



ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS ARBL

Mathews Lima dos Santos ¹
Arthur Filgueira de Almeida ²
Joyce Ingrid Venceslau de Souto ³
Renato Alexandre Costa de Santana ⁴

RESUMO

Os aços ARBL estão entre os mais utilizados no setor de petróleo e gás, pois, devido à adição de elementos de liga e à microestrutura resultante do processo termomecânico de fabricação aos quais os mesmos são submetidos, estes materiais são capazes de apresentar excelentes propriedades mecânicas indispensáveis para transportes em longas distâncias em ambientes agressivos. No entanto, a exigência por requerimentos de segurança é crescente, uma vez que falhas ainda recorrentes são capazes de acarretar em inestimáveis prejuízos ambientais, humanos e financeiros. Nesse contexto, ensaios eletroquímicos permitem avaliar o comportamento do aço submetido às condições de polarização anódica e catódica, em determinadas soluções e temperaturas, bem como fornecer instrumentos necessários para o entendimento dos diferentes mecanismos de degradação dos materiais utilizados no setor de petróleo e gás. Destarte, o presente trabalho objetiva avaliar a resistência à corrosão de chapas de aço API 5L X80 fabricadas com diferentes espessuras e correlacionar tais comportamentos com as diferentes composições químicas e microestruturas observadas. Para tal, foram realizados ensaios de composição química, metalográficos, de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados permitiram concluir que, apesar de a microestrutura ser mais refinada na chapa de menor espessura, diferenças de composição química, em especial nos percentuais de cobre e molibidênio conferiram à chapa de maior espessura um comportamento mais nobre.

Palavras-chave: ARBL, API 5L X80, Corrosão, Composição Química, Microestrutura.

INTRODUÇÃO

O setor de petróleo e gás ainda hoje apresenta-se como uma das principais fontes energéticas do planeta. A alta demanda – aliada à composição química dos insumos transportados, à agressividade do meio e às severas condições de trabalho – requer dutos fabricados em materiais com bom desempenho em situações agressivas no tangente a temperatura, pressão, corrosão, acidez e atrito [1].

¹ Mestrando do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, mathewslimads@gmail.com;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, arthur.filgueira@eq.ufcg.edu.br;

³ Graduanda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, joyceingrid.cg@gmail.com;

⁴ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, renatoacs@ufcg.edu.br.



Apesar dos investimentos em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, verifica-se, ao redor do mundo, a ocorrência de falhas catastróficas, em componentes de equipamentos da indústria petroquímica, associadas à microestrutura dos materiais empregados neste setor, ocasionando acidentes de consequências severas [2], culminando em perdas irreparáveis para os seres humanos e para o ambiente, além de acarretar em exacerbados gastos na substituição ou reparos dos mesmos.

Nesse cenário, aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), devido à sua composição química e microestrutura resultante de tratamentos termomecânicos, apresentam propriedades superiores, e são capazes de conciliar alta resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade [3]. No entanto, apesar do grande interesse em desenvolver materiais com limites de escoamento cada vez maiores – proporcionando tubos com menores espessuras e consequente maior economia financeira –, a aplicação em meio corrosivo constitui-se um grande desafio, uma vez que a ação sinérgica entre fatores ambientais e condições operacionais mostram-se mais severas em aços de maiores grades [4].

Prevenir a degradação do material por ação do ambiente, em especial em meio aquoso – corrosão eletroquímica – permite desenvolver nos aços ARBL maior resistência às trincas induzidas pelo hidrogênio em meio “sour” [5]. Neste contexto, diferentes microestruturas e composições químicas de materiais metálicos acarretam em diferentes respostas aos processos corrosivos e, conseqüentemente, o estudo da influência de tais fatores é capaz de prevenir falhas, bem como mitigar prejuízos financeiros promovidos pela aceleração das taxas de corrosão [6]. Assim, ensaios de polarização potenciodinâmica são capazes de avaliar o comportamento do aço submetido às condições de polarização anódica e catódica, em determinadas soluções e temperaturas, bem como fornecer instrumentos necessários para o entendimento dos diferentes mecanismos de degradação dos materiais utilizados no setor de petróleo e gás.

