
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Estudo da resistência à corrosão de dois aços API 5L X65 com diferentes teores de Mn e de Nb

Janeth Quispe Avilés^a, Hercílio Gomes de Melo^b

Abstract

In the petroleum industry the transportation and extraction of oil and natural gas is carried out using High Strength Low Alloy (HSLA) steel pipes. Under these conditions, the materials are exposed to extremely aggressive conditions containing H₂S (sour gas), making them susceptible to hydrogen damages, compromising their mechanical properties and performance.

In this work, the microstructure and corrosion resistance in solution A of the NACE standard TM0284-11, deaerated, without and with H₂S saturation was investigated for two API 5L X65 steels, containing different Mn and Nb contents: one with high Mn and low Nb (API 5L X65A - commercial) and the other with low Mn and high Nb (API 5L X65B - experimental). The microstructural characterization was performed by optical (OM) and scanning electron (SEM) microscopy, whereas the electrochemical study by open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy experiments as a function immersion time, and by polarization curves.

The OM and SEM analyzes showed that the two steels presented similar microstructures, constituted by a ferritic matrix, with presence of microconstituents M/A (Martensite/Austenite) and islands of pearlite, and with the presence of *D-globular oxide Sulfides-thin series* inclusions homogeneously distributed in the matrix. The results of the electrochemical tests showed that the API 5L X65B steel (experimental steel) presented slightly superior corrosion resistance compared to the API 5L X65A steel (commercial steel), indicating that this composition is suitable for sour applications, being able to exhibit superior performance when compared to commercial brands currently used in the oil and industry.

Keywords: Microalloyed Steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion, hydrogen sulfide.

^a Mestre, Engenheira de Materiais - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO-USP

^b PHD, Professor - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO-USP

Resumo

Na indústria petrolífera o transporte e extração de petróleo e gás natural são realizados utilizando tubulações de aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL). Nestas condições os materiais são expostos a condições extremamente agressivas contendo H₂S (*sour gás*), tornando-os suscetíveis aos danos provocados pelo hidrogênio, comprometendo as propriedades mecânicas e o desempenho das tubulações.

Neste trabalho, foram investigadas a microestrutura e a resistência à corrosão na solução A da norma NACE TM0284-11 desaerada, sem e com saturação com H₂S, de dois aços API 5L X65, contendo diferentes teores de Mn e Nb: um deles com alto Mn e baixo Nb (API 5L X65A – comercial) e o outro com baixo Mn e alto Nb (API 5L X65B - experimental). A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), e o estudo eletroquímico por registro do potencial de circuito aberto (OCP) e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo de imersão, e por curvas de polarização.

As análises por MO e MEV mostraram que os dois aços apresentaram microestruturas semelhantes, constituída por matriz ferrítica, com presença de microconstituente M/A (Martensita/Austenita) e ilhas de perlita, e com a presença de inclusões, tipo *D-globular oxide Sulfides-série fina*, homoganeamente distribuídas na matriz. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que o aço API 5L X65B (aço experimental) apresentou resistência à corrosão ligeiramente superior ao aço API 5L X65A (aço comercial), indicando ser esta composição apta para aplicações *sour*, podendo exibir desempenho superior aos aços comerciais atualmente em uso na indústria de petróleo e gás.

Palavras-chave: Aço Microligado, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Corrosão, Ácido Sulfídrico.

Introdução

Nas últimas décadas o aumento a nível mundial no consumo de petróleo e gás natural para a geração de energia resultou em grande demanda por tubos de aço com alta resistência mecânica para transportar os produtos por longas distâncias e a partir de lugares em condições extremas. ⁽¹⁾ Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são atrativos para a produção de tubos para estas aplicações, pois, além de exibirem propriedades mecânicas adequadas, apresentam baixo custo de fabricação e manutenção, boa soldabilidade e elevada ductilidade. ^(2,3)

As jazidas de petróleo e gás contêm altas quantidades de H₂S e CO₂ formando uma solução altamente corrosiva conhecida como *sour gás*, as estruturas expostas nesses meios são suscetíveis a sofrer corrosão. ⁽⁴⁾ O processo corrosivo produz hidrogênio atômico (H). Na presença de H₂S, a velocidade de recombinação dos átomos de hidrogênio para formar H₂ é consideravelmente reduzida. Isto possibilita a difusão do H para o interior da microestrutura do metal, podendo causar danos devido ao hidrogênio, cujos mais frequentes são a fragilização por hidrogênio e a fratura induzida pelo hidrogênio. ⁽⁵⁾ Para a ocorrência deste fenômeno os fatores mais importantes estão relacionados à microestrutura, como a presença, composição e morfologia das inclusões, tipos de microconstituintes bem como a composição química e metodologia de fabricação dos aços. ⁽⁶⁻⁸⁾

O presente trabalho visa caracterizar a microestrutura e o comportamento quanto à resistência à corrosão de dois aços API 5L X65, cujas principais diferenças são seus teores de Mn, Nb. A caracterização das inclusões e da microestrutura 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) e curvas de polarização potenciodinâmica em condições desaerada, sem e com saturação de H₂S.

Metodologia

Os materiais utilizados foram dois tubos API 5L X65, cujas composições químicas estão apresentadas na tabela 1.

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

	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Al	Nb	V+Ti
X65A	0,04	1,37	0,35	0,001	0,009	0,06	0,05	0,04	0,05	0,02
X65B	0,038	0,39	0,139	0,001	0,009	0,137	0,42	0,037	0,085	0,0143

▪ Caracterização microestrutural

Para a análise e classificação das inclusões foram cortadas amostras paralelas ao sentido da laminação, seguindo as recomendações da norma ASTM E45-13⁽⁹⁾. Já para os exames microestruturais foram cortadas amostras perpendiculares e longitudinais ao sentido da laminação, mantendo-se a espessura dos tubos nos dois casos.

