

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização microestrutural e corrosão de aços microligados com diferentes teores de Mn e Nb

Janeth Quispe Avilés^a, Duberney Hincapié-Ladino^b, Juan S. Martines^c, Neusa Alonso-Falleiros^d, Hercílio G. de Melo^e

Abstract

Microalloyed steels have become attractive to produce pipelines for oil and gas transportation for having good mechanical properties and weldability. However, in these applications, they are frequently exposed to corrosive medium with high level of H₂S and CO₂; make them susceptible to hydrogen damage.

In the present work, the corrosion resistance of two microalloyed steel pipes with different C contents and, mainly, Mn and Nb, one of them API 5L X65 and the other API 5L X80, was investigated. The investigation was carried out by means of open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in deaerated 0.5% acetic acid and 5% sodium chloride (A solution, NACE TM0284-11) without and with H₂S saturation.

Inclusions were analyzed by optical microscopy and the microstructure evaluated by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS).

The two pipes showed ferritic microstructure with the presence of M/A (martensite/austenite) microconstituent finely dispersed in the matrix. Inclusions were mainly round-shaped and were composed of Ca and Al oxides.

The results of the electrochemical tests showed that X80 steel is more prone to corrosion and that H₂S injection increased the corrosion susceptibility of the two steels.

Keywords: Microalloyed Steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion, H₂S.

Resumo

Aços microligados tornaram-se atrativos para a produção de tubos para o transporte de petróleo e gás por apresentarem boas propriedades mecânicas além de boa soldabilidade. Mas, nestas aplicações, estes aços se encontram comumente expostos a meios corrosivos com altos teores de H₂S e CO₂, tornando-os suscetíveis a danos provocados pelo hidrogênio.

Neste trabalho, foi estudada a resistência à corrosão de dois tubos microligados com diferentes teores de C e, principalmente, de Mn e Nb, um deles API 5L X65 e outro API 5L X80. Foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Potential) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy -

^a Engenheira - Aluna de Mestrado - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

^b Engenheiro – Aluno de Doutorado - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

^c Engenheiro - Aluno de Mestrado - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

^d Doutora - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

^e Professor Doutor - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

EIS), em eletrólito de 0,5% ácido acético e 5% cloreto de sódio (solução A, NACE TM0284-11) desaerado com N₂, sem e com injeção de H₂S.

As inclusões foram examinadas em Microscópio Óptico (MO) e a microestrutura avaliada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os dois tubos apresentaram microestrutura ferrítica com presença de microconstituente M/A (martensita/austenita) disperso pela matriz. As inclusões apresentaram formato principalmente arredondado com presença de Al e Ca (óxidos). Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que o aço X80 é mais suscetível à corrosão e que as injeções de H₂S aumentaram a suscetibilidade à corrosão dos dois aços microligados.

Palavras-chave: Aços Microligados, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Corrosão, H₂S.

Introdução

Atualmente uma grande quantidade de energia é utilizada no mundo inteiro. Anualmente são produzidas bilhões de toneladas de combustíveis fósseis, que provém de fontes tais como carvão, petróleo e gás natural, estas representam a maior parte da energia total consumida no mundo. ⁽¹⁾ O aumento na demanda de petróleo e gás natural nas últimas décadas teve como resultado um grande aumento no uso de tubos de aço para transportar os produtos por longas distâncias. ⁽²⁾

Para o transporte de gás natural e petróleo, são empregados tubos de aço de alta resistência que atendem as especificações da norma API 5L. Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são empregados na construção de gasodutos extensos, onde se utilizam altas pressões de operação para o transporte de grandes quantidades do produto. ^(3, 4)

Parte das jazidas de petróleo e gás contêm altas quantidades de H₂S e CO₂ formando uma solução altamente corrosiva conhecida como *sour*. Quando os aços ARBL estão expostos a meios contendo H₂S podem sofrer danos devido ao hidrogênio. Estes danos se iniciam quando na superfície do metal ocorre um processo de corrosão onde são produzidos átomos de hidrogênio. ⁽⁵⁾ Estes, na presença de H₂S, não se recombina, permanecendo adsorvidos na superfície do metal, difundindo posteriormente para o interior do metal, podendo causar problemas como a fragilização por hidrogênio e a fratura induzida pelo hidrogênio. ⁽⁶⁾

A microestrutura dos aços microligados em meios contendo H₂S é muito importante para determinar o comportamento quanto à resistência à corrosão, sendo aspectos particularmente importantes: a composição, o tamanho dos grãos e a presença de inclusões. ⁽⁸⁾ Estudos ⁽⁹⁾ mostram que aços com ferrita acicular apresentam uma melhor resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio que aços com microestrutura martensítica.

