

DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CORROSÃO DE AÇO MICROLIGADO EM MEIO CONTENDO H₂S¹

Duberney Hincapié-Ladino²
José Wilmar Calderón-Hernández²
Neusa Alonso-Falleiros³

Resumo

Os aços microligados são utilizados na construção de tubulações e depósitos na indústria petrolífera devido a suas propriedades mecânicas, mas eles podem apresentar corrosão uniforme ou localizada. A determinação da Resistência de Polarização (Rp), pelo método de Polarização Linear, tem sido utilizada no monitoramento da velocidade de corrosão em aços microligados. O objetivo deste trabalho é aplicar a metodologia desenvolvida por Oldham e Mansfeld para o cálculo da velocidade de corrosão de um aço microligado API 5L X65 na solução A. O material foi submetido a: ensaios de perda de massa e de polarização linear para determinação da Rp em H₂SO₄ e em solução A da norma NACE TM0284-11. Após os ensaios foram comparadas as velocidades de corrosão obtidas em cada solução, assim, os valores calculados teoricamente apresentam coerência com os valores obtidos nos ensaios de perda de massa, concluiu-se que o método de Oldham e Mansfeld é adequado para a determinação da velocidade de corrosão do aço microligado API 5L X65, tendo as vantagens de ser não destrutivo além de fornecer os valores de declives de Tafel.

Palavras-chave: Aço microligado; Sulfeto de hidrogênio; Polarização linear; Declives de Tafel; Velocidade de corrosão.

DETERMINATION OF CORROSION RATE OF MICROALLOYED STEEL IN AN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING H₂S

Abstract

Microalloyed steels are used to produce pipelines and pressure vessels on the oil and gas industry due to its mechanical properties, but pipelines and vessels can show uniform or/and localized corrosion. The polarization resistance technique (Rp) has been used in monitoring the corrosion rate of microalloyed steels. The purpose of this study is apply the methodology developed by Oldham e Mansfeld for calculation the corrosion rate of microalloyed steel API 5L X65 in solution A. The materials were tested by mass loss test and polarization resistance technique in H₂SO₄ and solution A according to NACE TM0284-11 standard. The results obtained in each solution were compared, thus, theoretical values provide good approximation to corrosion rate for this material. It concluded that the Oldham and Mansfeld method is suitable for determining corrosion rate of microalloyed steel API 5L X65. This method is simple, non-destructive and provides the Tafel slopes.

Keywords: Microalloyed steel; Hydrogen sulfide; Linear polarization; Tafel slopes corrosion rate.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro mecânico. Doutorando, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo, Brasil.

³ Engenheira Metalurgista, professora doutora, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, São Paulo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Na indústria petrolífera são utilizados aços alta resistência baixa liga (ARBL), principalmente nas designações API X65, X70, X80.⁽¹⁾ Além de serem econômicos estes aços apresentam boas propriedades mecânicas e de soldabilidade.⁽²⁾ Mas eles são susceptíveis à corrosão uniforme ou localizada nas superfícies externa e interna quando em serviço. Para a proteção externa das tubulações, são utilizados recobrimentos em conjunto com a proteção catódica; para evitar a corrosão no interior das tubulações são empregados inibidores, mas para alguns serviços o uso de inibidores não é suficiente para evitar a corrosão.⁽³⁾

Os danos associados a fenômenos de corrosão representam 25% do total de falhas apresentadas na indústria de petróleo e gás, e uma grande parte destes é provocada pela presença de H₂S e CO₂.⁽⁴⁾ O H₂S produz a acidificação do eletrólito e atua como catalisador para que ocorra a entrada de hidrogênio atômico na matriz do metal, sendo que o primeiro fator é fundamental para que ocorram os fenômenos de fragilização.

A determinação da Rp, pelo método da polarização linear, tem sido utilizada no estudo dos mecanismos de corrosão e na determinação da velocidade de corrosão⁽⁵⁾ em diversos metais e ligas como alumínio, aço, estanho, molibdênio, cobalto, níquel, cobre e zinco em diferentes tipos de eletrólitos.⁽⁶⁾ Na indústria petroquímica é utilizada a determinação da Rp no monitoramento da corrosão.⁽⁷⁾ A determinação da Rp é econômica, rápida, não destrutiva e reproduzível no monitoramento da velocidade de corrosão.^(5,8) Este método é baseado na obtenção de dados de corrente em potenciais próximos do potencial de corrosão. A Rp indica a resistência à corrosão de um determinado material, exposto a um meio aquoso. Quanto mais altos os valores de Rp, menores são as velocidades de corrosão do material.

Como foi desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão uniforme, a técnica só deve ser utilizada para avaliação deste tipo de corrosão, fornecendo pouca ou nenhuma informação sobre corrosão localizada.⁽⁵⁾

A Rp de um eletrodo que se corrói é definida pela Equação 1. Assim a Rp é o resultado da derivada da equação de Wagner e Traud (Equação 2) em relação à sobretensão no ponto da sobretensão igual a zero.

$$R_p^{-1} = \left(\frac{\partial i}{\partial \Delta E} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (1)$$

$$i = i_{\text{corr}} \left[e^{\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{ba}} - e^{\frac{-2,303(E-E_{\text{corr}})}{|bc|}} \right] [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (2)$$

Na Equação 2, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, E é o potencial de eletrodo aplicado, E_{corr} é o potencial de corrosão, ΔE é a diferença entre E e E_{corr} ($\Delta E = E - E_{\text{corr}}$), ba e bc são os valores dos declives de Tafel anódico do metal e catódico da espécie oxidante.

