. Microscopia óptica da superfície do aço API X65 C após 1 h de imersão na solução B da norma NACE, TM0284-201. Meio aerado (A), desaerado (B) e saturado com H<sub>2</sub>S (C). Ampliação: 500x.

### Conclusões

---

- O aço X65 C, com maior limite de escoamento, apresentou a menor resistência à corrosão quando testado na solução B da norma NACE TM0284, naturalmente aerada, influenciado possivelmente pela presença de defeitos cristalinos (interfaces) gerados pela presença de fases de alta dureza na microestrutura do material, tais como o microconstituente M/A.
- O meio saturado com H<sub>2</sub>S mostrou maior grau de agressividade, despolarizando as reações catódica e anódica e diminuindo fortemente os valores de impedância e aumentando a cinética da reação de corrosão.
- Existem indicações de que o ataque localizado sofrido pelos aços está associado à presença de inclusões.

### Agradecimentos

---

Os autores agradecem à CBMM pelo apoio à pesquisa, através do projeto: "Pesquisa e Desenvolvimento de Aços ARBL", o qual é desenvolvido junto à FUSP. Igualmente agradecimentos a CAPES (J.D.S Martinez N° 1543491) e CNPq (C.M.Andrade) pelas bolsas e o apoio na pesquisa.

### Referências bibliográficas

---

- (1) CARNEIRO, R.; RATNAPULI, R.; CUNHA, V. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. **Materials Science and Engineering**, Ipatinga, 2003.
- (2) BEZERRA, P.; JÓIA, C.; ASSUNÇÃO, F. Proceedings of 18 Congresso Brasileiro de Corrosão. **Abraco**, Rio de Janeiro, 1995.

- 
- (3) FALLAHMOHAMMADI, E. et al. Hydrogen diffusion into three metallurgical microstructures of a C-Mn X65 and low alloy F22 sour service steel pipelines. **International Journal of Hydrogen Energy**, Milano, Italy, p. 13300-13313, 2014.
- (4) NACE INTERNATIONAL. **TM0284 Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen- Induced Cracking**. Nace International. Houston, Texas. 2011.
- (5) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API. **Specification for Line Pipe ANSI/API 5L/ISO 3183**. Washington D.C. 2007.
- (6) GONZALEZ, M. F. et al. Characterization of a low new manganese, niobium microalloyed steel for sour service. **69 Congresso anual da ABM**, São Paulo, 2014.
- (7) GONZÁLEZ, M. F. et al. **Characterization of low manganese niobium microalloyed pipeline steel for sour service**. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Polytechnic School, University of Sao Paulo. São Paulo. 2015.
- (8) ASTM INTERNATIONAL. E3 - 11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2011. Disponível em: <[www.astm.org](http://www.astm.org), or>. Acesso em: 2015.
- (9) INTERNATIONAL, A. E112 - 13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size., 2014. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (10) ASTM INTERNATIONAL. E45 - 13 Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, 2013. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (11) NACE/ASTM COMMITTEE J01. NACE TM0169/G31 – 12a. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2012. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (12) ASTM INTERNATIONAL. G1 - 03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (13) ASTM INTERNATIONAL. G3 - 14 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 2014. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (14) ASTM INTERNATIONAL. G106 – 89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements., 2004. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (15) ASTM INTERNATIONAL. D1141 - 98 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, 2013. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.



- 
- (16) PRETORIUS, E.; OLTMANN, H.; SCHAT, B. An Overview of Steel Cleanliness From an Industry Perspective. **Nucor Steel Berkeley**, 2015.
- (17) GUO, Y. et al. Effect of microstructure variation on the corrosion behavior of high-strength low-alloy steel in 3.5wt% NaCl solution. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, p. 604-612., 2015.
- (18) HINCAPIE, D. **Dissertação**: Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrôgenio de aços para tubos API X65 5L. São Paulo: Universidade de São Paulo., 2012.
- (19) GUO, J. et al. Influence of carbon content and microstructure on corrosion behaviour of low alloy steels in a Cl<sub>2</sub> containing environment. **Corrosion Science**, p. 242–251, 2008.
- (20) ASTM INTERNATIONAL. E112 - 13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. , 2014. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.
- (21) RIHAN, O. Electrochemical Corrosion Behavior of X52 and X60 Steels in Carbon Dioxide Containing Saltwater Solution. **Materials Research**, p. 227-236, 2013.
- (22) GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
- (23) INGLEZ, R. **Trabalho de formatura. Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto**. São Paulo : Universidade de São Paulo - Escola Politécnica., 2009.
- (24) SHERIF, S. et al. Electrochemical Studies on the Corrosion Behavior of API X65 Pipeline Steel in Chloride Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 9360 – 9370., 2013.
- (25) KIM, W. . K. S. . Y. B.; KIM, K. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. **Corrosion Science**, p. 3336–3342, 2008.