

# ESTUDO DA CORROSÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS ARBL API 5L X70\*

Paulo Guilherme Gonçalves de Araujo<sup>1</sup> Florencia Furch<sup>2</sup> Jonas Fernando Macedo<sup>3</sup> Igor Alexandre Fioravante<sup>4</sup> Heloisa Andréa Acciari<sup>5</sup> Eduardo Norberto Codaro<sup>6</sup> Roberto Zenhei Nakazato<sup>7</sup>

#### Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do sulfeto de hidrogênio na corrosão dos aços API 5L X70 MS e API 5L X70 MO, utilizados na fabricação de tubos para a indústria de petróleo. Testes de craqueamento induzido por hidrogênio (HIC) e craqueamento por estresse de sulfeto (SSC), medidas de potencial em circuito aberto e medidas potenciodinâmicas foram realizados na solução NACE TM 0177A. Em ambos os aços, os parâmetros eletroquímicos de corrosão foram semelhantes. Mas, a suscetibilidade à quebra é maior no aço API 5L X70 MO do que no aço API 5L MS.

Palavras-chave: API 5L X70; Corrosão sulfídrica; Fragilização pelo hidrogênio.

#### STUDY OF CORROSION BY HYDROGEN IN HSLA API 5L X70 STEELS Abstract

The objective of this work was to study the effect of hydrogen sulfide on the corrosion of API 5L X70 MS and API 5L X70 MO steels used in the manufacture of pipes for the petroleum industry. Hydrogen induced cracking (HIC) and sulfide stress cracking (SSC) tests, open circuit potential and potentiodynamic measurements were carried out in NACE TM 0177A solution. In both of steels, the electrochemical corrosion parameters were similar in acid medium. But, the susceptibility to cracking is higher in API 5L X70 MO steel than API 5L MS steel.

Keywords: API 5L X70; Sour Corrosion; Hydrogen embrittlement.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Engenharia Mecânica, Aluno de graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Engenharia Química, Aluna de graduação, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba - UTN, Córdoba, Argentina.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Engenharia Mecânica, Áluno de pós-graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Engenharia Mecânica, Aluno de pós-graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Doutora em Química, Professora Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Doutor em Química, Professor Adjunto, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Doutor em Química, Professor Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.



# 1 INTRODUÇÃO

Com a contínua expansão da indústria de petróleo, as empresas do setor iniciaram o processamento de petróleo mais pesado proveniente de ambientes agressivos com forte presença de gases corrosivos como o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). O processamento de petróleo pesado pode causar sérios problemas relacionados à deterioração dos materiais metálicos, como a que ocorre pela interação entre o hidrogênio e a parede dos dutos e equipamentos utilizados [1]. A presença de H<sub>2</sub>S promove a produção de hidrogênio tornando possível a sua penetração através da parede metálica da tubulação. Devido ao seu pequeno volume atômico, o hidrogênio permeia a microestrutura do aco através de defeitos como inclusões e segregação [2]. Quando o acúmulo de hidrogênio atinge uma guantidade crítica, as trincas se iniciam no aço. Este processo é conhecido por fragilização por hidrogênio. Dentre os principais tipos de danos relacionados ao hidrogênio destacam-se o HIC (trincas induzidas por hidrogênio) e SSC (corrosão sob tensão na pesenca de sulfeto) onde se tem tensões externas aplicadas [3]. A susceptibilidade dos aços aos fenômenos de SSC e HIC, que serão estudados neste trabalho, depende de fatores externos (temperatura, pressão parcial de H<sub>2</sub>S e pH do meio) e internos como a composição e a microestrutura [4].Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), ou aços microligados, por apresentarem elevada resistência mecânica, tenacidade à fratura e soldabilidade, são habitualmente empregados na fabricação de dutos, para a indústria de petróleo [5]. O aco utilizado na fabricação de tubos que serão aplicados em ambientes sour, precisa ser fabricado com requisitos, que garantam propriedades específicas contra corrosão por H<sub>2</sub>S. Esses acos são produzidos a partir do processo de laminação controlada com resfriamento acelerado, que consiste basicamente, em laminar o aço a quente com passes controlados, seguido de um resfriamento acelerado com água [6]. A demanda por aços mais resistentes como o API 5L X70 em dutos, visando aumento de resistência e redução de espessura, tem se tornado crescente na última decada. No entanto, o grande desafio em se utilizar tubos de aço com maior grau de resistência mecânica é que o processo de fabricação se torna mais complexo e esse aumento de resistência implica em redução das propriedades de corrosão por H<sub>2</sub>S, ficando o aço mais susceptível a fenômenos como HIC e SSC [7]. Dessa forma, se faz necessário aliar composição química е parâmetros de laminação aue resultem. uma simultaneamente, em elevada resistência mecânica e à corrosão. Com base nisso, buscou-se estudar neste trabalho as propriedades mecânicas, químicas e microestruturais dos aços API 5L X70 MS e MO, bem como avaliar através do ensaio de HIC, SSC e ensaios eletroquímicos, a corrosão quando submetidos a um meio normalizado contendo H<sub>2</sub>S.