O presente trabalho visa caracterizar a microestrutura e a resistência à corrosão de tubos API 5L X65 e API 5L X80, cujas principais diferenças são os teores de Mn, Nb e C (há ainda outras diferenças, como os teores de Cr, Ni, V+Ti e o processamento termomecânico, que podem influenciar em suas propriedades). As caracterizações das inclusões e microestrutural foram realizadas por MO e MEV. O estudo eletroquímico foi realizado por meio do acompanhamento da variação do OCP e por ensaios de EIS na solução A (NACE TM0284-11) desaerada, sem e com saturação de H₂S.

Metodologia

Os materiais utilizados neste trabalho foram tubos API 5L X65 e API 5L X80, cujas composições químicas estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos tubos API 5L X65 e API 5L X80 (porcentagem em peso).

	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Al	Nb	V+Ti
X65	0,038	0,39	0,139	0,001	0,009	0,137	0,164	0,0037	0,085	0,0113
X80	0,07	1,79	0,33	0,001	0,012	0,002	0,412	0,0035	0,04	0,017

Caracterização microestrutural

Para a análise das inclusões foram cortadas amostras paralelas ao sentido da laminação. Já para os exames microestruturais foram cortadas amostras perpendiculares ao sentido da laminação, mantendo-se a espessura dos tubos nos dois casos. As superfícies foram lixadas até granulometria # 1200 e polidas até 1 μ m. Para análise das inclusões os exames foram feitos sem ataque metalográfico em MO e MEV e a composição química foi estimada por análise de EDS. Para os exames microestruturais utilizou-se o reagente metalográfico Nital 2%.

Ensaio eletroquímico

Para os ensaios eletroquímicos, foram cortados corpos de prova e embutidos em baquelite expondo a seção transversal ao sentido da laminação, a área exposta foi de 1 cm² mantendo-se a espessura do tubo. Todos os ensaios foram realizados numa célula tipo balão volumétricos, utilizando um sistema com três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), fio enrolado de platina (Pt) como contra eletrodo e os corpos de prova embutidos como eletrodo de trabalho.

O eletrólito consistiu da solução A, segundo a norma NACE TM0284-11, a qual é composta por 0,5% ácido acético e 5% cloreto de sódio. Trabalhou-se em meio desaerado, fazendo-se purga com N₂. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio sem e com injeção de H₂S.

Na preparação do eletrólito para os ensaios eletroquímicos, primeiramente, em um recipiente separado, a solução A foi desaerada durante uma hora com N₂. Em seguida, esta solução foi introduzida na célula eletroquímica, já com eletrodo de trabalho posicionado, realizando-se nova purga por 15 minutos, a fim de se garantir que não ocorresse contaminação por oxigênio eventualmente presente na célula vazia.

Ao término dessa desaeração, o OCP foi registrado durante 30 minutos. Em seguida, foi realizado o ensaio de EIS. Ao término desse ensaio foi desligada a célula do potenciostato durante o tempo das injeções de H₂S (1 hora). Em seguida ativou-se a célula para registrar novamente as leituras de OCP por 30 minutos, seguido de ensaio de EIS, agora na condição saturada por H₂S.

Os ensaios de EIS foram realizados no OCP utilizando um Potenciostato (μ AUTOLAB type II) acoplado a um analisador de resposta de frequência (FRA2). Foram utilizadas frequências de 10⁻² Hz a 10⁵ Hz com aquisição de 10 pontos por década logarítmica, com uma amplitude de perturbação de 10 mV.

Resultados e discussão

Análise das Inclusões

Na Figura 1 são apresentadas imagens de MO da superfície de cada um dos aços após polimento. O exame foi realizado com aumento de 100X segundo recomendações da norma ASTM E45. ⁽¹⁴⁾ Em sua maioria, as inclusões apresentam forma arredondada, sendo que o tubo X65 apresenta menor quantidade de inclusões quando comparado ao tubo X80 (comparação feita visualmente com 5 campos de cada tubo).