A determinação do tamanho dos grãos foi realizada de acordo com as especificações da norma ASTM E112-13⁽¹⁰⁾.

Em ambos os casos as superfícies foram lixadas até granulometria # 1200 e polidas até 1µm com pasta de diamante. As análises das inclusões foram feitas sem ataque metalográfico por microscopia óptica (MO) (Olympus BX60M) e eletrônica de varredura (MEV) (Olimpus Phillips XL-30) com a composição química estimada por análise por EDS. Para as demais análises utilizou-se o reagente metalográfico Nital 2% (2 ml de ácido nítrico/ 100 ml álcool etílico), o ataque foi realizado durante 10 segundos.

▪ **Ensaio eletroquímico**

Para os ensaios eletroquímicos, foram cortados corpos de prova da seção transversal ao sentido da laminação embutidos em baquelite, com área exposta de 1 cm² mantendo-se a espessura do tubo. Os eletrodos de trabalho foram lixados até granulometria #600. O eletrólito consistiu na solução A da norma NACE TM0284-11⁽¹¹⁾, a qual é composta por 0,5% ácido acético e 5% cloreto de sódio (pH=2,7). Trabalhou-se em dois meios: sem e com saturação de H₂S.

Para os ensaios sem presença de H₂S e sem O₂, a solução A foi desareada em recipiente separado fazendo purga com N₂ (tempo aproximado de 1h), para, posteriormente, ser transferida para a célula eletroquímica (com os três eletrodos já posicionados). Ao finalizar a transferência da solução foi realizada nova purga com N₂ com a célula eletroquímica já montada (tempo aproximado de 15 minutos). Ao finalizar este procedimento foram iniciados os ensaios eletroquímicos.

Para a condição saturada com H₂S seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, adicionando-se uma etapa de saturação com H₂S pelo período de 1h, ao final da qual foram iniciados os ensaios eletroquímicos.

Os ensaios eletroquímicos seguiram a seguinte sequência: inicialmente o OCP foi registrado durante 30 minutos, em seguida foram realizados os ensaios de EIS, sempre seguidos de um novo período de estabilização do OCP. Como foi estudado o comportamento quanto à resistência à corrosão em função do tempo de imersão, foram programados 24 experimentos consecutivos (tempo aproximado de 24h de imersão no eletrólito na ausência e na presença de H₂S). Ao finalizar a sequência de ensaios de EIS foram registradas as curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s). Para os ensaios de EIS foram utilizadas frequências de 10⁻² Hz a 10⁵ Hz com aquisição de 10 pontos por década logarítmica, com amplitude de perturbação de 10 mV.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um Potenciostato (µAUTOLAB type II) acoplado a um analisador de resposta de frequência (FRA2). Foi empregada uma célula tipo balão volumétrico com três eletrodos: referência de calomelano saturado (ECS), fio enrolado de platina (Pt) como contra eletrodo e os corpos de prova embutidos como eletrodo de trabalho.

Resultados e discussão

▪ **Análise das Inclusões**

Na Figura 1 são apresentadas imagens de MO da superfície dos dois aços após polimento. O exame foi realizado com aumento de 100X, segundo recomendações da norma ASTM E45-2013. Nos dois tubos foram encontradas inclusões de formato arredondado e uniformemente distribuídas na matriz.

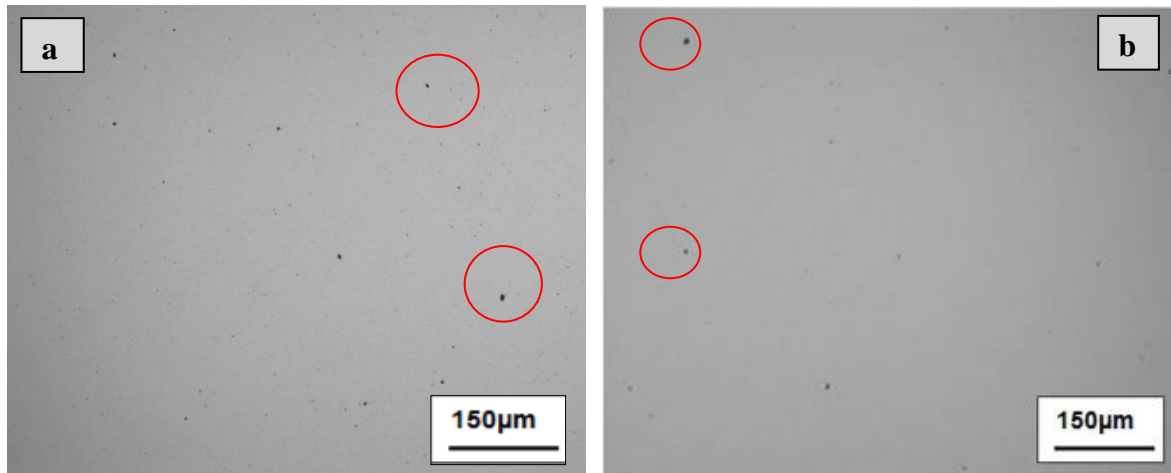


Figura 1. Microscopia óptica com distribuição das inclusões: (a) Aço X65A-comercial ; (b) Aço X65B-Experimental.

Na Figura 2 é apresentada imagem obtida em MEV da superfície do aço X65A-Comercial, juntamente com o resultado da análise por EDS de uma inclusão. Confirmou-se que as inclusões apresentam formato arredondado, verificando-se também que são compostas de Al, Ca, Ti e Mg.