# 2 DESENVOLVIMENTO

#### 2.1 Materiais e Métodos

No presente estudo foram utilizados dois tipos de aço para fabricação de tubos, um API 5L, grau X70 MS (*sour*) e outro API 5L, grau X70 MO (*off-shore*). Os tubos foram fabricados pelo processo de formação "UOE" (Prensagem da chapa em forma de "U", depois "O" e expansão "E" a frio) a partir de chapas de 28,6 mm de espessura fabricadas pelo processo termomecânico de laminação. A análise da composição química do material utilizado foi efetuada por meio de Espectrometria de Emissão



Atômica a vácuo, conforme norma ASTM E415 [8]. A Tabela 1 mostra a composição química dos aços estudados em percentual de massa.

|--|

AÇO	С	Si	AI	Р	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Nb	Мо
X70 MS	0,028	0,0006	0,020	0,013	0,008	0,048	0,18	1,30	0,17	0,15	0,035	0,14
X70 MO	0,095	0,0015	0,030	0,018	0,015	0,003	0,031	1,58	0,02	0,015	0,044	0,00 4

A dureza dos aços foi medida de acordo a norma ISO 6507-1 [9], na escala Vickers HV10, seguindo o croqui da norma API 5L 2018 [10] como mostrado na Figura 1.



Figura 1. Croqui da medição de dureza Vickers [10]

O limite de escoamento (LE), resistência (LR), alongamento (EL) e módulo elástico (E) dos aços foram determinados por ensaio de tração uniaxial à temperatura ambiente conforme a norma ISO 6892-1 [11]. A energia absorvida pelo material foi determinada por ensaio de impacto tipo Charpy, chanfro-V na temperatura de -20 °C, conforme norma ISO 148-1 [12]. Na preparação metalográfica dos corpos de prova para a análise microestrutural do metal de base e preparação das amostras para medição de trincas do HIC, após o corte na *cut-off* ou serra de fita, foi realizado lixamento utilizando-se lixas com granulometria de 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, seguido do processo de polimento com pasta de diamante na sequência de 6, 3 e 1 µm, finalizando com ataque químico em solução de Nital 3% (30 mL de ácido nítrico para 970 mL de álcool etílico). Os corpos de prova foram observados, analisados e fotografados em microscópio óptico utilizando-se uma ampliação de 200X. O ensaio de HIC foi realizado conforme norma ANSI/NACE TM0284 [13] e os parâmetros da norma são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de ensaio de HIC [13]							
Solução	Temperatura (ºC)	Período de ensaio (h)	Concentração de H₂S (mg/L)	pH final			
TM0284A	25±3	96	≥ 2300	< 4,0			

Os corpos de prova para ensaio de HIC foram preparados conforme norma ANSI/NACE TM0284 [13], que especifica a retirada de um corpo de prova de cada posição longitudinal do tubo (a 90° e 180° da solda), nesse caso não se utilizou a

# 74° Congresso Anual



solda, portanto foram dois corpos de prova de metal de base. As dimensões dos corpos de prova segundo a norma devem ser de 100 mm de comprimento por 20 mm de largura, a espessura é definida pela espessura do tubo. Para sequência de avaliação do ensaio de HIC foi feito corte e preparação metalográfica (lixamento e polimento) dos corpos de prova, avaliação e dimensionamento de trincas em microscópio óptico com ampliação de 100X. O cálculo do percentual de trincas (CLR, CTR e CSR) foi realizado conforme a Figura 2 e as Equações 1, 2 e 3.