A partir da derivada da Equação 2 chega-se à densidade de corrente de corrosão que está relacionada com os declives de Tafel (Equação 3).⁽⁹⁾

$$i_{\text{corr}} = \frac{ba|bc|}{2,303(ba+|bc|)} \left(\frac{1}{R_p} \right) [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (3)$$

A unidade da Rp pode ser dada em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto que as unidades da i_{corr} e dos declives ba e bc são respectivamente, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ e V/década.

A estimativas das taxas de corrosão, a partir de uma curva de polarização linear, pode estar limitada por um ou vários fatores:⁽¹⁰⁾

- os trechos de Tafel são desconhecidos, ou variam com o tempo;
- falta de linearidade das curvas de polarização próximo do potencial de corrosão;
- o eletrólito ou os produtos de corrosão são altamente resistivos;
- o potencial de corrosão varia durante a medição;
- há ocorrência de corrosão localizada (pite ou fresta);
- a corrosão é controlada por difusão ou o metal é passivado; e
- o sistema a ser polarizado requer tempo para alcançar um o estado estacionário.

Oldham e Mansfeld numa série de trabalhos⁽¹¹⁻¹⁵⁾ onde foram publicados aspectos da técnica de R_p e sua aplicação na determinação da velocidade de corrosão, mostraram que a corrente de corrosão (i_{corr}) pode ser determinada a partir da análise gráfica das curvas de polarização próximo ao potencial de corrosão. Mansfeld⁽¹⁵⁾ utilizou ferro em eletrólito de 1N H_2SO_4 encontrando resultados coerentes entre essa técnica e a análise do teor de íons de ferro dissolvidos no eletrólito. A técnica de Mansfeld⁽¹⁵⁾ constou da utilização de gráficos de polarização linear e aplicação do métodos dos mínimos quadrados, para o cálculo dos declives de Tafel e corrente de corrosão (i_{corr}).

No presente trabalho pretende-se aplicar este método para a determinação da velocidade de corrosão em aços microligados em 1N H_2SO_4 e em meio contendo H_2S .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um aço microligado de designação API 5L X65, apresentando uma estrutura característica de ferrita/perlita. Na Tabela 1 é apresentada a composição química desse aço.

Tabela 1. Composição química do metal base do tubo de aço microligado (% massa)

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	Nb+V+Ti
0,04	1,35	0,012	0,001	0,35	0,05	0,05	0,011	0,036	0,046	0,062

Os ensaios realizados foram de perda de massa e polarização linear em duas soluções: uma solução de 5% NaCl, 0,5% CH_3COOH em água destilada (solução A, NACETM-0284-11),⁽¹⁶⁾ desaerada, com injeção de H_2S gasoso e outra solução de 1N H_2SO_4 desaerada.

A solução A, foi preparada num recipiente separado, onde foi realizada a purga da solução com N_2 durante 60 min, com uma vazão maior que 100 mL/min por litro de solução depois foi transferida para a célula de ensaio, em seguida, foi borbulhado H_2S na solução com uma vazão mínima de 200 mL/min por litro de solução durante 60 min. Esse procedimento segue as recomendações da norma NACETM 0284-11.

A solução de 1N H_2SO_4 foi desaerada com N_2 durante uma hora, com uma vazão maior que 100 mL/min por litro de solução e, em seguida, foi transferida para a célula de ensaio.

2.1 Perda de Massa

Foram realizados ensaios de perda de massa para determinação da taxa de corrosão ao longo do tempo de imersão nas duas soluções. Os corpos-de-prova ensaiados foram extraídos do tubo API 5L X65, com formato de hexaedro cuja área de superfície variou de 11 cm² a 13 cm². Os tempos de imersão utilizados variaram de 0 até 20h. O acabamento superficial foi de lixa de granulometria 600, este procedimento foi realizado imediatamente antes de se iniciar a imersão, para garantir a remoção de qualquer óxido ou impureza. Após a última lixa (600), os corpos-de-prova foram submetidos a um banho de álcool etílico em ultrassom e, em seguida, secos com jato de ar quente. A medição da massa foi realizada em balança analítica com precisão de 0,0005g. Todos os ensaios foram realizados em soluções desaeradas. Após o período de imersão, os corpos-de-prova foram limpos, dimensionados em sua área e massa finais.

2.2 Polarização Linear - Resistência de Polarização

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram cortados lixados e embutidos em baquelita expondo a seção longitudinal, com uma área aproximada de 1 cm². Os corpos-de-prova foram lixados até lixa 600, lavados e secos com álcool etílico e jato de ar. Foram utilizados os mesmos eletrólitos da perda de massa (soluções desaeradas). Nos ensaios foi utilizado contra-eletródo de platina enrolado na forma de espiral e eletródo de calomelano saturado (ECS) como referência. Em cada eletrólito foram realizados ensaios a cada 10 minutos durante uma hora. A polarização iniciou-se com sobretensão catódica de 20 mV e prosseguiu com velocidade de varredura de 1mV/s até sobretensão anódica de 20 mV, sendo registrados os valores de potencial aplicado (E) em função da densidade de corrente (i). A determinação da Rp foi feita como a tangente à curva no potencial de corrosão. A temperatura dos ensaios foi controlada a (25±2)°C.