O aço X65B-experimental (Figura 3) também apresenta inclusões arredondadas, com presença de Al, Ca, Mn e Ti. Os resultados desta etapa mostraram que não existe diferenciação na distribuição das inclusões entre os dois materiais, e que estas são ligeiramente maiores no aço X6A-comercial. Para os dois materiais, a composição e tamanho das inclusões permitiram identificá-las e classificá-las como *D-globular oxide-sulfides*. (ASTM E45- 2013)

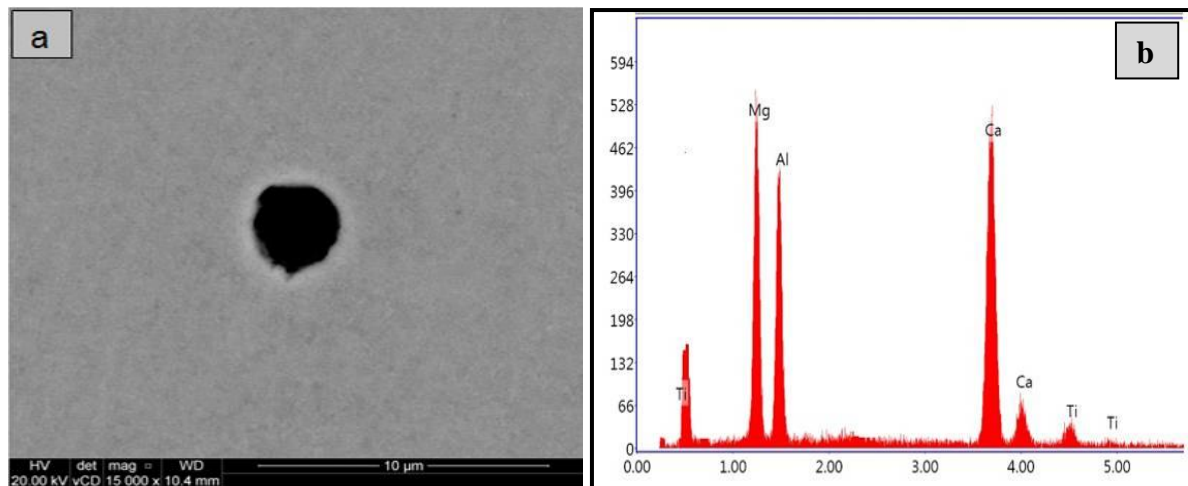


Figura 2. (a)Imagem de elétrons retroespalhados para o aço X65A-Comercial e (b) espectro EDS da inclusão de óxido de Ca, Al, Ti e Mg.

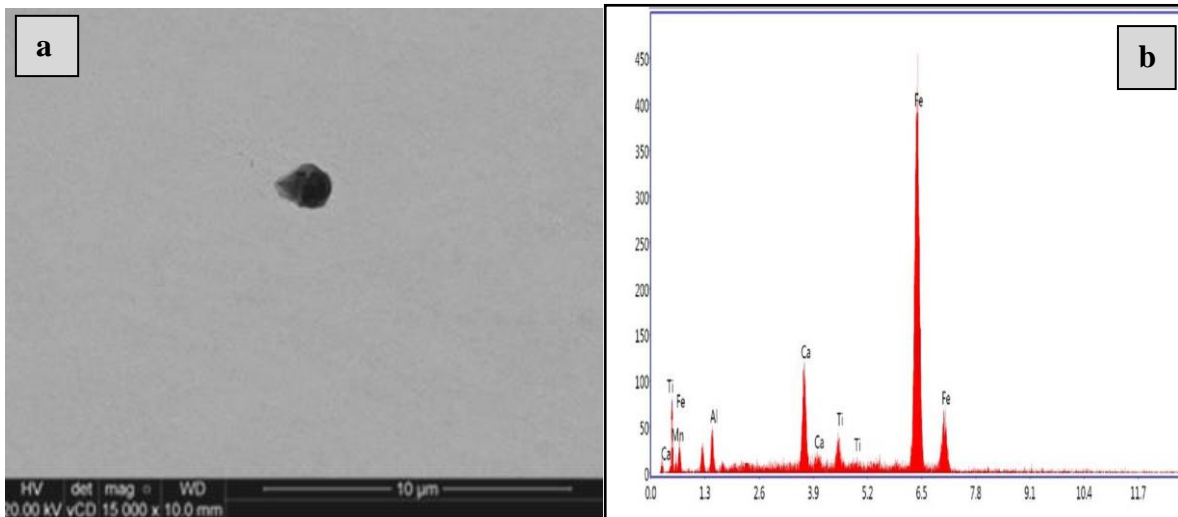


Figura 3. (a) Imagem de elétrons retroespalhados para o aço X65B-Experimental e (b) espectro EDS da inclusão de óxido de Ca, Al, Ti e Mn.

▪ Exames Microestruturais

Nas figuras 3(a) e 3(b) são apresentadas, respectivamente, as micrografias da seção transversal à direção da laminação para o aço X65A-Comercial e X65B-Experimental. Pode-se observar que os dois materiais apresentaram matriz ferrítica com microconstituintes M/A (martensita/austenita) dispersos nos contornos de grão, com a presença de ilhas de perlita dispersas na matriz do aço X65A- Comercial (Fig.3(a)).

A microestrutura também foi caracterizada na seção longitudinal à direção da laminação, sendo as micrografias apresentadas nas figuras 4(a) e (b) para o aço X65A-Comercial e para o aço X65B-Experimental, respectivamente. Nesta seção os dois materiais apresentaram microestruturas semelhantes e as ilhas de perlita foram reveladas para o aço X65B-Experimental. A presença de perlita deve ter sido gerada pela diferença na velocidade de resfriamento que é maior na superfície e mais lenta na região central.

O tamanho de grão do aço X65A-Comercial foi de $(6,5 \pm 0,3) \mu\text{m}$ e para o aço X65B-Experimental de $(6,8 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Estes valores foram determinados seguindo as recomendações da norma ASTM E112-13 (2014).