Figura 2. Esquema de dimensionamento das trincas [13]

- Taxa de comprimento da trinca (Crack Length Ratio)  $CLR = \frac{\sum a}{W}.100\%$  (1)
- Taxa de espessura da trinca (Crack Thickness Ratio)  $CTR = \frac{\sum b}{T}.100\%$  (2)

Taxa de sensibilidade à trinca (Crack Sensitivity Ratio) -  $CSR = \frac{\sum (a.b)}{(W.T)} .100\%$  (3)

a = Comprimento da trinca (mm);

b = Espessura da trinca (mm);

W = Largura da seção do corpo de prova (mm);

T = Espessura da seção do corpo de prova (mm).

O ensaio de SSC, pelo método de Dobramento em Quatro Pontos, foi preparado e avaliado conforme requisitos da norma ANSI/NACE TM0177 [14]. As dimensões do corpo de prova foram de 130 mm de comprimento por 20 mm de largura por 5 mm de espessura. O tempo de exposição do SSC ao ambiente com H<sub>2</sub>S foi de 720 horas e a avaliação do corpo de prova, após ensaio, foi visual, com aumento de 10X, em estéreo microscópio, para se evidenciar a ocorrência ou não de trincas. Nos estudos eletroquímicos de corrosão, foram obtidas curvas de potencial em circuito aberto em função do tempo (OCP) a fim de verificar as oscilações do potencial do aço no eletrólito em estudo e curvas de polarização potenciodinâmicas para determinar o comportamento anódico/catódico e os parâmetros de corrosão do aço utilizado. As medidas eletroquímicas foram realizadas conforme norma ASTM G5 [15] com um potenciostato/galganostato Autolab PGSTAT302, equipado com software Autolab NOVA 1.8. Os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos do metal de base foram seccionados e usinados com dimensão de 20x20 mm e espessura de 5 mm. No acabamento superficial utilizou-se uma sequência de lixas com granulometria de 220, 320, 400 e 600 mesh. Os ensaios eletroquímicos foram realizados com a mesma solução dos ensaios de HIC e SSC, em uma célula eletroquímica tipo flat, em duas condições diferentes: a) desaerada com gás nitrogênio 99,999% e b) desareda com N<sub>2</sub>, seguida de saturação com H<sub>2</sub>S 99,5%. Um eletrodo de Ag/AgCI (KCI saturado) foi empregado como eletrodo de referência e uma espiral de platina como eletrodo auxiliar. A solução utilizada para ensaios de HIC, SSC e eletroquímicos foi a solução "A" da norma ANSI/NACE TM0177 [14] que é composta

\* Contribuição técnica ao 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.



de cloreto de sódio (NaCl) 5,0%, em massa e ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH) 0,50%, em massa, em água deionizada. O pH inicial da solução foi ajustado entre 2,6 e 2,8. Nos ensaios de HIC e SSC o pH final da solução não deve exceder 4,0. A Figura 3 mostra a célula eletroquímica empregada e um esquema indicando o posicionamento dos eletrodos e da entrada de gás.