3 RESULTADOS

3.1 Perda de Massa

A Figura 1 apresenta as curvas de perda de massa em função do tempo. Foi realizada a regressão linear (as equações obtidas estão indicadas no gráfico), de modo a se obter a taxa de corrosão em cada caso.

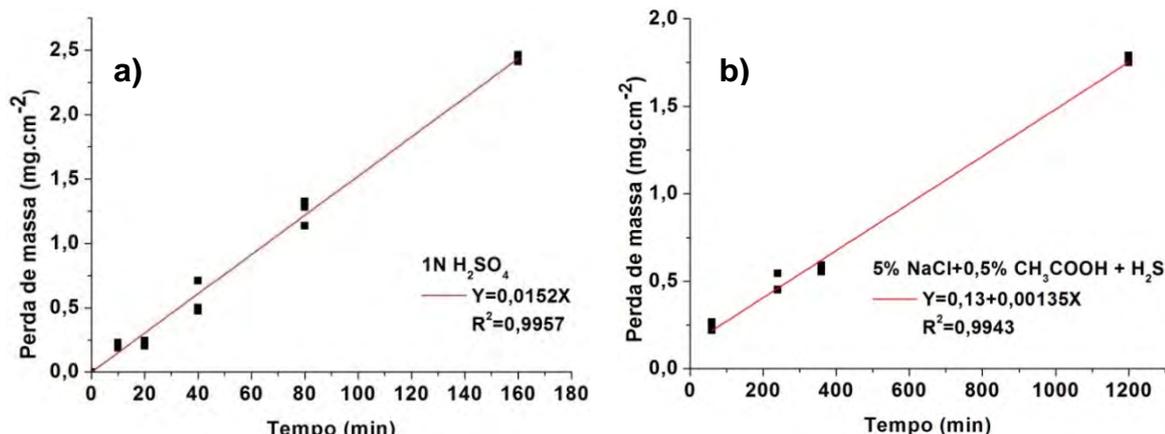


Figura 1. Resultados dos ensaios de perda de massa. a) 1N H₂SO₄ desaerado; b) 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH desaerado + H₂S.

Tabela 2. Taxa de corrosão (r) do aço microligado obtida por perda de massa e convertida para densidade de corrente de corrosão e milímetros por ano, densidade do aço:⁽¹⁷⁾ 7,86 g.cm⁻³

Eletrólitos desaerados	r (mg.cm ⁻² .min ⁻¹)	i _{corr} (A.cm ⁻²)	mm.ano ⁻¹
1N H ₂ SO ₄	0,01520	0,87	10,16
5%NaCl+0,5%CH ₃ COOH+H ₂ S	0,00135	0,08	0,90

3.2 Determinação da Resistência de Polarização

Foram realizadas pelo menos seis determinações cujos valores em função do tempo, para cada eletrólito, estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que os valores de R_p do aço em 1N H₂SO₄ apresentam tendência a diminuir com o tempo; Mansfeld⁽¹⁵⁾ também encontrou esse comportamento. Já o valor de R_p na solução A⁽¹⁶⁾ apresenta valores constantes com o tempo de imersão; este comportamento já foi verificado em pesquisas anteriores.⁽¹⁸⁻²⁰⁾

Tabela 3. Resultados experimentais de R_p nas duas soluções

Tempo (min)	1N H ₂ SO ₄		5%NaCl + 0,5%CH ₃ COOH + H ₂ S	
	R _p (Ω.cm ²)	E _{corr} (mV, ECS)	R _p (Ω.cm ²)	E _{corr} (mV, ECS)
0	44,37	-520,3	186,3	-683,2
10	34,35	-513,5	188,2	-683,2
20	27,52	-510,7	186,2	-682,6
30	20,78	-505,6	191,2	-682,0
40	20,13	-505,3	190,5	-681,7
50	18,30	-504,1	194,1	-681,1
60	17,81	-503,7	194,2	-680,7

3.3 Cálculo da Velocidade de Corrosão

O cálculo da velocidade de corrosão pode ser feito a partir de dados experimentais mediante o ajuste de curvas com a aplicação do método de regressão dos mínimos quadrados. Este método, segundo Oldham e Mansfeld⁽¹¹⁾ deve ser aplicado à Equação 4, a qual é obtida pela substituição de i_{corr} (Equação 3) na Equação 2, o que origina o seguinte resultado:

$$2,303.Rp.i = \frac{ba|bc|}{ba+|bc|} \left[e^{\frac{2,303(E-E_{corr})}{ba}} - e^{\frac{-2,303(E-E_{corr})}{|bc|}} \right] \quad (4)$$

O próximo passo é construir uma tabela com os valores de $2,303.Rp.i$ para cada valor de $E - E_{corr}$. Deve-se construir uma tabela para cada ensaio de polarização linear. Por exemplo: para o tempo de 60 min de imersão, em 1N H₂SO₄, foi realizado ensaio de polarização linear, obtendo-se Rp de 17,81Ω.cm² (Tabela 3). Os valores de $2,303.Rp.i$ são obtidos pelo produto entre este valor de Rp com cada um dos valores de i obtidos no ensaio de polarização linear. Por sua vez, os valores de $E - E_{corr}$ são obtidos fazendo-se a diferença entre o potencial de eletrodo correspondente a essa corrente i , no ensaio de polarização linear, e o E_{corr} obtido para esse ensaio a 60 min de imersão. A título de ilustração a Tabela 4 apresenta um exemplo desse tratamento, para o tempo de 60 min de imersão em 1N H₂SO₄, apenas para 20 pontos obtidos no ensaio (cada ensaio possui aproximadamente 400 pontos, pois o potenciostato utilizado realiza a leitura de 10 pontos por segundo).