Desta forma, o presente trabalho objetiva avaliar a resistência à corrosão de chapas de aço API 5L X80 fabricadas com diferentes espessuras e correlacionar tais comportamentos com as diferentes composições químicas e microestruturas observadas.

METODOLOGIA

Os materiais utilizados para a realização da presente pesquisa foram chapas de aço fabricadas nacionalmente e especificadas como API 5L X80, com espessuras de 20,0 e 38,1



mm. De acordo com a empresa doadora, as rotas de fabricação das mesmas diferem entre si. As chapas serão denominadas pelas siglas “C1” e “C2”, sendo a primeira aquela de menor espessura e C2 a de maior espessura, conforme especificado na Tabela 01.

Codificação	Espessura da chapa
C1	20,0 mm
C2	38,1 mm

Tabela 01 – Especificações dos materiais utilizados. Fonte: autoria própria

Ensaio de composição química foram realizados por meio de Espectrometria de Emissão Óptica, segundo norma ASTM E415 (2017). A Tabela 02 apresenta os valores obtidos dos percentuais em massa dos elementos químicos.

Percentuais dos principais elementos químicos presentes

C1	C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ti
	0,061	0,288	1,790	0,018	0,003	0,037	0,022	0,012
	W	Al	B	Ca	Cu	Cr	Mo	Ni
	0,020	0,020	0,001	0,002	0,012	0,154	<0,002	0,032
C2	C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ti
	0,053	0,252	1,670	0,016	0,003	0,006	0,019	0,007
	W	Al	B	Ca	Cu	Cr	Mo	Ni
	<0,010	0,025	-	0,002	0,292	0,036	0,113	0,386

Tabela 02 – Composição química de C1 e C2. Fonte: Autoria Própria

Uma vez conhecida a composição química dos materiais estudados, foram preparadas amostras para ensaios metalográficos de microscopia ótica. Após o corte, as chapas foram inicialmente submetidas a lixamento, partindo de lixas d’água com maior granulação até chegar em lixas de menor granulação, na seguinte sequência: 80, 150, 240, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200 *mesh*. Entre cada etapa de lixamento, as amostras eram giradas em 90° e trabalhadas até que não fosse mais possível visualizar as marcas do lixamento anterior. Após o lixamento, as amostras foram polidas na politriz Arotec Aropol com alumina N° 4 (granulometria média de 1 micron), N° 3 (0,03 µm) e N° 2 (0,005 µm); e atacadas com reagente Nital 3%. Na análise micrográfica utilizou-se o microscópio ótico (MO) Olympus BX51, que permite ampliações de até 1000 vezes interligado a um computador contendo o programa analysis start.



Os ensaios de polarização potenciodinâmica linear foram realizados concomitantemente com o ensaio de impedância eletroquímica, e foram conduzidos segundo a norma ASTM G3-89 (2010). As amostras estudadas foram cortadas manualmente e possuíam dimensões aproximadas de 20 x 20 x 3 mm, no que se refere a largura, altura e espessura, respectivamente. A área de exposição da amostra foi igual a aproximadamente 0,2827 cm². Utilizou-se, como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado, e um de platina como contra eletrodo. A solução utilizada foi cloreto de sódio (NaCl) 3,5% (m/v) e, antes do início do ensaio, foi feita uma purga com gás nitrogênio. O procedimento experimental consistiu em medir o potencial de corrosão em circuito aberto (OCP) durante 3600 segundos, iniciar o ensaio 0,3 V à esquerda do OCP e encerrar o mesmo em 1 V. A velocidade de varredura utilizada foi 1 mV/s.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados numa faixa de varredura de 10 mHz a 100 kHz, com taxa de aquisição de 10 pontos por década. Os resultados serão apresentados por meio dos gráficos de Nyquist. Os experimentos ocorreram dentro de uma gaiola de Faraday, para que a blindagem eletrostática por ela oferecida pudesse minimizar interferências externas ao ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de composição química – vide Tabela 01 – permitiram constatar diferenças nos percentuais de elementos de ambas as chapas. Os distintos teores de carbono molibidênio, cromo, cobre e níquel são especialmente relevantes para o presente estudo. Pela análise da tabela supracitada, infere-se que o percentual de carbono da C1 é cerca de 15% maior quando comparado com a C2 e o teor de cromo é mais de quatro vezes maior naquela em relação a essa. Por outro lado, C2 apresenta percentuais de molibdênio, cobre e níquel superiores em valores maiores que uma ordem de magnitude.