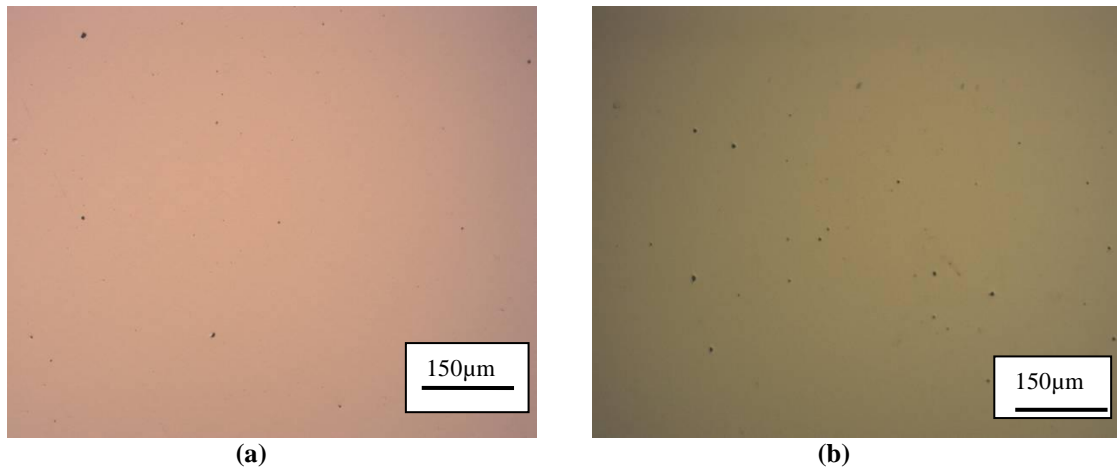


Figura 1. Microscopia óptica com distribuição das inclusões: (a) Tubo X65; (b) Tubo X80. Aumento: 100X

Na Figura 2 é apresentada imagem obtida em MEV da superfície do tubo X65, juntamente com o resultado da análise por EDS de uma inclusão. Para este aço, verificou-se que as inclusões apresentam formato arredondado e são compostas de óxidos de Al e Ca. O tubo X80 (Figura 3) apresenta inclusões arredondadas, com presença de óxidos de Ca e Al. Armendro et al. ⁽¹⁰⁾ e Silva ⁽¹¹⁾ também identificaram as inclusões do mesmo tubo X80 estudado no presente trabalho, encontrando óxidos de Ca e Al e de Ca, Al e Ti.

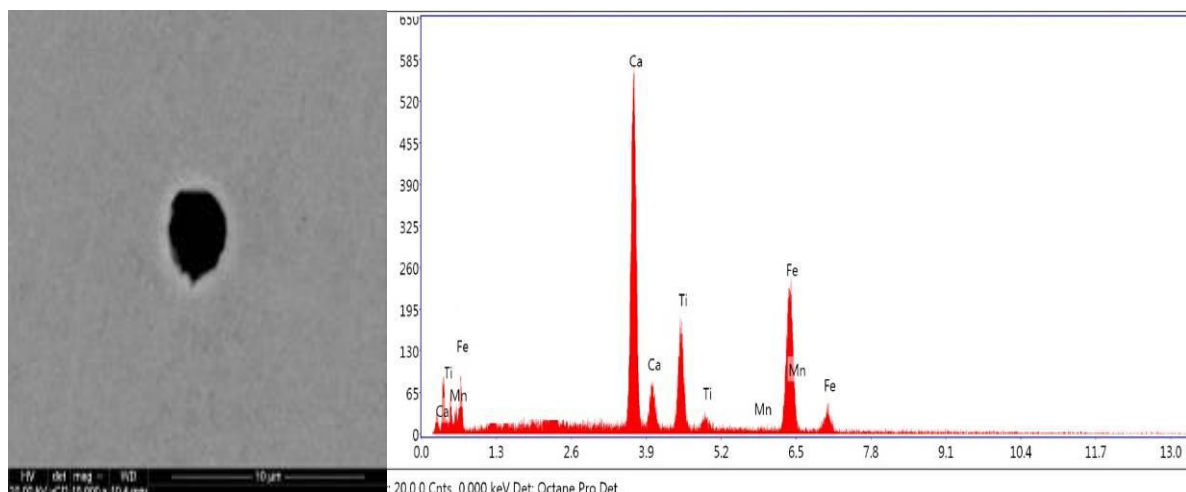


Figura 2. Imagem de elétrons retroespalhados para o tubo X65 e espectro EDS da inclusão de óxido de Ca e Ti.