Tabela 4. Dados obtidos de $2,303.Rp.i$ e $E - E_{corr}$, valores de E_{corr} : -0,5037 V,ECS e Rp: 17,81 Ω.cm², no tempo de 60 min

i (A.cm ⁻²)	E (V, ECS)	$2,303.Rp.i$ (V, ECS)	$E - E_{corr}$ (V, ECS)
-4,94E-04	-0,513	-9,5	-2,02E+01
-4,47E-04	-0,512	-8,5	-1,83E+01
-3,86E-04	-0,511	-7,5	-1,58E+01
-3,39E-04	-0,51	-6,5	-1,39E+01
-2,95E-04	-0,509	-5,5	-1,21E+01
-2,41E-04	-0,508	-4,5	-9,87E+00
-2,00E-04	-0,507	-3,5	-8,19E+00
-1,25E-04	-0,506	-2,5	-5,11E+00
-7,16E-05	-0,505	-1,5	-2,93E+00
-1,63E-05	-0,504	-0,5	-6,68E-01
4,05E-05	-0,503	0,5	1,66E+00
9,84E-05	-0,502	1,5	4,03E+00
1,57E-04	-0,501	2,5	6,43E+00
2,05E-04	-0,5	3,5	8,40E+00
2,74E-04	-0,499	4,5	1,12E+01
3,36E-04	-0,498	5,5	1,38E+01
3,94E-04	-0,497	6,5	1,61E+01
4,72E-04	-0,496	7,5	1,93E+01
5,28E-04	-0,495	8,5	2,16E+01
6,05E-04	-0,494	9,5	2,48E+01
6,88E-04	-0,493	10,5	2,82E+01

Através do programa de computação OriginPro 8 é possível determinar por iteração os valores de ba e bc que levam ao melhor ajuste dos resultados experimentais para cada ensaio de polarização linear realizado, isto é, para cada tempo de imersão. No presente trabalho isso foi realizado através da construção do gráfico $2,303.Rp.i$ em função de E , com os resultados experimentais (exemplo, Tabela 4), e da Equação 4, inserida no mesmo programa, sendo o ajuste entre resultados experimentais e equação teórica obtido pelo próprio programa, mas com as seguintes condições: ajuste não linear, conforme a equação dada, introdução de valor inicial de ba e bc e convergência do ajuste. O programa realiza, então, o número de iterações necessárias para a obtenção desse erro. Aqui foram utilizados declives de Tafel de

ba entre 30 a 80 mV/dec e bc entre -95 a -110 mV/dec, os quais são encontrados na literatura.⁽¹⁴⁾

Esse método necessita de certos cuidados para que o processo de ajuste seja válido. Deve-se procurar evitar a introdução de erros no início do processo, isto é, no valor de R_p determinado experimentalmente. Um erro comum é a obtenção de R_p em valores distantes do E_{corr} . Deve-se lembrar que a linearidade da curva de polarização ocorre quando $\Delta E = E - E_{corr}$ é próximo de zero (sobretensões próximas de zero), ou seja, próximas do E_{corr} . Na medida em que se afasta de E_{corr} a polarização naturalmente se afasta da linearidade. Esses pontos não devem ser incluídos na determinação de R_p . A Figura 2 exemplifica esses casos.

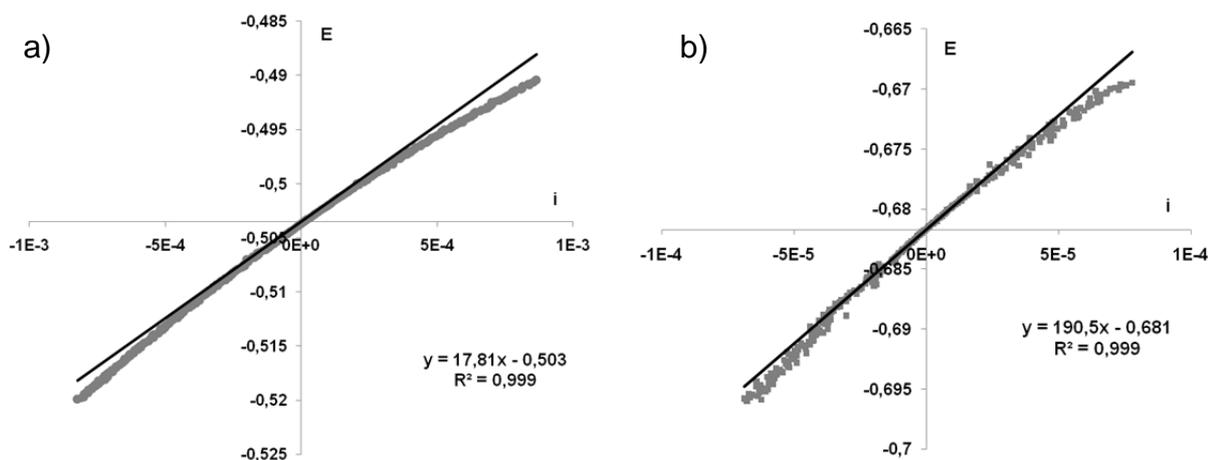


Figura 2. Determinação de R_p a partir de dados experimentais. (a) 1N H_2SO_4 , 60 minutos, R_p de $17,81 \Omega.cm^2$; e (b) Solução A, 40 minutos, R_p de $190,5 \Omega.cm^2$. Os pontos que se distanciam da linearidade não devem ser utilizados na determinação de R_p .