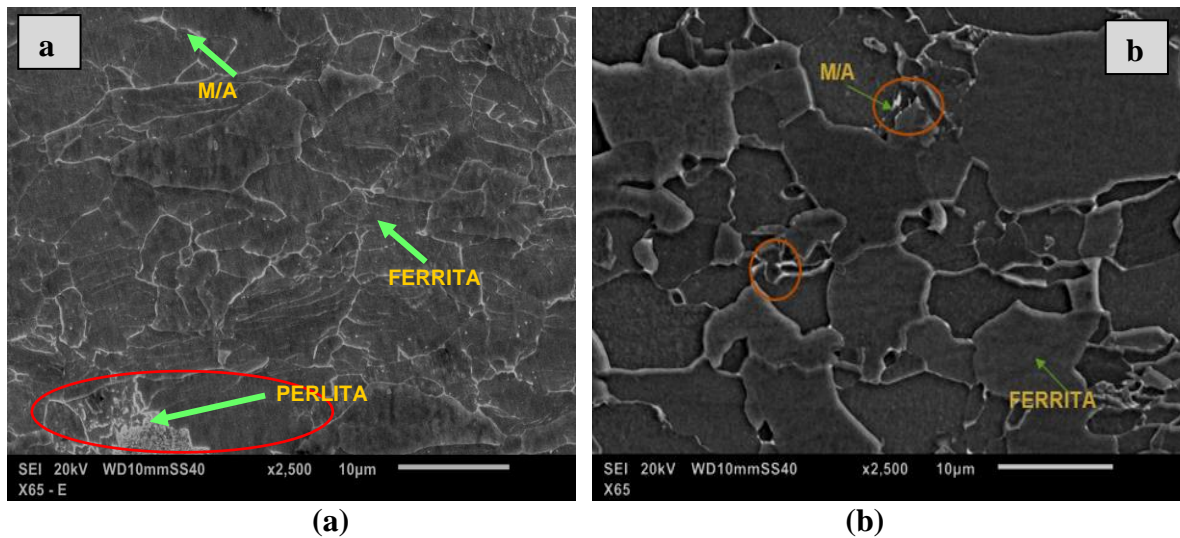


Figura 3. Micrografia da seção transversal (a) do aço X65A-Comercial; (b) do aço X65B-Experimental. Imagens de elétrons secundários. Ataque: Nital 2%.

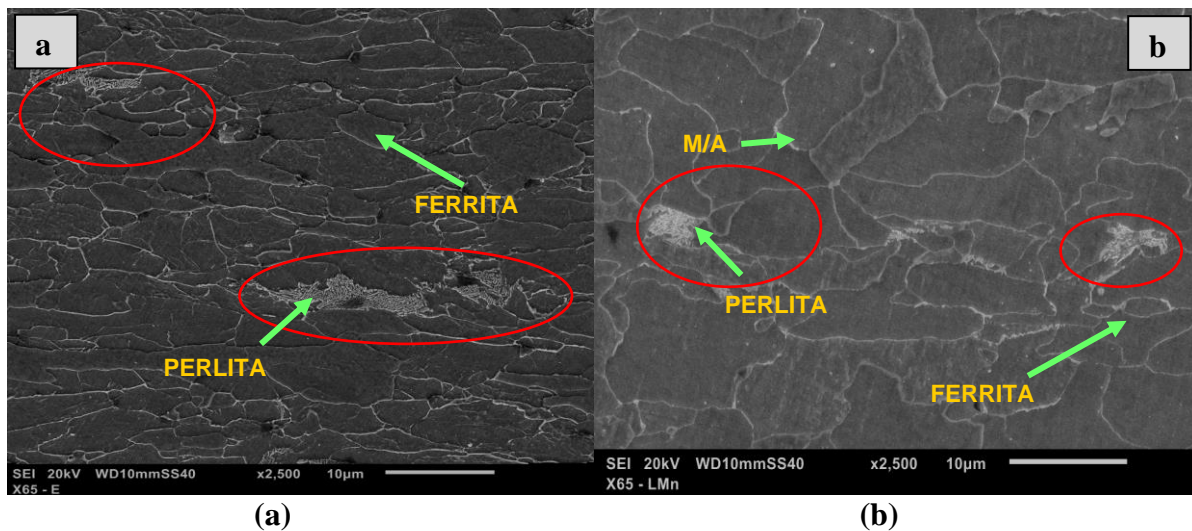


Figura 4. Micrografias da seção longitudinal à direção de laminação (a) do aço X65A-Comercial; (b) do aço X65B-Experimental. Imagens de elétrons secundários. Ataque: Nital 2%.

▪ Ensaio eletroquímico

A figura 5(a) apresenta a variação do OCP em função do tempo de imersão durante as 24h de duração do ensaio. Inicialmente, nota-se que nas duas condições estudadas, sem e com presença de H_2S , o OCP se estabiliza rapidamente e se mantém constante ao longo de todo o período. Neste gráfico pode-se observar também 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 aço X65A-Comercial é o que apresenta menor OCP. Para melhor visualização da diferença, os valores de OCP ao final das 24 h de imersão são apresentados em um gráfico de barras (Fig. 5(b)).