Figura 3. Célula tipo *flat* para ensaio eletroquímico e detalhe do posicionamento dos eletrodos e sistema de borbulhamento de gás

# 2.2 Resultados e Discussão

#### 2.2.1 Análise microestrutural

Nas Figuras 4 (a) e 4 (b) são mostradas as micrografias dos aços API X70 MS e API 5L X70 MO, respectivamente. O aço API 5L X70 MS (para aplicações *sour service*) apresentou microestrutura composta principalmente de ferrita com uma porção de perlita com grãos refinados e alta limpidez, resultado de um tratamento termomecânico (Laminação controlada e resfriamento acelerado) eficiente. Já, o aço API X70 MO (para aplicações *off-shore*), também apresentou matriz ferrítico-perlítica, no entanto, diferentemente apresentou, principalmente na região central de segregação, um forte bandeamento (regiões mais escuras) e grãos mais grosseiros.



Figura 4. Micrografia do aço API 5L X70 MS e API X70 MO. Ataque Nital 3% e magnificação 200X



### 2.2.2 Ensaios mecânicos

Na Tabela 3 são apresentados os resultados do ensaio de dureza Vickers de metal base dos aços API 5L X70 MS e API 5L X70 MO na escala HV10.

Та	Tabela 3. Resultados de dureza Vickers dos aços API 5L X70 MS e API 5L X70 MO								
AÇO	AMOSTRA		1	2	3	4			
		L1	224	221	227	219			
	1	L2	192	196	197	195			
<b>Y70 MS</b>		L3	223	224	232	223			
X70 WS		L1	220	222	214	218			
	2	L2	208	207	206	204			
		L3	230	237	226	231			
X70 M0	1	L1	206	224	220	212			
		L2	203	210	208	204			
		L3	232	217	220	217			
		L1	224	227	219	219			
	2	L2	206	212	210	202			
	-	L3	216	227	234	215			

Os resultados de ambos os aços ficaram abaixo de 250 HV (22 HRC), que é o recomendado para aços carbono e baixa liga, de acordo com a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156 [16]. Os resultados do ensaio de tração longitudinal e energia absorvida (E) obtida no ensaio impacto Charpy são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

AÇO	AMOSTRA	LARGURA (mm)	ESPESSURA (mm)	LE Rt 0,5 (MPa)	LR (MPa)	ε (%)
V70 MC	1	38,6	28,6	525	581	50
X/U WIS	2	38,6	28,6	534	592	51
<b>X70 MO</b>	1	38,6	28,6	499	557	48
X70 MO	2	38,6	28,6	504	563	47

Tabela 5. Resultados dos ensaios de impacto dos aços API 5L X70 MS e API 5L X70 MO

AÇO	AMOSTRA	ESPESSURA (mm)	E1 (J)	E2 (J)	E3 (J)	E média (J)
¥70 MS	1	10	400	362	383	382
A70 WIS	2	10	389	360	354	368
X70 MO	1	10	225	242	238	235
X70 MO	2	10	231	240	217	229

Os resultados de tração apresentados mostraram que o aço API 5L X70 MS apresentou um limite de resistência à tração (LR) e limite de escoamento (LE) superior ao API 5L X70 MO. Para aços X70 sour, a norma API 5L 2018 [10], especifica para LR um valor mínimo de 570 MPa e máximo de 760 MPa, já para o LE especifica um valor mínimo de 485 MPa e máximo de 635 MPa. A energia absorvida obtida no ensaio de Charpy foi bastante superior no API 5L X70 MS, indicando maior tenacidade à fratura para esse aço em relação API 5L X70 MO.



#### 2.2.3 Ensaio de HIC e SSC

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do ensaio de HIC a 90 e 180º da solda, realizados na Solução "A" da Norma ANSI/NACE TM0177 [14], onde o pH inicial foi 2,65 e o final 3,64. Os critérios de aceitação para o ensaio de HIC devem ser CLR ≤15%, CTR ≤5% e para CSR ≤2% [16]. Para o SSC, os corpos de prova não podem apresentar trincas quando observado a 10X em estéreo microscópio [14].