A Figura 3 apresenta para 1N H_2SO_4 , as curvas de $2,303.R_p.i$ em função de $\Delta E = E - E_{corr}$ experimental e obtido após ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Além disso, também apresenta os valores de ba e bc determinados por esse procedimento.

A Tabela 5 apresenta os valores de ba e bc obtidos em cada tempo de ensaio após o procedimento de iteração,⁽¹⁵⁾ e os valores de velocidade de corrosão calculados a partir da Equação 3, onde foram aplicados os respectivos valores de ba e bc.

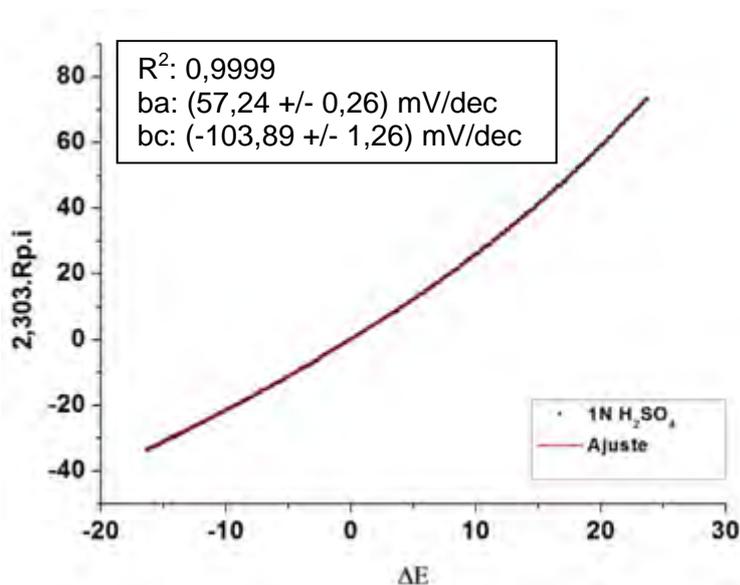


Figura 3. Gráfico de $2,303.R_p.i$ em função de $\Delta E = E - E_{corr}$ e valores de b_a e b_c , para $1N H_2SO_4$. Programa Originpro 8. A curva teórica e a experimental são praticamente coincidentes.

Tabela 5. Dados de b_a e b_c obtidos por ajuste das curvas e seu desvio padrão e taxa de corrosão i_{corr} , e espessura por ano (mm.ano) calculadas segundo norma ASTM G102-89⁽²¹⁾

Solução $1NH_2SO_4$									
Tempo (min)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	Cálculo Originpro8					i ($mA.cm^{-2}$)	mm.ano ⁻¹
			b_a ($mV.dec^{-1}$)		b_c ($mV.dec^{-1}$)		R^2		
0	44,3	-520,3	52,52	$\pm 0,85$	99,730	$\pm 4,65$	0,9999	0,337	3,91
10	34,3	-513,5	48,81	$\pm 0,30$	89,040	$\pm 1,61$	0,9999	0,039	4,62
20	27,5	-510,7	59,90	$\pm 1,16$	107,33	$\pm 5,46$	0,9999	0,060	7,04
30	20,7	-505,6	55,47	$\pm 0,27$	101,18	$\pm 1,31$	0,9999	0,074	8,69
40	20,1	-505,3	58,91	$\pm 0,33$	117,64	$\pm 1,89$	0,9999	0,084	9,83
50	18,3	-504,1	59,51	$\pm 0,33$	111,32	$\pm 1,65$	0,9999	0,092	10,68
60	17,8	-503,7	57,24	$\pm 0,26$	103,89	$\pm 1,26$	0,9999	0,090	10,45

O mesmo procedimento foi aplicado à solução A.⁽¹⁶⁾ Os resultados estão apresentados na Figura 4. Analogamente, a Tabela 6 apresenta os valores de b_a e b_c , e o respectivo valor de i_{corr} .

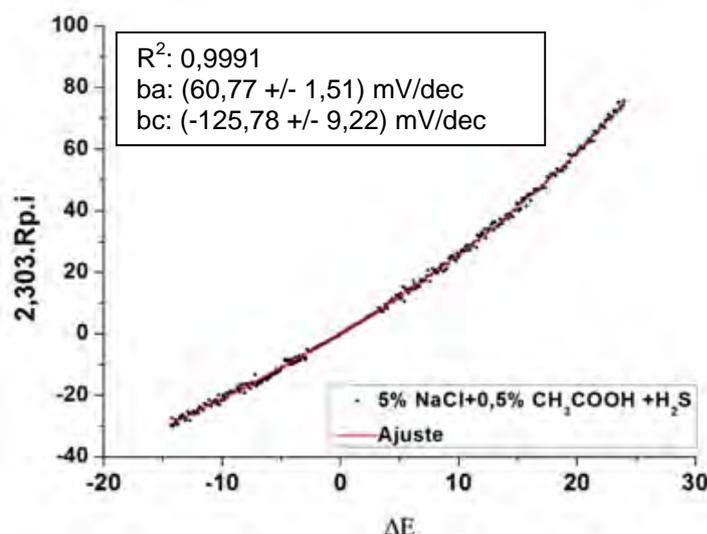


Figura 4. Gráfico de $2,303.Rp.i$ em função de $\Delta E = E - E_{corr}$ e valores de ba e bc , para 5%NaCl + 0,5%CH₃COOH. Programa Originpro 8. Os resultados experimentais e a curva teórica são muito próximos.