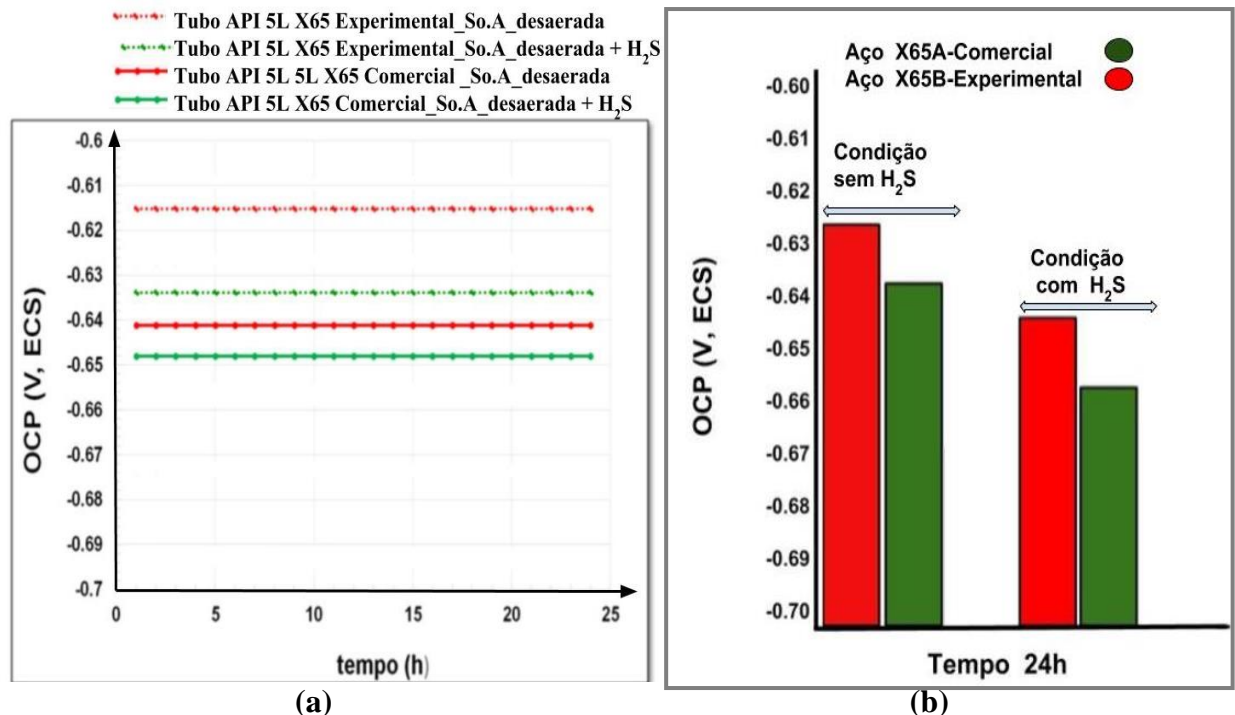


Figura 5. (a) Variação do OCP em função do tempo de imersão em solução A (NACE TM0284-11), (b) Gráfico de barras como o valor do OCP após 24 horas de imersão na condição desaerada sem e com saturação de H₂S.

Nas figuras 7 a 10 são apresentados os resultados dos ensaios de impedância com o tempo de imersão na solução A da norma NACE TM 0284-2011, máximo de 24h, para os dois aços estudados. Para melhor visualização foram escolhidos tempos representativos para as duas condições: sem (figuras 7 e 8) e com (figuras 9 e 10) saturação com H₂S. Em todos os ensaios os diagramas são compostos de apenas um arco capacitivo bastante deformado, cujos respectivos diagramas de ângulo de fases indicam a sobreposição de pelo menos duas constantes de tempo, que se tornam mais definidas à medida que aumenta o tempo de imersão. Este último aspecto é particularmente evidente para a solução sem H₂S nos ensaios realizados com mais de 12 horas de imersão. Pode-se observar também que os dois materiais apresentaram maiores impedâncias nos meios sem H₂S, indicando que a presença deste gás diminui a resistência à corrosão, assim como verificado nos trabalhos de GOU et al. (2014)⁽¹²⁾ e de GARCIA et al. (2011)⁽¹³⁾. Entretanto, para todas as condições estudadas, a componente real da impedância em baixas frequências, que representa os caminhos resistivos, foi inferior a 400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando baixa resistência à corrosão dos aços. Finalmente destaca-se que, de um modo geral, a impedância aumenta com o tempo de ensaio. No meio sem H₂S, figuras 7 e 8, os maiores valores de impedância são atingidos após 12h de imersão, com algumas oscilações para tempos mais longos, indicando o destacamento de produtos de corrosão com sua posterior recomposição. Já para o meio com H₂S, figuras 9 e 10, ocorre um aumento contínuo da impedância com o tempo, o que deve ser consequência da formação de uma camada de produtos de corrosão que dificulta o acesso dos reagentes até à superfície do eletrodo de trabalho.

A comparação entre os comportamentos de impedância dos dois materiais indica que a resistência à corrosão do aço X65B-Experimental (figuras 8 e 10) é ligeiramente superior àquela exibida pelo aço X65A-Comercial (figuras 7 e 9). Assim, no meio sem H₂S (figuras 7

e 8) o aço experimental (figura 8) apresenta comportamento mais estável, com maiores valores de impedância desde as primeiras horas de ensaio, quando comparado ao aço comercial (figura 7). Já no meio saturado com H_2S (figuras 9 e 10) os dois aços apresentam comportamentos similares, entretanto a impedância do aço X65B-Experimental (Figura 10) é ligeiramente superior.