Tabela	Tabela 6. Resultados dos ensaios de HIC dos aços API 5L X70 MS e API 5L X70 MO							
AÇO	AMOSTRA	POSIÇÃO	CLR (%)	CTR (%)	CSR (%)			
	1	90°	0,0	0,0	0,0			
X70 MS	I –	180°	0,0	0,0	0,0			
	2	90°	0,0	0,0	0,0			
	Ζ –	180°	0,0	0,0	0,0			
X70 MO	1	90°	17,0	2,5	0,5			
	I –	180°	64,9	1,7	1,6			
	2	90°	21,9	2,0	0,5			
	Ζ –	180°	26,1	2,2	0,6			

Os resultados do ensaio de HIC mostraram que o aço API 5L X70 MS não apresentou trincas. Este resultado é decorrente do seu processo de fabricação mais eficiente, onde foi possível se obter uma microestrutura refinada e com alta limpidez (sem bandeamento). Diferentemente, o aço API 5L X70 MO que, em geral, é utilizado para aplicações menos agressivas, possui microestrutura fortemente bandeada e apresentou altas taxas de trincas, quando testado na Solução "A" da Norma ANSI/NACE TM0177 [14] sendo, portanto, susceptível ao HIC. A Figura 5 (a) mostra uma micrografia do aço API 5L X70 MO, na região da trinca, após o ensaio de HIC. O mesmo comportamento foi observado no ensaio de SSC, onde o aço API 5L X70 MO apresentou trincas quando avaliado visualmente a 10X no estéreo microscópio. Já, o aço API 5L X70 MO apresentou trincas quando avaliado no ensaio de SSC, conforme mostrado na Figura 5(b).



Figura 5. (a) Trincas observadas no aço API 5L X70 MO, após ensaio de HIC. (b) Trinca visual observada no aço API 5L X70 MO, após ensaio de SSC.

\* Contribuição técnica ao 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.



#### 2.2.4 Ensaios eletroquímicos

#### 2.2.4.1 Ensaios de potencial em circuito aberto (OCP)

As medições de potencial em circuito aberto foram realizadas imediatamente após a imersão dos corpos de prova de aço API 5L X70 MS e X70 MO em solução NACE TM0177 "A" (NaCl 5% + H<sub>3</sub>COOH 0,5%, pH 2,65), desaerada com N<sub>2</sub> (ausência de H<sub>2</sub>S) e desaerada com N<sub>2</sub>, seguida de saturação com H<sub>2</sub>S. Os ensaios foram registrados por de três horas. As Figuras 6 (a) e (b) mostram as curvas de potencial em circuito aberto para o aço API 5L X70 MS e X70 MO, respectivamente. Para ambos os aços, observa-se tanto para a solução na ausência de H<sub>2</sub>S, como saturada com H<sub>2</sub>S, valores de potencial mais negativos, no instante da imersão, indicando uma superfície ativa do aço. O potencial mais nobre, observado após alguns minutos, indica a formação de espécies mais estáveis na superfície do aço, como o óxido de ferro (II) hidratado, na ausência de H2S. Comportamento semelhante é observado em solução saturada com H<sub>2</sub>S (pH~2.9), sendo o potencial observado no instante da imersão ainda mais negativo, indicando maior agressividade do eletrólito. Nesse caso, também se observa após alguns minutos um enobrecimento do potencial, que pode ser atribuído à formação de espécies envolvendo ferro (II) e íons sulfeto. Em ambos os casos, essas espécies são formadas na superfície do aço como resultado do aumento do pH durante o processo corrosivo. Estes filmes, no entanto, são descontínuos ou porosos, devido ao baixo valor de pH das soluções [17]. A diferença nos valores de potencial em circuito aberto nos dois eletrólitos, para o mesmo aço, depende da natureza das espécies formadas. Os valores de OCP são apresentadas na Tabela 8. A partir dos valores apresentados nota-se que o aço API5L X70 MO é mais susceptível ao ataque do eletrólito, quando comparado com o X70 MS e, em solução saturada com H<sub>2</sub>S os valores de OCP são ainda mais negativos, indicando uma menor estabilidade do aço X70 MO nesta solução.