Tabela 6. Dados de ba e bc obtidos por ajuste das curvas com seu desvio padrão e taxa de corrosão i_{corr} e espessura por ano (mm.ano) calculadas segundo norma ASTM G102-89⁽²¹⁾

Solução 5%NaCl + 0,5%CH ₃ COOH									
Tempo (min)	Rp (Ω.cm ⁻²)	E _{corr} (mV)	Cálculo Originpro8					i (mA.cm ⁻²)	mm.ano ⁻¹
			ba (mV.dec ⁻¹)	bc (mV.dec ⁻¹)	R ²				
0	186,3	-683,2	55,72	2,20	110,78	13,52	0,996	0,086	1,0
10	188,2	-683,2	57,29	2,59	115,35	16,11	0,996	0,088	1,0
20	186,2	-682,6	59,16	1,87	120,30	11,20	0,998	0,092	1,0
30	191,2	-682,0	54,23	0,89	106,40	5,16	0,999	0,082	0,95
40	190,5	-681,7	60,77	1,51	125,78	9,22	0,999	0,093	1,1
50	194,1	-681,1	57,92	2,56	115,82	15,61	0,996	0,086	1,0
60	194,2	-680,7	57,57	1,99	119,36	12,90	0,997	0,087	1,0

4 DISCUSSÃO

O cálculo dos declives de Tafel, ba e bc , mediante a metodologia desenvolvida por Oldham e Mansfeld,⁽¹¹⁾ é uma ferramenta muito útil no estudo dos processos de corrosão. No entanto como cada sistema apresenta comportamentos diferentes é preciso analisar com cuidado cada um dos resultados obtidos.

Na Tabela 5 tem-se que tanto a taxa de corrosão (i_{corr}) quanto o potencial de corrosão (E_{corr}) aumentam com o tempo de imersão. No entanto, nota-se que os valores de ba e bc oscilam ao longo do tempo, quase que alternando aumento e diminuição de uma medida para outra.

A Figura 5 ajuda a visualizar as mudanças de E_{corr} e i_{corr} , bem como os valores de ba e bc ao longo do tempo de imersão. A Figura 5 foi construída utilizando-se os dados da Tabela 5 na Equação 2. Tem-se representadas as curvas de polarização anódica e catódica (trechos de Tafel) em função do tempo de imersão, determinadas a partir dos valores experimentais e de ba e bc que foram obtidos pelo método da iteração apresentado.

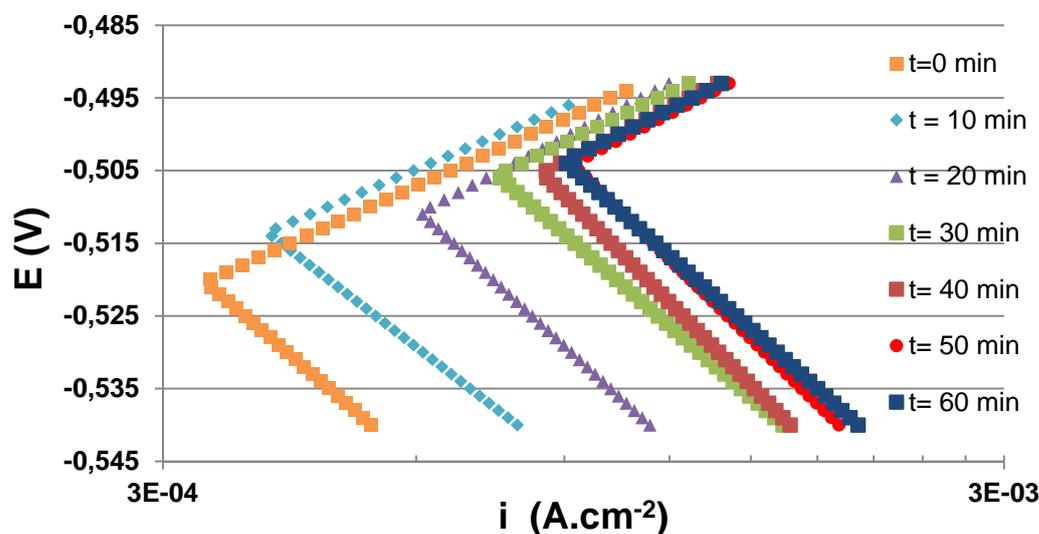


Figura 5. Curvas de polarização anódica e catódica em função do tempo de imersão, 1N H₂SO₄.

Nota-se na Figura 5 que as oscilações de b_a e b_c , observadas na Tabela 5, são pouco significativas, pois nota-se que os trechos de Tafel anódicos, em função do tempo, estão praticamente paralelos, o mesmo ocorrendo para os trechos catódicos. Portanto, a Figura 5 sugere que os valores de b_a e b_c não se alteram em função do tempo de imersão.

Por outro lado, nota-se na Figura 5 que, ao longo do tempo, tem-se um aumento significativo da i_{corr} e do E_{corr} . Uma vez que b_a e b_c não se alteram com o tempo, esses resultados mostram que a densidade de corrente de troca (i_o) aumenta em função do tempo. Nota-se ainda na Figura 5, que o avanço das curvas catódicas é maior do que o das curvas anódicas, indicando que a principal mudança é no valor da densidade de corrente de troca da reação catódica, que em ambos os casos, é a reação de hidrogênio sobre o substrato ferro ($i_{o,H/Fe}$).