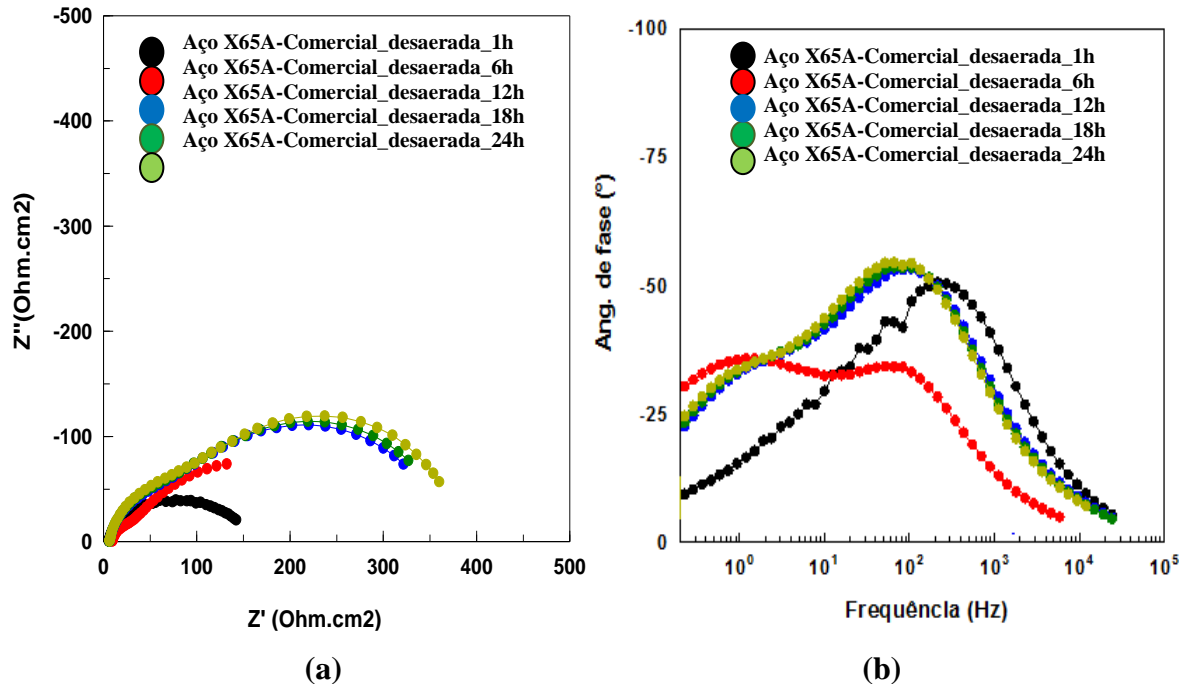


Figura 7 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) para o aço API X65A-Comercial na solução A (NACE TM0284-11) desaerada sem saturação com H_2S .

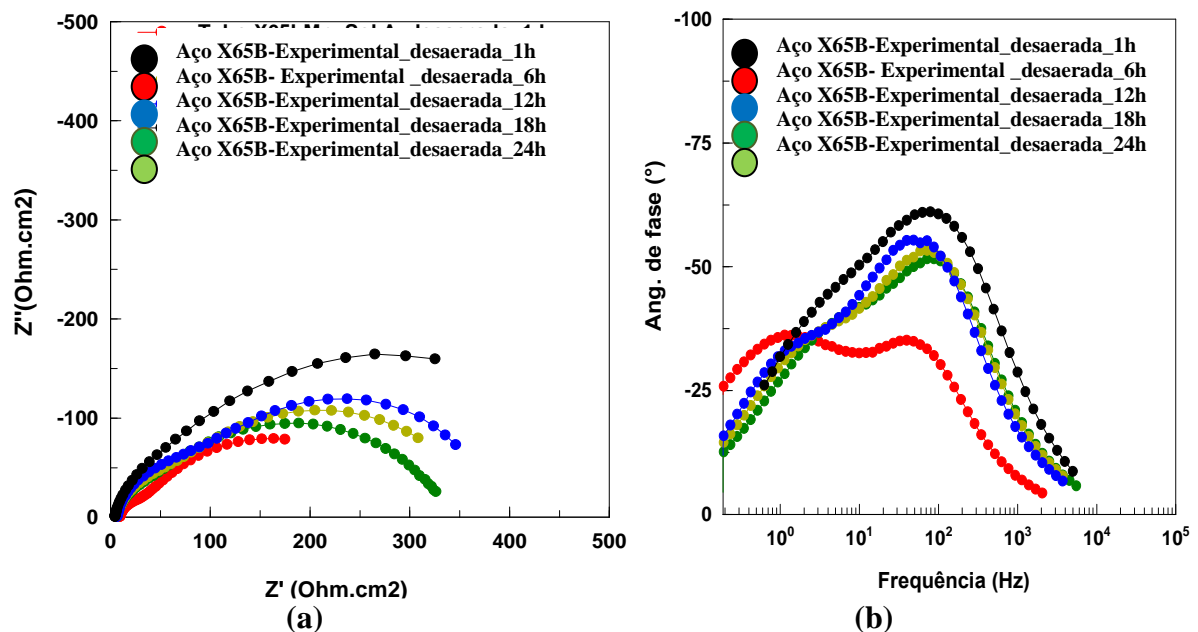


Figura 8 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) para o aço API X65B-Experimental na solução A (NACE TM0284-11) desaerada sem saturação com H_2S .