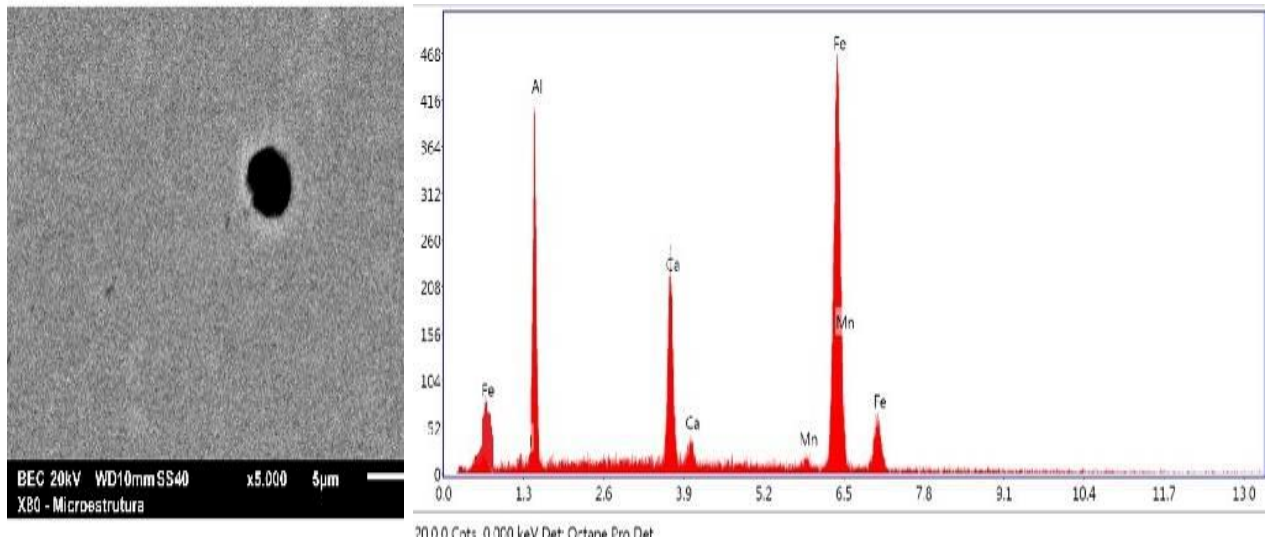


Figura 3. Imagem de elétrons retroespalhados do tubo X80 e espectro EDS da inclusão de óxido de Al e Ca.

Exames Microestruturais

As Figuras 4(a) e 4(b) apresentam, respectivamente, as imagens de elétrons secundários obtidas por MEV para os tubos X65 e X80 após ataque com reagente Nital 2%. Os dois aços apresentam microestrutura de matriz ferrítica com microconstituintes M/A (martensita/austenita) dispersos. Nota-se que o tubo X80 apresenta menor tamanho de grão.

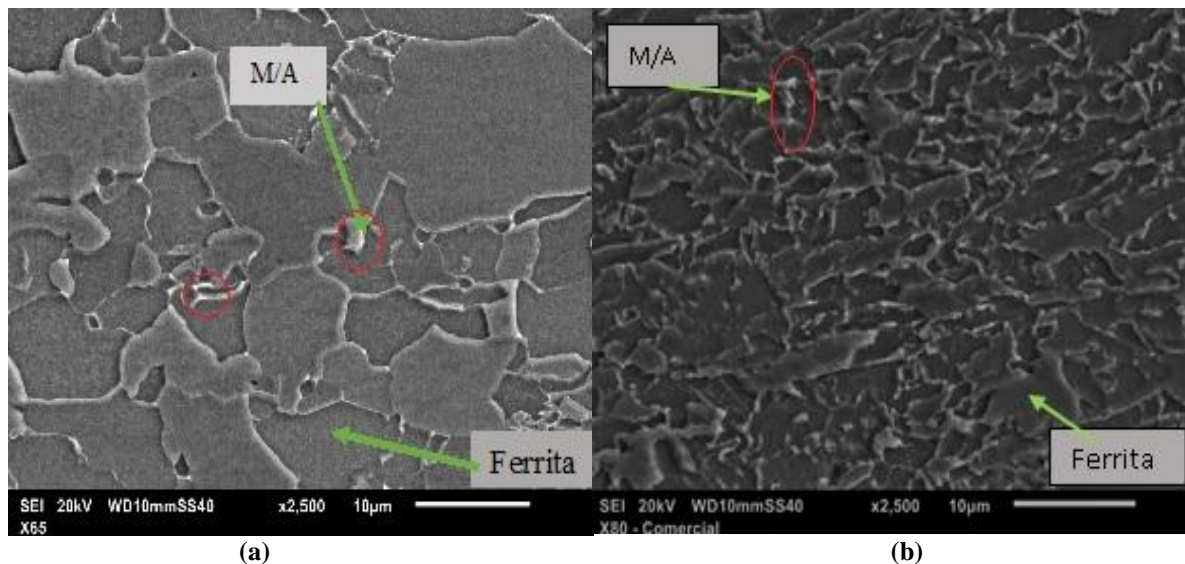


Figura 4. Micrografia do (a) tubo X65 – 2500X; (b) tubo X80 – 2500X. Para os dois tubos, nota-se matriz ferrítica e microconstituente M/A disperso pela matriz; o tubo X80 apresenta menor tamanho de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: Nital 2%.