A Figura 01 apresenta imagem obtida por microscopia ótica das chapas estudadas. A Figura 01 a) apresenta uma micrografia de C1, enquanto b) apresenta a microestrutura apresentada por C2.

Apesar de ambas as chapas serem especificadas como sendo API 5L X80, a Figura 01 revela diferenças microestruturais entre as chapas. Tais diferenças são proporcionadas por, além da composição, diferentes condições de resfriamento e tratamentos mecânicos. Nesse contexto, Cizek et al. [8] estudaram chapas de aço X80 submetidas a diferentes taxas de resfriamento e, comparando-se os resultados obtidos pelos mesmos com os do presente trabalho, é possível



constatar que C2 foi submetido a taxas mais lentas de resfriamento, com maior crescimento de grãos de ferrita poligonal ou equiaxial (seta amarela) com grande rejeição de carbono e formação de bainita (seta verde escuro) – associada a pequenas frações de perlita degenerada. C1 é formada principalmente por, segundo a nomenclatura de Krauss & Thompson [9], ferrita poligonal (seta amarela), ferrita bainítica (seta verde claro) e ferrita acicular (seta vermelha).

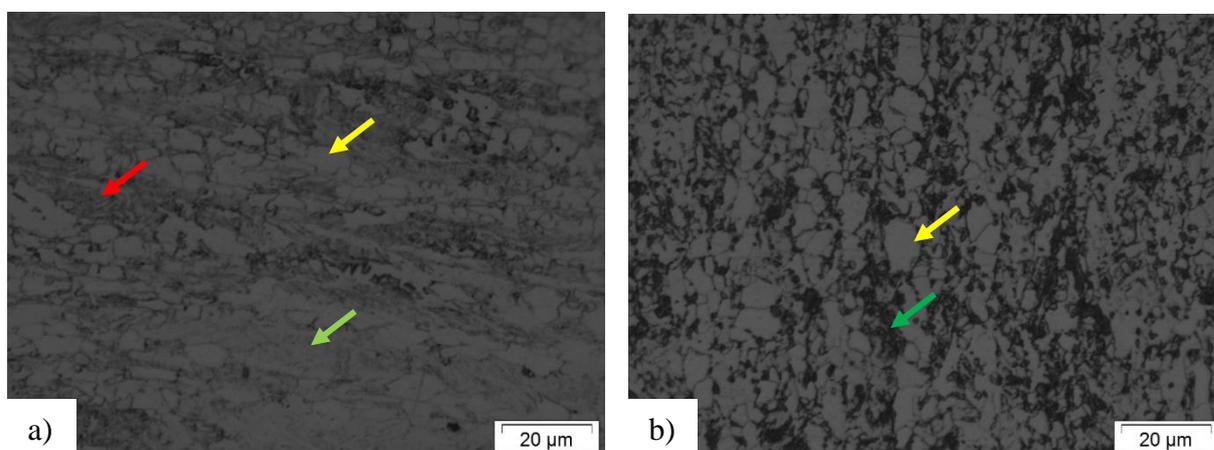


Figura 01 – Microestruturas visualizadas por microscopia ótica. a) C1; b) C2. Aumento 1000x. Reagente Nital 3%.