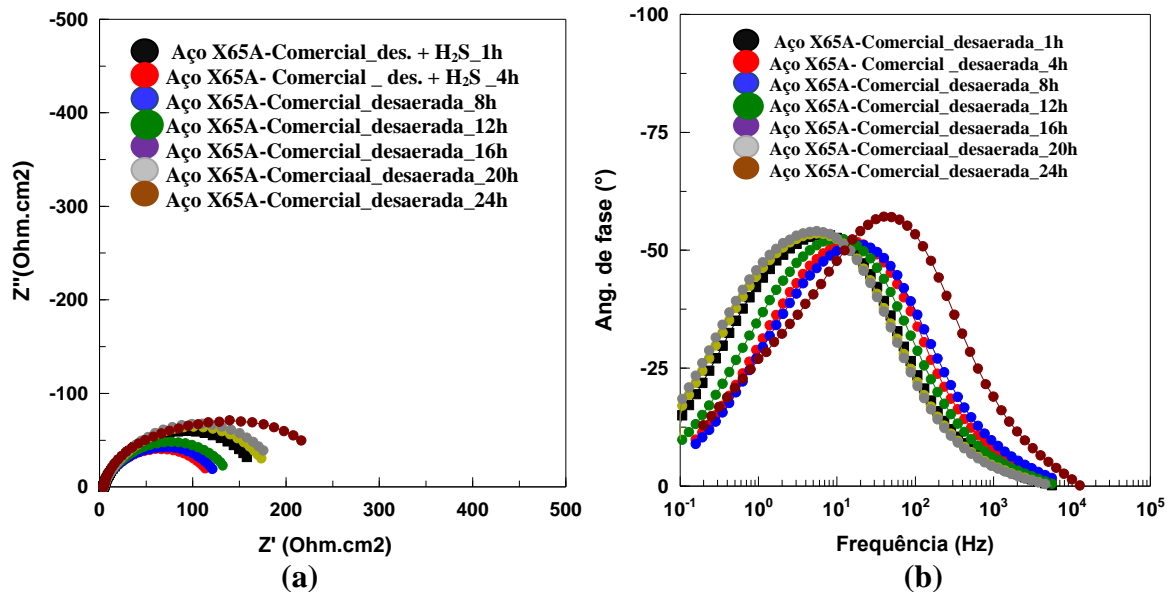


Figura 9 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) para o aço X65A-Comercial na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação com H₂S.

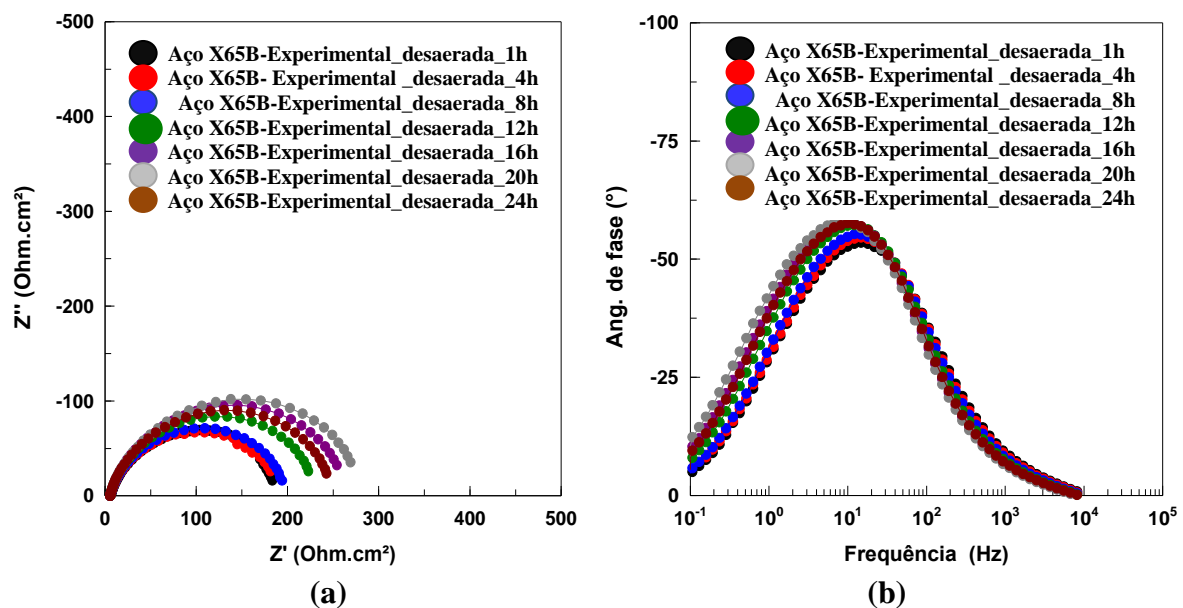


Figura 10 – Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) para o aço API X65B-Experimental na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação com H₂S.

Na Figura 11 são apresentadas as curvas de polarização para os dois aços X65. Para os dois meios: desaerado e sem saturação com H₂S (Fig.11(a)) e com saturação com H₂S (Fig.11(b)). Os trechos anódicos e catódicos apresentam controle por ativação. Em concordância com os resultados de EIS anteriormente apresentados, nos dois meios, o aço X565A-Comercial apresenta curvas anódicas e catódicas ligeiramente mais despolarizadas e com maiores densidades de corrente de corrosão quando comparado com o aço X65B-Experimental. Por sua vez a saturação com H₂S provocou maior despolarização da reação anódica, indicando maior cinética de reação para os dois aços quando comparado ao meio sem H₂S.