Ensaio eletroquímicos

A Figura 5 apresenta a variação do OCP em função do tempo. Inicialmente, nota-se que a presença de H_2S diminui o OCP dos dois materiais. Além do mais, tanto na ausência como na

presença de H_2S o tubo X80 é o que apresenta menor OCP. O intervalo de tempo entre 1800 s e 5850 s corresponde ao período de realização do ensaio EIS para a condição desaerada sem injeção de H_2S e o tempo de 1 h de injeção de H_2S .

Os dois tubos apresentam microestrutura semelhante, pois ambos são constituídos por matriz ferrítica com partículas de microconstituintes M/A. Há também os microconstituintes que não são observáveis por MO e MEV, tais como os carbonitretos de Ti e Nb, mas que a literatura explica como sendo os responsáveis pelas propriedades mecânicas desses aços.⁽¹²⁾

Assim, conforme comentado anteriormente, há várias diferenças de composição química e também de processamento mecânico. Na tentativa de se explicar os resultados obtidos, escolheu-se inicialmente uma hipótese, que está relacionada com os diferentes teores de Mn, Nb e C. Através da literatura⁽¹²⁾, espera-se que os elementos Nb e C apresentem-se combinados, na forma de finas partículas, de NbC, presentes nas microestruturas dos dois tubos. Um elemento em solução sólida pode afetar a resistência à corrosão, mas na forma combinada, esse efeito fica minimizado. Portanto, não é, pelo menos em princípio, esperado um efeito sobre a resistência à corrosão das partículas de NbC. Por outro lado, o elemento Mn permanece em solução sólida e, por isso, pode afetar a corrosão. Neste momento, é interessante fixar atenção ao teor de Mn: 0,39% para o tubo X65 e 1,79% para o tubo X80. De fato, a literatura⁽¹³⁾ ressalta a importância do teor de Mn nas propriedades mecânicas, sendo que se pode esperar um efeito desse elemento sobre as propriedades eletroquímicas.

O Mn é um elemento que permanece em solução sólida na ferrita⁽¹⁴⁾, na forma de elemento substitucional do Fe, e que se caracteriza por ser menos nobre eletroquimicamente do que o Fe. Além disso, o Mn tem maior afinidade com o S do que o Fe [ΔG° (MnS) = -28,85 J/mol e ΔG° (FeS) = -12,99 J/mol] Pode-se, portanto, supor que o maior teor de Mn no aço X80, acelere a dissociação do H_2S , aumentando a disponibilidade de H^+ no meio e contribuindo para a diminuição do OCP.

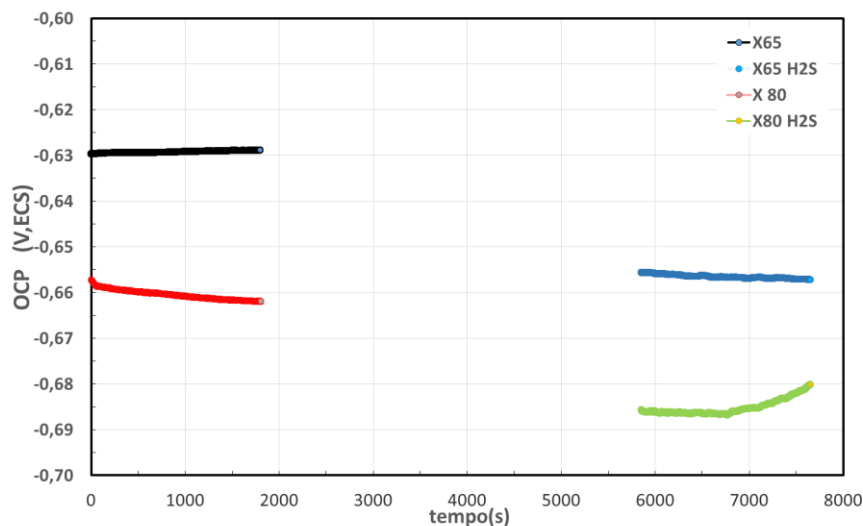


Figura 5. Variação do OCP em função do tempo de imersão em solução A (NACE TM0284-11) desaerada sem e com saturação de H_2S . (No intervalo de 1800 s a 5850 s foi realizado ensaio de EIS – sem H_2S – e, em seguida, foi injetado H_2S por 1 h.)

