



Estudo da susceptibilidade à corrosão das ligas API 5L X60 e API5LX80 quando submetidas à fragilização por hidrogênio.

Vanine C. Patriota Vitorino¹ Eudésio O. Villar²

RESUMO

A susceptibilidade de fragilização por hidrogênio em metais e ligas torna-se comum em ambientes onde o mesmo encontra-se presente proveniente de proteções catódicas, processos corrosivos ou na forma de gás. Sua interação com a rede cristalina do aço forma microtrincas que contribuem para aumentar a taxa de corrosão, facilitando assim uma maior penetração de cloretos, água ou compostos ácidos. A fragilização do metal ou liga pode também ocorrer a partir da combinação dos efeitos agressivos de tensões cíclicas, que ocorrem, por exemplo, em ambiente marinho sob a ação mecânica do movimento das ondas. Diversos estudos têm sido realizados ao longo do tempo no sentido de melhor compreender este mecanismo. No presente trabalho é estudado a influência da concentração sub-superficial do hidrogênio sobre alguns parâmetros de corrosão como resistência de polarização (RP) e taxa de corrosão anual (CR). Para determinar o tempo necessário de hidrogenação, foi implementado um programa computacional baseado na segunda Lei de Fick, obtendo-se assim o tempo necessário para uma determinada concentração de hidrogênio. O hidrogênio foi gerado a partir de uma solução de NaOH 0,1M utilizando um potencial de 1.300V. Os ensaios de corrosão por polarização linear, foram realizados utilizando-se uma solução de H₂SO₄ 0,1M para as ligas API 5L X60 e X80. Os experimentos mostraram que a liga API 5L X60 possui uma maior susceptibilidade a corrosão comparada a liga X80. Esta última mostra-se mais resistente, provavelmente devido ao efeito sinérgico dos seus componentes como boro, nitrogênio e alumínio.

Palavra – chave: Fragilização por hidrogênio, Ligas metálicas API 5L X60 e X80.

Study of susceptibility to corrosion of alloys API 5L X60 and API5LX80 when subjected to embrittlement by hydrogen.

ABSTRACT

The susceptibility to embrittlement by hydrogen in metals and alloys it is common in environments where it is present from cathodic protection, corrosion processes or as gas. His interaction with the crystalline matrix of steel contribute to increase the rate of corrosion, thus facilitating greater penetration of chlorides, water or acid compounds. The weakening of the metal or alloy can also occur from a combination of aggressive effects of cyclic stress, which occur, for example, in the marine environment under the mechanical action of the movement of waves. Several studies have been conducted over time to better understand this mechanism. In this paper we studied the influence of the sub-superficial hydrogen concentration to some parameters such as polarization resistance to corrosion (RP) and annual corrosion rate (CR). To determine the time required for hydrogenation, a computer program was implemented based on the second Fick law, resulting in a time required to obtained a certain concentration of hydrogen. The hydrogen was generated from a solution of 0.1 M NaOH using a potential of 1.300V. Tests of corrosion by linear polarization, were performed using a 0.1 M solution of H₂SO₄ for the alloys API 5L X60 and X80. The experiments showed that the alloy API 5L X60 has a higher susceptibility to corrosion compared to alloy X80. The latter seems to be more resistant, probably due to the synergistic effect of its components such as boron, nitrogen and aluminum.

Keywords: Embrittlement by hydrogen, metal alloys API 5L X60 and X80

¹Bolsista PIBIC, aluna do Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB. E-mail: vaninny.celeste@gmail.com

²Engenheiro Químico, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB. E-mail: villar@deq.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

O efeito deletério do hidrogênio em aços e ligas em geral, tem sido estudado há mais de quatro décadas afetando principalmente suas propriedades, em especial aquelas relacionadas à resistência mecânica. Por exemplo, em uma atmosfera rica em hidrogênio, esta facilita o contato e a adsorção deste gás com o aço, induzindo efeitos intrinsecamente fragilizantes, uma vez que o hidrogênio possui uma interação com a rede cristalina do aço formando microtrincas que contribuem para aumentar a taxa de corrosão, facilitando assim uma maior penetração de cloretos, água ou compostos ácidos, aumentando assim, sua susceptibilidade à propagação de trincas e a fragilização mecânica destes materiais. Nas ligas metálicas, um outro problema surge a partir da combinação dos efeitos de ambientes agressivos e tensões cíclicas, que ocorrem, por exemplo, em ambientes marinhos sob ação das ondas, e é conhecido como corrosão sob fadiga. Neste caso a taxa de crescimento de uma trinca sob corrosão e sob fadiga é controlada pela taxa de dissolução ou corrosão do metal na ponta da trinca e pela fragilização por hidrogênio.