Fonte: Autoria Própria

A Figura 02 a) exibe as curvas de determinação do OCP, o qual se mostrou-se praticamente o mesmo em ambos os materiais, sendo este valor em torno de $-0,60$ V. A Figura 02 b), por sua vez, apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para C1 e C2 obtidas em temperatura ambiente. No gráfico, o potencial é aquele estabelecido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

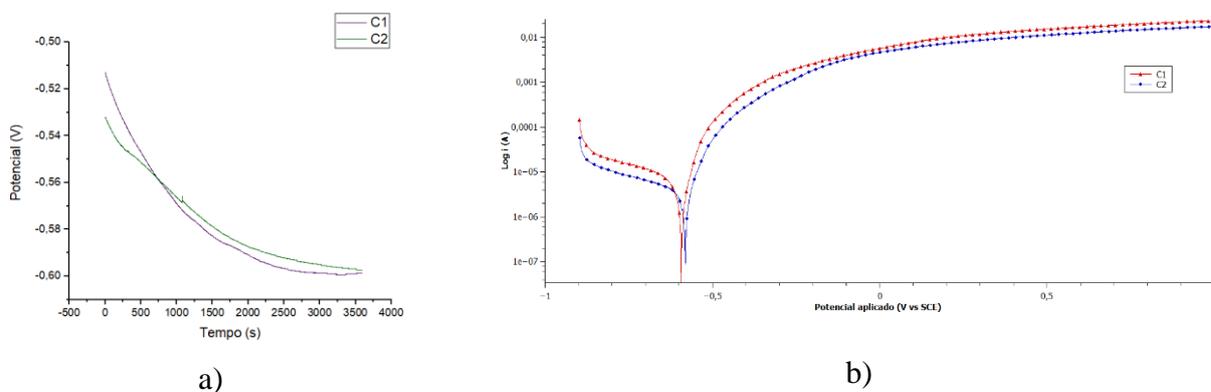


Figura 02 – a) Curvas de potencial de circuito aberto; b) Curvas de polarização potenciodinâmica. Fonte: Autoria

Própria



A partir da Figura 02 b), por meio da extrapolação das retas de Tafel, obteve-se o potencial (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}), bem como a resistência à polarização (R_p). Os resultados obtidos mostram que ambos os materiais apresentam baixa resistência à corrosão em solução de cloreto de sódio (NaCl).

Além disso, no estudo dos aços utilizados no setor de petróleo e gás, é de grande interesse conhecer aspectos relativos ao comportamento dos materiais em ambientes “sour”, uma vez que estes materiais são aplicados em meios contendo hidrogênio e são suscetíveis aos efeitos deletérios deste quando da sua presença na rede cristalina do material. Nesse contexto, são importantes resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, a densidade de corrente e o potencial para o início da geração de hidrogênio. Este ponto corresponde ao segundo ponto de inflexão da curva catódica e pode ser de grande importância em possíveis estudos de permeação eletroquímica nestes materiais, haja vista que valores de correntes menores que o correspondente ao referido ponto mostra-se ineficiente para a geração de hidrogênio, enquanto que valores muito maiores provocam intenso borbulhamento, situação também não aconselhada.

Dessarte, o início da geração de hidrogênio também foi praticamente idêntico em ambas as curvas. O valor referente do potencial está em torno de -0,82V e a densidade de corrente é de aproximadamente 3,71 mA/cm² para a chapa de menor espessura e cerca de 3,63 mA/cm² para a chapa de maior espessura. Os valores encontrados estão expostos de forma sucinta na Tabela 03.

OCP	Potencial para geração de hidrogênio	Densidade de corrente para geração de hidrogênio	E_{corr} calculado (V)	i_{corr} (A)	R_p (Ω)	
C1	- 0,60 V	- 0,82 V	3,71 mA/cm ²	-0,64555	9,614x 10 ⁻⁶	4669,5
C2	- 0,59 V	- 0,82 V	3,63 mA/cm ²	-0,58056	4,147x 10 ⁻⁶	8211,8

Tabela 03 – Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: Autoria Própria

O valor de R_p apresentou-se cerca de 75,9% maior no metal base da C2 em relação ao MB da C1, enquanto que i_{corr} foi superior cerca de 2,3 vezes. A partir dos experimentos de impedância eletroquímica, apresentados através dos diagramas de Nyquist, foi possível visualizar a formação de arcos capacitivos deformados. A partir dos mesmos, infere-se que C2 apresenta maiores valores de impedância, conforme Figura 03. O perfil das curvas indica um



comportamento menos nobre para C1, caracterizado por maiores densidades de corrente de corrosão [10].