A Figura 6 apresenta os resultados dos ensaios de EIS para os dois tubos na solução A desaerada sem e com H₂S. Os diagramas são compostos de um arco capacitivo bastante deformado, cujos respectivos diagramas de ângulo de fases demonstram a sobreposição de pelo menos duas constantes de tempo. Os resultados mostram também que as impedâncias são bastante baixas, indicando que os dois aços são muito suscetíveis à corrosão em todos os meios, e que o tubo X65 sempre apresenta maior impedância do que o tubo X80, independentemente da presença de H₂S, indicando maior resistência à corrosão. Outro aspecto a se destacar é que a injeção de H₂S diminui a impedância dos dois tubos.

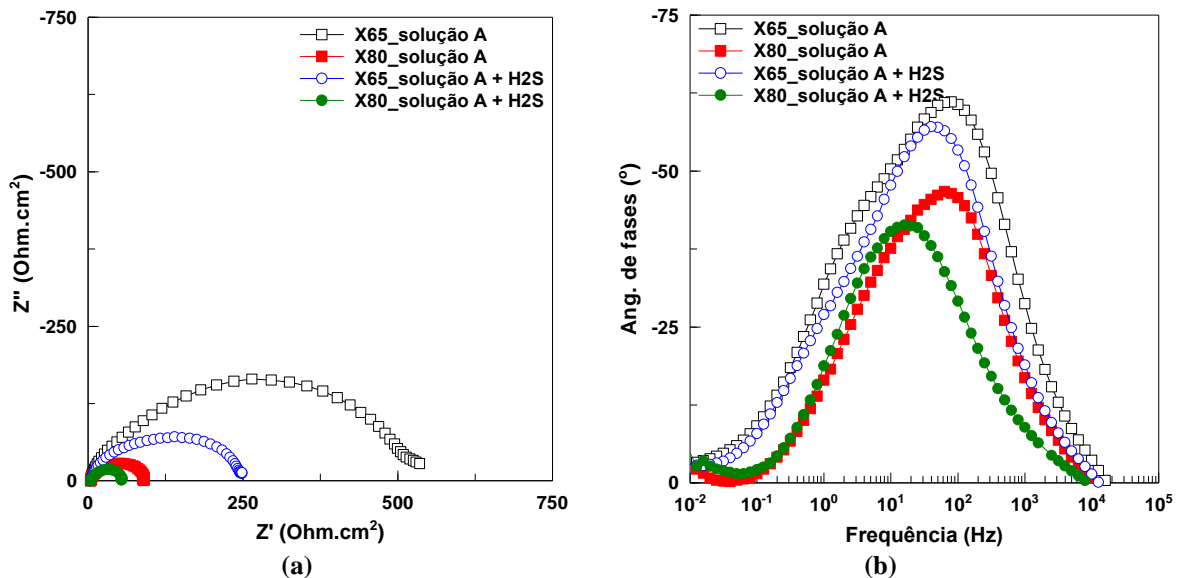


Figura 6 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) para os tubos X65 e X80 na solução A (NACE TM0284-11) desaerada sem e com saturação de H₂S.

A fim de melhor avaliar a influência da composição dos aços e da presença de H₂S sobre a resposta de impedância dos aços nos dois meios, os diagramas da Figura 6 foram ajustados com o circuito equivalente (CE) da Figura 7. Neste, Re representa a resistência do eletrólito, Cdl a capacitância da dupla camada elétrica, Rct a resistência de transferência de cargas, W é um processo de difusão através dos produtos de corrosão e CPEcorr//Rcorr representa a resistência do processo corrosivo em paralelo com sua resposta capacitiva. Um mesmo circuito foi utilizado para ajustar todos os diagramas, indicando que nem a mudança do material nem a introdução de H₂S no meio modifica o processo interfacial.

A Tabela 2 apresenta os valores dos principais elementos passivos ajustados. A boa qualidade do ajuste pode ser avaliada pelos baixos valores de chi-quadrado apresentados na última coluna da Tabela 2, e também pela semelhança entre os diagramas experimentais e ajustados apresentados na Figura 8. Na Tabela 2, o elemento passivo R-W representa o componente resistivo da impedância de difusão.