Por outro lado, a fenomenologia da dissolução do hidrogênio gasoso nos metais compreende quatro etapas: adsorção física (ou fisissorção), adsorção (ou quimissorção), penetração através das interfaces e difusão para o interior do material. Em geral, estas reações levam à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que em geral aumenta o calor de adsorção química para algumas centenas de kJ/mol. A reação de penetração do hidrogênio através de uma superfície envolve a superação de uma barreira de potencial, resultando na passagem de um átomo do gás em estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita. Estes átomos, após atravessarem a superfície, ocupam interstícios com valores de potencial, que por hipótese, são iguais aos dos poços de potencial envolvidos na difusão dentro da matriz metálica (Vianna, 2005. T. Berthier¹,2004)

A indústria metalúrgica fabrica tubos de grande espessura aplicados em diversos setores da indústria química e petroquímica onde existe a necessidade de aços de alta resistência mecânica à tração, como, por exemplo, os da série API 5L -X que possuem alta resistência, boa soldabilidade, baixo nível de inclusões, boa qualidade superficial, além de serem utilizados em tubulações de alta pressão (Bubnoff, Ventrella 2002). Estas características podem ser comprometidas caso estes materiais sejam expostos ao hidrogênio (gás ou gerados pela corrosão eletroquímica).

METODOLOGIA

Realizou-se no Laboratório de Engenharia Eletroquímica um estudo sobre a aplicação de técnicas eletroquímicas para determinar a taxa de corrosão de ligas metálicas dando ênfase à técnica de polarização linear. A equação abaixo mostra como determinar essa taxa.

$$CR = 3,27 \times 10^{-3} \frac{icorr \cdot EW}{\rho} \quad (2)$$

Onde CR é a taxa de corrosão, icorr é a densidade de corrente, EW é o peso equivalente e ρ é a densidade.

Foi estimado diferentes tempos de hidrogenação das amostras em estudo, através de um programa implantado no software MatLab 7 ao qual foi introduzido um algoritmo desenvolvido e baseado na solução já conhecida da equação diferencial da segunda Lei de Fick. O código fonte deste programa encontra-se no apêndice. O perfil de concentração do hidrogênio em função da espessura da amostra para diferentes tempos de hidrogenação encontra-se na Figura 2

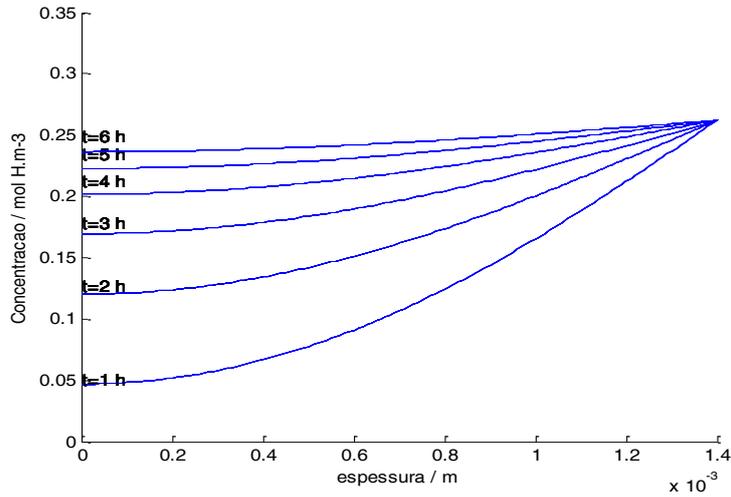


Figura 2: Curvas representando a variação do perfil de concentração do Hidrogênio em função da profundidade da amostra durante a Hidrogenação. T= 30°C

Os experimentos de hidrogenação e corrosão das ligas API 5L X60 e API 5L X80 foram realizados em uma célula eletroquímica com três eletrodos, sendo utilizado um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência e um de Platina como contra-eletrodo, de acordo com a Figura 1.