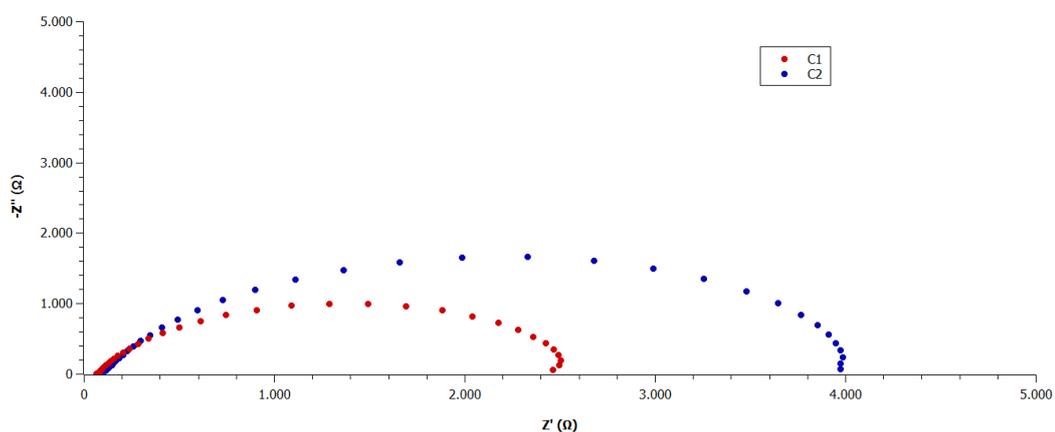


Figura 03 – Diagramas de Nyquist para as chapas 1 e 2. Fonte: Autoria Própria

A caracterização microestrutural dos aços permitiu inferir que percentuais de perlita degenerada associada com porções bainíticas em C2. No que concerne ao papel da microestrutura no comportamento dos materiais em ensaios eletroquímicos, Quispe-Avilés et al. [5] compararam a resistência à corrosão de aços API 5L X80 e X65 e verificaram que um maior percentual de perlita no aço X65 provocou queda de resistência à corrosão desse em relação àquele.

Neste contexto, o papel da perlita no comportamento dos aços em meio corrosivo foi estudado por Zhang et al. [11]. Os autores mostraram, por meio de ensaios de corrosão localizada, que grãos de perlita são locais de preferencial dissolução, haja vista a possibilidade formação de um par galvânico, na estrutura lamelar da perlita, entre as porções de ferrita e cementita – as quais atuam como cátodo e ânodo, respectivamente – também conduzindo à menor resistência à corrosão.

Dessa forma, a partir de tais estudos, relevantes considerações podem ser feitas acerca dos resultados obtidos no presente trabalho: ainda que a formação de perlita seja favorecida no resfriamento mais lento experienciado por C2, devido ao baixo percentual de carbono esta forma-se em pequenas quantidades e não apresenta-se em sua forma lamelar (mas sim em forma degenerada). Nesse sentido, é plausível concluir que, ainda que a perlita promova menor resistência à corrosão, essa em sua forma degenerada – em especial por não apresentar a estrutura lamelar abordada por Zhang et al. [11] – possui papel secundário no comportamento destes aços quando submetidos aos ensaios de polarização potenciodinâmica.



Adicionalmente, os diferentes percentuais de elementos de liga parecem ter papel determinante no comportamento dos materiais. Enquanto os percentuais de Mo, Cu e Ni são significativamente maiores em C2, o Cr mostra-se em maiores percentuais na chapa 1. Concentrações de tais elementos químicos podem atuar de maneira relevante na promoção de resistência à corrosão (ASM HANDBOOK, 1990).