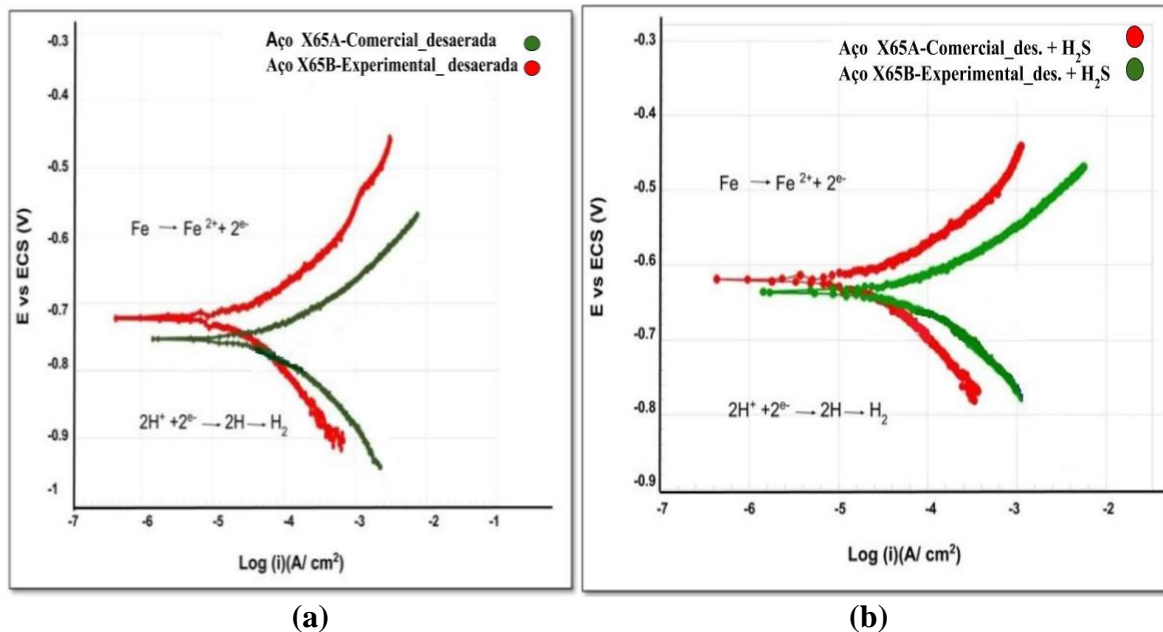


Figura 11 – Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços API X65A-Comercial e API X65B-Experimental na solução A (NACE TM0284-2011) (a) condição desaerada e sem H₂S; (b) condição desaerada e saturada com H₂S. Tempo de imersão de 24h.

Conforme já mencionado anteriormente, a microestrutura e a composição química são fatores de grande importância na suscetibilidade à corrosão dos aços ARBL em meio sour. Como evidenciado na etapa de caracterização microestrutural, os dois aços estudados apresentam características semelhantes. Portanto, aspectos associados à microestrutura devem ter pouca influência na resistência à corrosão dos materiais. A principal diferença na composição química entre os dois aços são seus diferentes teores de Mn e Nb: o aço API X65A-Comercial possui alto teor de Mn e baixo Nb, enquanto o aço API X65B-Experimental possui baixo teor de Mn e alto Nb. O Mn é adicionado durante a elaboração dos aços ARBL para aumentar a resistência mecânica, este elemento permanece em solução sólida e, por isso, pode afetar a resistência à corrosão. Neste momento, é interessante fixar atenção sobre teor de Mn dos aços estudados: 1,37% para o tubo X65A-Comercial e 0,39 % para o tubo X65B-Experimental. A literatura⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ ressalta a importância do teor de Mn nas propriedades mecânicas, sendo que se pode esperar também 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 próprio Fe, podendo acelerar a dissolução da matriz. Além disso, o Mn tem maior afinidade com o S do que o Fe [$\Delta G^\circ(\text{MnS}) = -28,85 \text{ J/mol}$ e $\Delta G^\circ(\text{FeS}) = -12,99 \text{ J/mol}$]. Neste contexto pode-se, supor que o maior teor de Mn no aço X65A-Comercial, acelere a dissociação do H₂S, aumentando a disponibilidade de H⁺ no meio sour e contribuindo para a maior corrosão do aço ARBL. Estes dois aspectos foram evidenciados no presente estudo, caracterizados pela maior corrosão do aço API X65A-Comercial na solução A da NACE TM 0284-2011 desaerada tanto na ausência como na presença de H₂S.

Conclusões

- Os resultados dos ensaios de EIS e de polarização indicaram que o aço X65B-Experimental é ligeiramente mais resistente à corrosão do que o aço X65A-Comercial.
- Os resultados dos ensaios EIS mostraram que a presença de H₂S prejudica a resistência à corrosão dos dois materiais.
- O comportamento do aço X65B-Experimental indica que este aço pode ser utilizado para aplicação *Sour Service*.

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 e à Universidade de São Paulo.

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.; ASAHI, 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) HULKA, K. Sour Gas Resistant Steel. Niobium Information 18/01, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 8 p, 2001.
- (4) HASHEMI, S. Strength–hardness statistical correlation in API X65 steel. Materials Science and Engineering A, 2011. 1648-1655.
- (5) HILLENBRAND, H. G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM, 1.,2001.
- (6) S. ARZOLA Æ 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.
- (7) J. CWICK. Prevention methods against hydrogen degradation of steel.Jornal of achievements in materials and Manufacturing Engineering. (2010) 43: 214-221.
- (8) CABRINI M., LORENZI S., MARCAS SOLI P., PASTORE T., Hydrogen embrittlement behaviour of HSLA linepipe steels under cathodic Protection, 2011.
- (9) ASTM E45-11. Standard test methods for determining the inclusion content of steel. ASTM Internacional. 2011.
- (10) ASTM INTERNATIONAL E112–13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, 2014.

(11) NACE Standard TM0284-2011. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE INTERNATIONAL, 2011.

(12) YU-BING GUO, CHONG LI, YONG-CHANG LIU, LI-MING YU, ZONG-QING MA, CHEN-XI LIU, HUI-JUN LI, Effect of microstructure variation on the corrosion behavior of high-strength low-alloy steel in 3.5wt% NaCl solution, State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation and Safety, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China, 2014.

(13) GARCIA ,L.A.C.J. JOIA C.J.B.M. , CARDOSO ,E.M. O.R. MATTOS, Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2001.

(14) BRUNO NAGLE ARMENDRO. Tubo API 5L X80: Desempenho quanto à corrosão na presença de sulfeto. São Paulo. 2013.

(15) MARIO F. GONZALEZ RAMIREZ. Estudo da transformação durante o resfriamento contínuo e a microestrutura do aço X80. São Paulo, 2008.