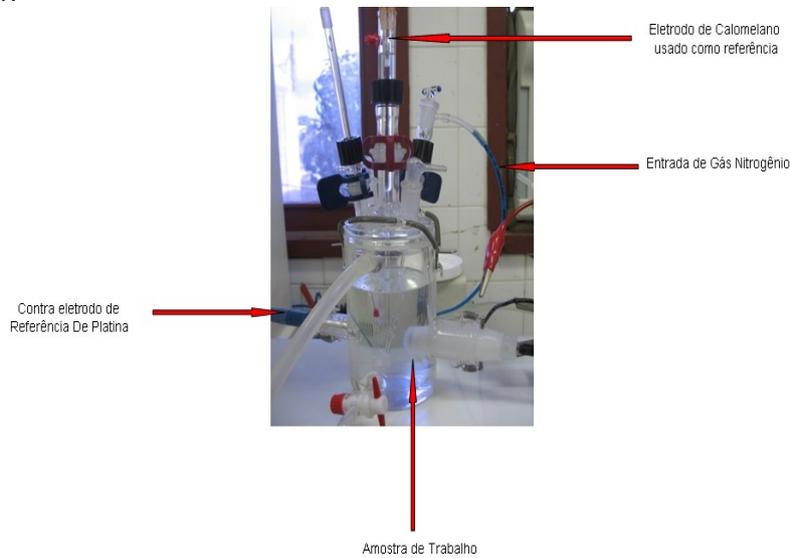


Figura 1: Célula Eletroquímica usada para teste de corrosão e hidrogenação

A Tabela (1) apresenta a composição e a fração mássica percentual dos componentes das ligas API 5L X60 e X80 com o respectivos pesos equivalentes. O peso equivalente médio, EW, dado pela Equação 3, representa a contribuição dada por cada elemento constituinte para cinética de corrosão .

$$EW = \sum_i^j \frac{W_i}{n_i f_i} \tag{2}$$

Onde W é o peso atômico do elemento i, n sua valência na liga e f sua fração mássica na liga.

Tabela 1

	Composição	(%)	peso atômico	valência	peso equivalente
API 5L X60					
	Carbono	0,24	12,0107	4	7,99E-02
	Manganês	1,4	54,938	2	5,10E-02
	Fosforo	0,025	30,9737	3	2,42E-03
	Enxôfre	0,015	32,065	2	9,36E-04
	Nióbio	0,05	92,9063	4	2,15E-03
	Vanádio	0,05	54,9415	3	2,73E-03
	Titânio	0,05	47,867	4	4,18E-03
	Ferro	98,17	55,845	2	3,52E+00
		100,00			27,33
API 5L X80					
(obs-preencher com dados reais !!)					
	Carbono	0,08	12,0107	4	2,66E-02
	Silício	0,25	28,0855	4	3,56E-02
	Manganês	1,7	54,938	2	6,19E-02
	Níquel	0,17	58,6934	2	5,79E-03
	Fosforo	0,029	30,9737	3	2,81E-03
	Enxôfre	0,002	32,065	2	1,25E-04
	Alumínio	0,029	26,982	2	2,15E-03
	Nióbio	0,033	92,9063	4	1,42E-03
	Boro	0,0024	10,811	3	6,66E-04
	Nitrogênio	0,0048	14,0067	3	1,03E-03
	Titânio	0,026	47,867	4	2,17E-03
	Ferro	97,67	55,845	2	3,50E+00
		100,00			27,49

Primeiramente as amostras foram preparadas através de uma seqüência de polimentos utilizando-se lixas abrasivas 200,400,600,1200 seguido de um polimento final com alumina e um acabamento final para remoção de material orgânico com cetona.

Para o potencial de evolução do hidrogênio, foi realizada uma polarização potenciodinâmica das amostras em questão, imersas em uma solução de Hidróxido de Sódio 0,1M, conforme mostra a Figura 3. Posteriormente, para hidrogenação da amostra, foi utilizado um potencial de -1,3 V, sob uma purga contínua de nitrogênio. A fim de podermos avaliar a influência da hidrogenação sobre a taxa de corrosão e resistência de polarização, após a Hidrogenação as amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 12:00h para ser realizado os ensaios de corrosão.