Concentrações de cromo e molibidênio são capazes de aumentar a resistência à corrosão em aços ARBL; no entanto, no que diz respeito ao níquel, percentuais mais elevados seriam necessários para que estes tivessem efeito mais relevante em aços de baixo carbono [12]. No que concerne ao papel do cobre, frações volumétricas de até 0,35%, devido à formação de camada superficial protetora, são capazes de prevenir quanto à degradação do material, atuando positivamente na prevenção de corrosão [13]. Portanto, os resultados obtidos permite deduzir que o significativo incremento do percentual de elementos de liga, em especial de cobre e molibidênio em C2 possibilitou um comportamento mais nobre para a chapa de maior espessura.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, técnicas eletroquímicas foram usadas para correlacionar a resistência à corrosão às diferentes microestruturas e composições químicas de diferentes chapas de aço API 5L X80 fabricadas nacionalmente. Os resultados obtidos permitiram verificar que ainda que a chapa de maior espessura apresente menor percentual de cromo e menor refino de grão, percentuais expressivamente maiores de elementos químicos como cobre e molibidênio foram cruciais para que a C2 apresentasse maior resistência à polarização. Vale ressaltar ainda que a resistência à corrosão apresentada em solução de cloreto de sódio é consideravelmente baixa para ambos os casos.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Liu *et al.*, “Effect of quenching and tempering process on sulfide stress cracking susceptibility in API-5CT-C110 casing steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 688, pp. 378–387, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.067>.
- [2] W. Y. Zheng, “Stress corrosion cracking of oil and gas pipelines in near neutral pH environment: review of recent research,” *Energy Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 220–226, Dec. 2008, doi: 10.1179/174892309X12555944292234.
- [3] A. Bastola, J. Wang, H. Shitamoto, A. Mirzaee-Sisan, M. Hamada, and N. Hisamune, “Investigation on the strain capacity of girth welds of X80 seamless pipes with defects,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 180, pp. 348–365, 2017, doi:



- <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.06.010>.
- [4] D. Hardie, E. A. Charles, and A. H. Lopez, “Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 12, pp. 4378–4385, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.011>.
 - [5] J. M. Quispe-Avilés, D. Hincapie-Ladino, N. A. Falleiros, and H. G. de Melo, “A Comparative Investigation of the Corrosion Resistance and HIC Suceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 Steels ,” *Materials Research* , vol. 22. scielo , 2019.
 - [6] X. Y. Peng and Y. F. Cheng, “A comparison of hydrogen permeation and the resulting corrosion enhancement of X65 and X80 pipeline steels,” *Can. Metall. Q.*, vol. 53, no. 1, pp. 107–111, Jan. 2014, doi: 10.1179/1879139513Y.0000000109.
 - [7] ASTM E415-17, “Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry,” pp. 1–11, 2017, doi: 10.1520/E0415-15.2.
 - [8] P. Cizek, B. Wynne, P. Hodgson, and B. Muddle, “Effect of simulated thermomechanical processing on the transformation characteristics and microstructure of an X80 pipeline steel,” in *SHSS 2005: Proceedings of the International Conference on Super-High Strength Steels*, 2005.
 - [9] G. Krauss and S. W. Thompson, “Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels,” *ISIJ Int.*, vol. 35, no. 8, pp. 937–945, 1995, doi: 10.2355/isijinternational.35.937.
 - [10] M. M. G. NÚÑEZ, “Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e API 5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises superficiais e eletroquímicas,” *Diss. M.Sc. apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Mater. e Metal. da PUC-Rio.*, 2006.
 - [11] F. Zhang, J. Pan, and C. Lin, “Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 2130–2138, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.044>.
 - [12] ASM Handbook, “Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,” *ASM Int.*, p. 1063, 1990.
 - [13] A. F. Ballesteros, J. A. C. Ponciano, and I. de S. Bott, “Susceptibilidade de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API 5L X80 à Corrosão Sob Tensão e à Fragilização por Hidrogênio.,” *Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração*, vol. 6, no. 3, 2010.