Figura 6. Curvas de potencial em circuito-aberto dos aços API 5L (a) X70 MS (b) X70 MO em solução NACE TM0177"A" desaerada com N<sub>2</sub> e saturada com H<sub>2</sub>S

Tabela 7. Valores de potencial em circuito-aberto (OCP) obtidos para os aços API 5L X70 MS e X7	70
MO, em solução NACE TM0177"A", desaerada com N <sub>2</sub> e saturada com H <sub>2</sub> S	

	,		
AÇO API 5L	Condição	OCP (V)	
V70 MC	Desaerada com N <sub>2</sub>	-0,512	
X/0 WIS	Saturada com H <sub>2</sub> S	-0,541	
V70 MO	Desaerada com N <sub>2</sub>	-0,536	
	Saturada com H <sub>2</sub> S	-0,568	

\* Contribuição técnica ao 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.



(4)

(5)

#### 2.2.4.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas após 3 h de leitura do potencial em circuito aberto, a uma velocidade de varredura 0,16 mV s<sup>-1</sup>, iniciandose a varredura de potenciais em -0,30 V em relação ao OCP para cada sistema metal/solução, até cerca de -0,20 V, onde se observava a dissolução do aço.

Nas Figuras 7 (a) e (b) são mostradas as curvas de polarização dos aços API 5L X70 MS e X70 MO, respectivamente, em solução NACE TM0177 "A", pH 2,65, desaerada com N<sub>2</sub> e saturada com H<sub>2</sub>S. As curvas mostram comportamentos semelhantes para ambos os aços, em solução desaerada com N<sub>2</sub>. A região catódica mostra um comportamento característico de um processo controlado por ativação, atribuído à reação de redução do próton, H<sup>+</sup>:

$$2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$$

Na região anódica, o processo predominante é a dissolução do ferro, principal componente do aço, que pode ser representada pela seguinte reação:

 $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ 

Quando o ensaio é realizado em solução NACE TM0177 "A" saturada com H<sub>2</sub>S, nota-se uma pequena contribuição difusional no processo catódico, mas ambos os processos catódico e anódico são predominantemente controlado por ativação.



Figura 7. Curvas de polarização dos aços API5L (a) X70 MS (b) X70 MO na solução NACE TM0177 A desaerada com N<sub>2</sub> e saturada com H<sub>2</sub>S

Os potenciais de corrosão,  $E_{corr}$ , obtidos para o aço X70 MS, tanto em solução desaerada, como em solução saturada com H<sub>2</sub>S, a partir das curvas de polarização, são mais positivos, quando comparados ao aço X70 MO e os valores de densidade de corrente de corrosão, j<sub>corr</sub>, obtidos em solução saturada com H<sub>2</sub>S são cerca uma ordem de grandeza maior que os obtidos em solução desaerada. Este comportamento revela que na presença de H<sub>2</sub>S ocorre uma despolarização do metal aumento as correntes relacionadas aos processos catódico e anódico. Esse mesmo comportamento foi observado em outros aços API por Quiespe-Avilés et al. [18]. Os parâmetros de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão, por extrapolação de Tafel, são apresentados na Tabela 8.



Tabela 8.	Parâmetros	de corrosão	obtidos a	partir das	s curvas de	e polarização	para os aço	s API5L
X70 N	IS e X70 MO	, na solução	NACE TN	/0177"A",	desaerad	a com N <sub>2</sub> e sa	aturada com	$H_2S$

, , ,		,	
AÇO API 5L	Condição	E <sub>corr</sub> (V)	j <sub>corr</sub> (A cm⁻²)
V70 M6	Desaerada com N <sub>2</sub>	-0,519	7,5 x 10⁻ <sup>6</sup>
X/U WIS	Saturada com H <sub>2</sub> S	-0,551	7,9 x 10⁻⁵
V70 MO	Desaerada com N <sub>2</sub>	-0,536	1,8 x 10⁻⁵
	Saturada com H <sub>2</sub> S	-0,578	8,9 x10⁻⁵

A Figura 8 mostra comparativamente as curvas de polarização para os aços API 5L X70 MS e X70 MO, em solução NACE TM0177 "A" desaerada com N<sub>2</sub> e saturada com H<sub>2</sub>S. Observa-se que esses aços têm comportamento semelhantes, quando ensaiados no mesmo eletrólito, com pequenas diferenças: em ambos os eletrólitos o aço X70 MS apresenta potencial de corrosão mais positivo que o observado para o X70 MO e densidades de corrente de corrosão ligeiramente menores, indicando que o aço X70 MO apresenta maior suceptibilidade à corrosão, tanto em solução desaerada com N<sub>2</sub> como em solução saturada com H<sub>2</sub>S.