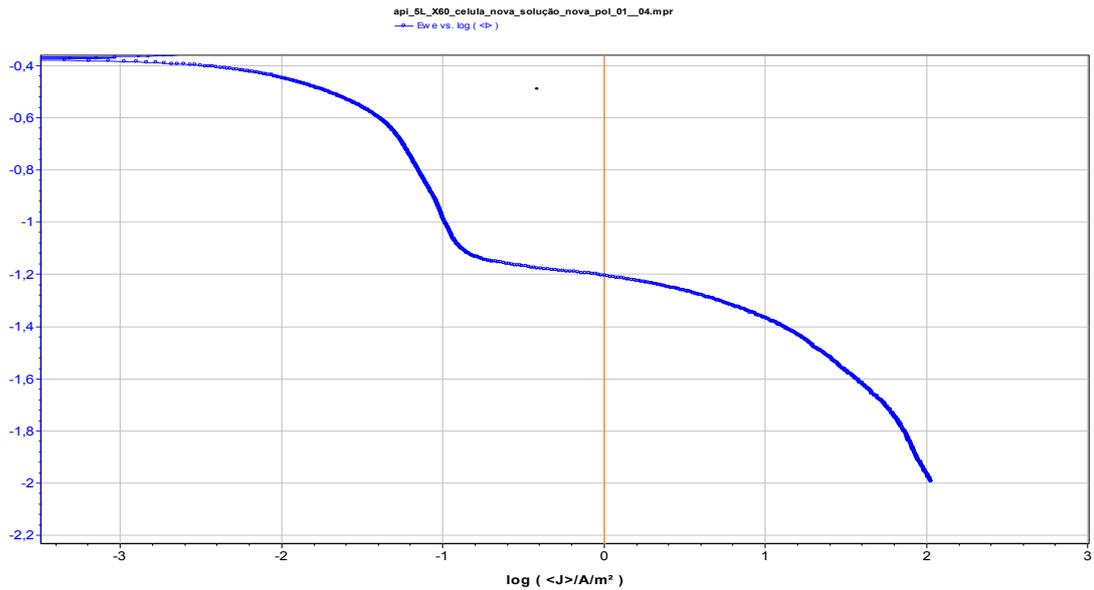


Figura 3 mostra polarização potenciodinâmica da liga API 5L X60, servindo também como referência para a liga API 5L X80.

Para os ensaios de corrosão, utilizou-se uma solução de Ácido Sulfúrico 0,1N nos quais foram determinados os principais parâmetros característicos que avaliam a susceptibilidade de uma liga à cinética da corrosão como; potencial e corrente de corrosão, resistência de polarização, R_p e taxa de corrosão, CR , expressa em mm/ano. Realizou-se os ensaios na célula com temperatura controlada ($30^{\circ}C$) através de um termostato ThermoHaake modelo C10. Os materiais foram imersos na solução de Ácido Sulfúrico 0,1N segundo a Norma da ASTM G-59.

Utilizou-se o potenciostato modelo VMP3 da PAR (Princeton Applied Research, USA). Obteve-se dados à partir da polarização linear dos materiais em estudo sem e com o emprego do processo de permeação por hidrogênio.

Os valores das taxas de corrosão foram avaliados conforme a Equação (2) para diferentes tempos de hidrogenação das ligas, ou seja, desde a concentração em suas superfícies proveniente da redução natural dos íons hidrogênio durante o processo de corrosão (o que equivale a dizer que neste caso o material não foi submetido ao processo de hidrogenação), até a saturação de suas estruturas cristalinas a partir dos ensaios de geração de hidrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de corrosão para as ligas API 5L X60 e X80 de acordo com a variação do tempo de hidrogenação.