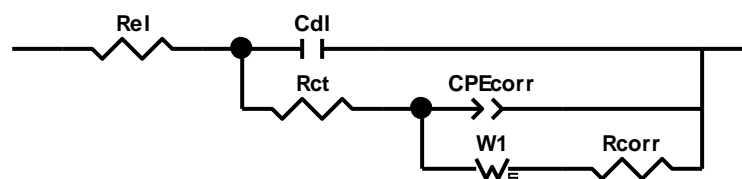


Figura 7 – Circuito equivalente utilizado para ajustar os diagramas de impedância para os tubos X65 e X80 na solução A (NACE TM0284-11) desaerada sem e com saturação de H₂S.

Tabela 2 – Valores dos elementos passivos obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 6 com o circuito equivalente da Figura 7. X65_A e X80_A indicam imersão na solução A NACE TM0284-11, sem injeção de H₂S.

	Cdl $\mu\text{F cm}^{-2}$	Rct $\Omega \text{ cm}^2$	R-W $\Omega \text{ cm}^2$	Rcorr $\Omega \text{ cm}^2$	Chi quadrado $\times 10^4$
X65_A	47	2,3	246	284	4,8
X65_A + H ₂ S	74	2,0	96	146	4,9
X80_A	90	1,7	34	55	2,6
X80_A + H ₂ S	140	1,3	17	35	3,3

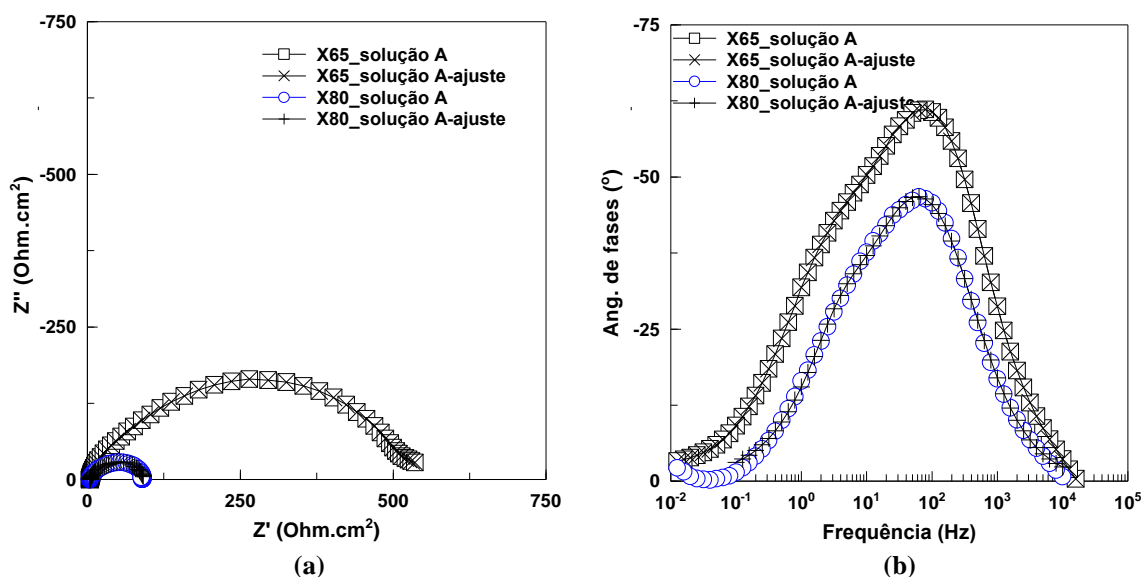


Figura 8 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) para os tubos X65 e X80 na solução A (NACE TM0284-11) des aerada sem e com saturação de H₂S. Figuras geométricas dados experimentais, marcadores resultados dos ajustes.

Os valores ajustados para a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) apresentados na Tabela 2 estão coerentes com aqueles previstos para tal propriedade na literatura (entre 10 e 100 $\mu\text{F cm}^{-2}$), e aumentam quando o H₂S é injetado na solução, sendo também maiores para o aço X80. Levando em consideração que a capacitância de um capacitor é diretamente proporcional à sua área e que as áreas de todos os eletrodos eram nominalmente idênticas, pode-se supor que o comportamento inverso entre a Cdl e o módulo da impedância se deve ao aumento da rugosidade da superfície do eletrodo devido ao processo corrosivo, aumentando a área efetivamente exposta à solução. Assim, nas condições em que os corpos de prova exibiram menores valores de impedância as capacitâncias foram mais elevadas, o que é consequência da maior atividade corrosiva que aumenta a rugosidade superficial.