A razão da alteração da $i_{o,H/Fe}$ está nas alterações superficiais que ocorrem ao longo do tempo de imersão. Particularmente, neste caso do eletrólito 1N H₂SO₄ a superfície facilitou a reação de hidrogênio (aumento de $i_{o,H/Fe}$) na medida que em o processo de corrosão progrediu. É difícil determinar que tipo de alteração ocorreu, uma vez que os ensaios de polarização linear não alteram a superfície de forma visível em microscópios ópticos. Isto é, existe o processo corrosivo, mas de forma muito pequena. Essa é uma característica desse método. Pode-se levantar como hipótese a dissolução de uma película de óxido presente nos instantes iniciais da imersão. Esta é dissolvida, pelo meio ácido, expondo uma superfície mais reativa.

Analogamente, realizou-se o mesmo tratamento para a solução A, utilizando-se os resultados da Tabela 6. A Figura 6 apresenta as curvas obtidas.

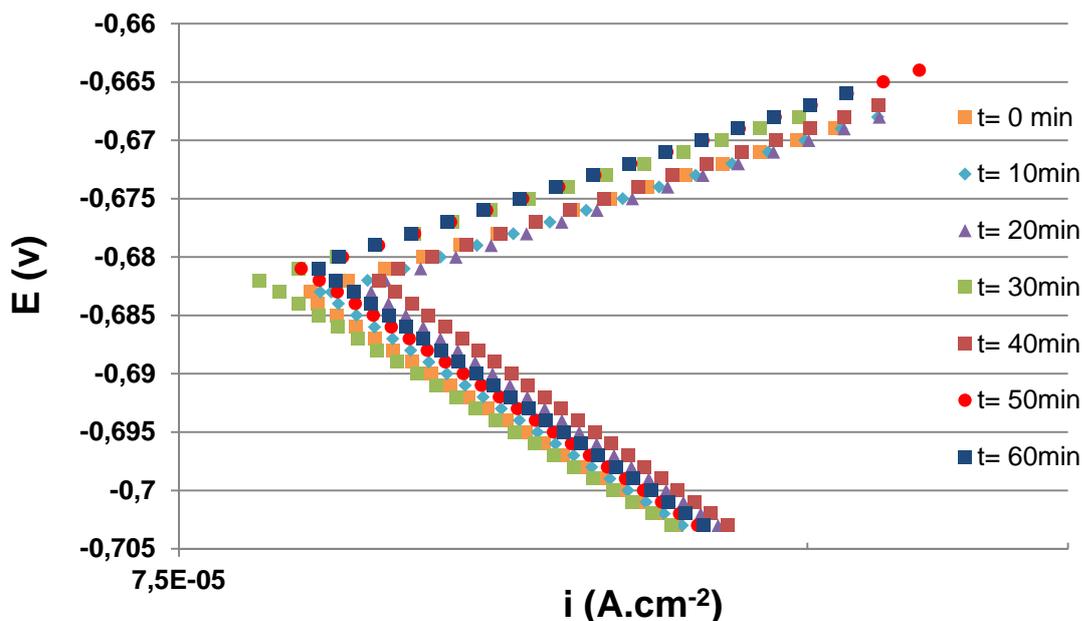


Figura 6. Curvas de polarização anódica e catódica em função do tempo de imersão, Solução A.

Tanto a Tabela 6 quanto a Figura 6 mostram que os valores de b_a e b_c são praticamente constantes na solução A.⁽¹⁷⁾ Além disso, esse eletrólito caracterizou-se por apresentar também a i_{corr} e E_{corr} constante em função do tempo de imersão.

Diferentemente do ácido sulfúrico, a solução A apresenta maior pH e é composta de um ácido fraco (H_2S). O pH do eletrólito 1N H_2SO_4 é praticamente zero, enquanto a solução A apresenta pH igual a 2,7. Essas características provavelmente impedem que a superfície tenha alterações como a mencionada para o caso da solução 1N H_2SO_4 , isto é, a solução A tem menor poder de dissolução das películas de óxidos e seu alto pH diminui o potencial de equilíbrio da reação de hidrogênio levando também a uma menor reatividade, com consequentes menores taxas de corrosão e menores alterações superficiais. Tem-se, então, que no caso da solução A não é esperada alteração da $i_{o,H/Fe}$, o que foi comprovado pelos resultados experimentais.

Por fim, pode-se comparar os valores de taxa de corrosão encontrados nos dois métodos (Oldham e Mansfeld⁽¹¹⁾ e perda de massa – Tabela 2). Nota-se que os dois métodos tem excelente ajuste para a solução A, uma vez que os valores de densidade de corrente de corrosão ($mA.cm^{-2}$) e de taxa de corrosão ($mm.ano^{-1}$) foram praticamente idênticos nos dois métodos experimentais (Tabelas 2 e 6).