Figura 8. Curvas de polarização comparativas dos aços API5L X70 MS e X70 MO na solução NACE TM0177 A (a) desaerada com N<sub>2</sub> e (b) saturada com H<sub>2</sub>S

# 3 CONCLUSÃO

O aço API 5L X70 MS com alto grau de limpidez e microestrutura refinada, sem qualquer bandeamento, obteve resultados satisfatórios e não apresentou trincas nos testes de HIC e SSC. Isto prova que a eficiência dos processos termomecânicos de laminação aliados a uma composição química adequada são os mais indicados para evitar o processo de corrosão por hidrogênio. Já aço API 5L X70 MO que é utilizado para aplicações *off-shore*, possui microestrutura fortemente bandeada, apresentou altas taxas de trincas de HIC e susceptibilidade a trincas relacionadas ao SSC. O que confirma, portanto, que este aço não pode ser indicado para meios *sour*. Os ensaios eletroquímicos revelaram que, para ambos os aços, as densidades de corrente de corrosão são cerca de 10 vezes maiores em solução saturada com H<sub>2</sub>S, indicando que a presença de desse gás torna o ambiente muito mais agressivo. Os valores de potencial de corrosão para o aço API 5L X70 MS foram mais positivos e as densidade de corrente de corrosão menores, quando comparado com o X70 MO.

# Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo No. 2017/11361-5)



## REFERÊNCIAS

- 1 LADINO, D. H.; FALLEIROS, N. A. Trincamento Induzido por Hidrogênio em aços microligados. TMM – Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2015,12:82-93.
- 2 MOHTADI-BONAB, M.A.; SZPUNAR, J.A.; RAZAVI-TOUSI, S.S. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels. Engineering Failure Analysis ScienceDirect. 2013, 33:163-175.
- 3 ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1. Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas production - Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials, 2015.
- 4 CHENG Y. F. Stress Corrosion Cracking of Pipelines. Wiley Series in Corrosion. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2013.
- 5 GODEFROID, L. B. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Two Api Steels for Iron Ore Pipelines. Materials Research. 2014,17:114-120.
- 6 GORNI, A. A; SILVEIRA, J. H. D. Resfriamento acelerado de chapas grossas: O futuro chegou - Caderno Técnico da Revista Metalurgia e Materiais. 2006, 6: 103-105.
- 7 BATISTA, G. Z. et al. Efeito da soldagem circunferencial de tubos API 5L X65MS, X70MS e X80MS na ZAC e no metal de solda. TMM - Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, 2016, 13: 193-200.
- 8 ASTM E415: Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry, 2017.
- 9 ISO 6507-1: Metallic materials Vickers hardness test Part 1: Test method, 2018.
- 10 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 5L: Specification for Line Pipe. Forty-Sixth Edition, April, 2018.
- 11 ISO 6892-1: Metallic materials Tensile testing Part 1: Method of test at room temperature, 2016.
- 12 ISO 148-1: Metallic materials Charpy pendulum impact test Part 1: Test method, 2016.
- 13 ANSI/NACE TM0284. Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, 2016.
- 14 ANSI/NACE TM0177. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments, 2016.
- 15 ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 2014.
- 16 ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons, 2015.
- 17 NING, J. et al. Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide
- Corrosion of Mild Steel. NACE Corrosion, 2015, 5507: 1–19.
- 18 QUISPE-AVILÉS, J.M., HINCAPIE-LADINO, D., FALLEIROS, N.A., MELO, H.G. A Comparative Investigation of the Corrosion Resistance and HIC Susceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 Steels. Materials Research, 2019, 22: 1-13.