A Tabela 2 mostra também que os valores de Rct são extremamente baixos, indicando cinética muito rápida para as reações de transferência de cargas. Verifica-se ainda que quando a impedância diminui, ocorre uma queda de todos os elementos resistivos do circuito equivalente. Em um circuito equivalente, os elementos resistivos representam os caminhos para as reações interfaciais, desta maneira, quanto menores as resistências, mais fáceis os processos interfaciais.

Conforme mencionado anteriormente, escolheu-se como primeira hipótese para explicar as diferenças de resistência à corrosão, o teor de Mn. O teor de Nb também é significativamente diferente, mas como este se encontra combinado na forma de carbonetos de Nb, supõe-se que

não afetará a resistência à corrosão. Já o Mn que permanece em solução sólida, pode ter efeito sobre essa propriedade. Além disso, conforme já mencionado, a microestrutura dos dois tubos também é a mesma (ferrita com microconstituente M/A). Por isso, deixando-se em segundo plano as diferenças de teores de Cr, Ni, Ti+V, atribui-se inicialmente a menor resistência à corrosão do tubo X80 ao seu mais elevado teor de Mn.

Conclusões

- Os resultados dos ensaios de OCP e EIS indicaram que o tubo X65 é mais resistente à corrosão do que o tubo X80.
- Os resultados dos ensaios EIS mostraram que a presença de H₂S prejudica a resistência à corrosão tanto do tubo X65 quanto do tubo X80.
- O ajuste dos diagramas de impedância com circuito equivalente permitiu uma avaliação quantitativa do efeito tanto do tipo de material quanto do eletrólito sobre algumas das propriedades da interface.

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.

Referências bibliográficas

- (1) ANDRÉ LUÍS DE SOUZA CANELAS. Evolução da importância econômica da indústria de petróleo e gás natural no Brasil - contribuição a variáveis macroeconômicas, BRASIL. Jun 2007.
- (2) KOO, J. Y.; LUTON, M. J.; BANGARU, N. V.; PETKOVI, R. A.; FAIRCHILD, D. P.; PETERSEN, C. W.; ASAH, H.; HARA, T.; TERADA.;SUGIYAMA. Metallurgical design of ultra-high strength steels for gas pipelines. Proceedings of the Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. Honolulu, Hawaii, USA, May 25-30, 2003.
- (3) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API specification 5L. Specification for Line Pipe, forty-fifth edition, december 2007.
- (4) HASHEMI, S. Strength-hardness statistical correlation in API X65 steel. Materials Science and Engineering A, 2011. 1648-1655.
- (5) S. ARZOLA & J. GENESCA. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel. J Solid State Electrochemical (2005) 9: 197-200.
- (6) J. CWICK. Prevention methods against hydrogen degradation of steel. Journal of achievements in materials and Manufacturing Engineering. (2010) 43: 214-221.
- (7) M. ALIZADEH, S. BORDBAR. The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution. Corrosion Science 70 (2013) 170-179.
- (8) WEINNING LU, YINGQIAO ZHANG, HANQUAN ZHANG, ZHAOXIA QU, JINFU LI. Electrochemical study on corrosion process characteristics of the high-strength low alloys steels in NaHSO₃ solution's solid state electrochemical (2009) 13: 1645-1652.

- (9) ASTM E45-11. Standard test methods for determining the inclusion content of steel. ASTM Internacional. 2011.
- (10) BRUNO NAGLE ARMENDRO. Tubo API 5L X80: Desempenho quanto à corrosão na presença de sulfeto. São Paulo. 2013.
- (11) SAMAR DE CARVALHO LOPES DA SILVA. Investigação da permeabilidade de hidrogênio em aço alta resistência baixa liga grau x80 contendo nióbio. São Paulo, 2015.
- (12) M.C. ZHAO, K. YANG, Strengthening and improvement of sulfide stress cracking resistance in acicular ferrite pipeline steels by nano-sized carbonitrides, Scripta Mater. 52 (2005) 881–886.
- (13) HEJAZI, D., HAQ, A. J., YAZDIPOUR, N., DUNNE, D. P., CALKA, A., BARBARO, F. J. & PERELOMA, E. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking. Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 551 (August 15), 40-49.
- (14) MARIO F. GONZALEZ RAMIREZ. Estudo da transformação durante o resfriamento contínuo e a microestrutura do aço X80. São Paulo, 2008.