No caso do eletrólito 1N H_2SO_4 também existe coerência entre os resultados: nota-se na Tabela 5 que a taxa de corrosão aumenta com o tempo de imersão até alcançar um valor constante com o tempo; ocorre que, esse valor constante é igual à taxa de corrosão obtida pelo método da perda de massa (Tabela 2). Isso sugere que as baixas taxas de corrosão iniciais não são perceptíveis no ensaio de perda de massa, o qual é mais longo do que aqueles do método da polarização linear. A vantagem do método eletroquímico é que este é sensível às alterações superficiais e às variações de taxa de corrosão com o tempo de imersão. Além disso, a determinação dos declives de Tafel, dão indicações sobre o mecanismo de corrosão: quando os declives não se alteram com o tempo, o mecanismo é o mesmo; por sua vez, a alteração da densidade de corrente de troca, indica a

ocorrência de fenômenos de superfície que alteram a reatividade das reações do sistema.

5 CONCLUSÃO

O método apresentado pode ser utilizado em estudos mais detalhados dos processos de corrosão de diferentes metais em diversos eletrólitos, no entanto deve-se ter em conta as limitações da aplicação da técnica de resistência de polarização. No caso de aços microligados na solução A da norma NACETM0284-11, a aplicação do procedimento desenvolvido por Oldham e Mansfeld⁽¹¹⁾ apresentou coerência com os valores obtidos nos ensaios de perda de massa, obtendo-se praticamente o mesmo valor de taxa de corrosão nos dois métodos.

Dada a importância da compreensão dos mecanismos corrosivos dos aços microligados para aplicações *sour service*, pode-se aplicar este método tanto no estudo dos processos envolvidos na corrosão como na determinação rápida da taxa de corrosão desses aços em meios contendo H₂S.

Agradecimentos

A Capes, ao CNPq e a CBMM pelos auxílios à pesquisa. Este trabalho foi realizado em projeto desenvolvido pela FUSP com o apoio da CBMM.

REFERENCIAS

- 1 KOO, J. Y. et al. Metallurgical design of ultra-high strength steels for gas pipelines. *Proceedings of The Thirteenth (2003) International Offshore and Polar Engineering Conference*. Honolulu, Hawaii, USA, May 25-30, 2003.
- 2 INTERNATIONAL IRON AND STEEL. High strength low alloy steels. Brussels, Iron and Steel Institute, 1987. Cap 3, 3.1-3.33.
- 3 PALMER, A. C.; KING, R. A. *Subsea Pipeline Engineering*. 1 ed. Pennwel corporation, USA, 2004.
- 4 KERMANI, M. B.; HARR, D. The impact of corrosion on oil and gas industry. Annual technical conference and exhibition, held 11-14 march 1995 in Bahrain.
- 5 REVIE, R. W. *UHLIG's Corrosion Handbook*, second Edition. 2005 pp.1197.
- 6 UNERI, S. The utility of linear polarization method for the determination of the corrosion rate. De la faculté des science de l'université d'ankara, turquie. 1959.
- 7 Ferreira L. A. et al. Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada, corrosão. Curitiba, Petrobras. Unicen P 2002.
- 8 WALTER, G. W. Problems Arising In The Determination Of Accurate Corrosion Rates From Polarization Resistance Measurement. *Corrosion Science*, 1977, Vol. 17, pp. 983-993.
- 9 WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. 1st ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v. 1. 166 p.
- 10 GONZÁLEZ, J. A.; MOLINA, A.; ESCUDERO, M. L.; ANDRADE, C. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, v. 25, n. 10, p. 917-930, 1985.
- 11 OLDHAM, K. B.; MANSFELD, F. On the So-Called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates. *Corrosion*: October 1971, Vol. 27, No. 10, pp. 434-435.

- 12 MANSFELD, F., OLDHAM, K. B. A modification of the Stern—Geary linear polarization equation Original Research Article. *Corrosion Science*, Volume 11, Issue 10, 1971, Pages 787-796
- 13 OLDHAM, K. B. Corrosion rates from polarization curves: A new method. *Corrosion Science*, Volume 13, Issue 10, 1973, Pages 813-819.
- 14 MANSFELD, F. Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel slopes from Polarization Resistance Measurements. *J. Electrochem. Soc.* 1973, Volume 120, Issue 4, Pages 515-518.
- 15 MANSFELD, F. Tafel slopes and Corrosion Rates and from Polarization Resistance Measurements. *Corrosion* 1973, Volume 29, Issue 10, Pages 397-402.
- 16 ANSI/NACE. Standard TM0284-2003. Standard test method for evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking. Nace international Houston, Tx. 2003.
- 17 ASTM G1-90. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. ASTM International West Conshohocken, PA, reviewed 1999.
- 18 INGLEZ, R.; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F.; PEREZ DE OLIVEIRA, M.; GOLDENSTEIN, H.; ALONSO-FALLEIROS, N. Aspectos Da Corrosão De Um Aço Alta Resistência Baixa Liga Em Presença De Sulfeto. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2010.
- 19 NAGLE, B.; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F.; GOLDENSTEIN, H.; ALONSO-FALLEIROS, N. Corrosão De Um Tubo Api5L X80 Em Meio Contendo Sulfeto De Hidrogênio. 66^o Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.
- 20 HINCAPIÉ-LADINO, D.; COSTA, H. S. ; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F. ; OLIVEIRA, M. P.; GOLDENSTEIN, H.; ALONSO-FALLEIROS, N. . Inclusion behavior at the corrosion process of API 5L X65 pipes. In: RIO PIPELINE 2011, Transporting Products for a Sustainable Future, 2011, Rio de Janeiro. RIO PIPELINE 2011, Transporting Products for a Sustainable Future. Rio de Janeiro: IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, 2011. v. 5.
- 21 ASTM Standard G102-89 Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurement, ASTM INTERNATIONAL 2010.