Tabela 1

Amostras	Area Superficial (cm ²)						Taxa de corrosão
	1,76						
API 5L X60	Hidrogenação (h)	Densidade (g/cm ³)	Icorr (mA)	Ecorr (V)	Rp (Ohm)	CR (mm/ano)	
	0	7,4816	1999,81	-476,068	13	23,8881	
	2	7,9136	2435,59	-470,388	10,7	24,8101	
	4	7,63	3177,91	-507,702	8,21	37,22241	
	6	7,6	3182,28	-504,73	8,2	37,42072	
	8*	7,614	2865,32	-473,937	9,1	33,63161	
API 5L X80							
	0	7,81	1866,97	-456,564	14	21,48863	
	2	7,6568	2445,6	-447,943	10,7	28,71181	
	4	7,64	2957,75	-461,11	8,82	34,80091	
	6	7,996	2744,29	-475,185	9,51	37,504	
	8*	7,855	2690,82	-470,125	9,69	36,5723	

* Tempo máximo de Hidrogenação determinado a partir da solução da segunda lei de Fick de Difusão

A Figuras (4) apresenta a variação da taxa de corrosão em função do tempo de hidrogenação da amostra. Nela podemos observar um aumento de aproximadamente 54% na taxa de corrosão em relação a amostra desidrogenada (t= 0h). Isto ocorreu provavelmente devido ao aumento da concentração do Hidrogênio na subcamada da liga, aumentando assim sua susceptibilidade à corrosão provocada pela fragilização em sua rede cristalina. No entanto esta tendência foi reduzida para 8h de hidrogenação devido provavelmente a um efeito de passivação da liga API 5L X60.

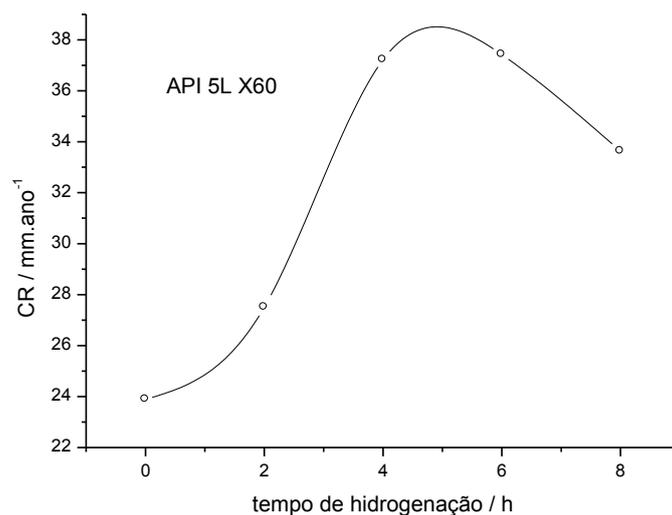


Figura 4: Variação da taxa de corrosão (CR) vs. o tempo de hidrogenação para liga API 5L X60

A Figura (5) confirma a discussão anterior apresentando uma queda acentuada da resistência de polarização e comprova que existiu uma certa passivação da amostra para o tempo de 8h de Hidrogenação.

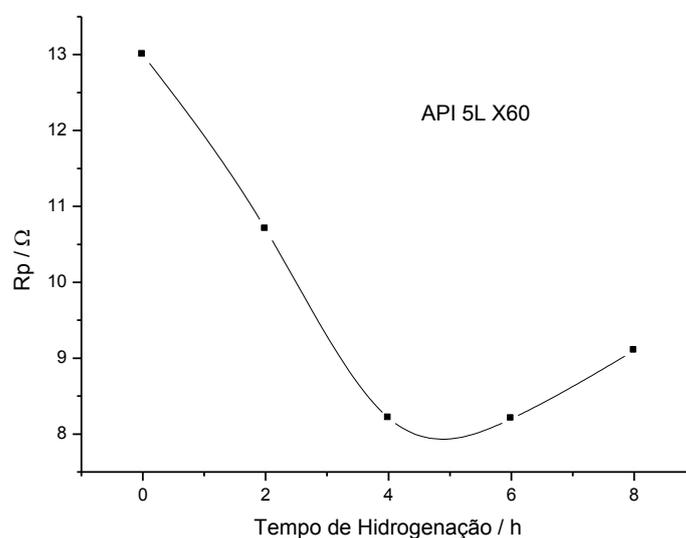


Figura 5: Resistência de polarização (Rp) vs. Tempo de hidrogenação da liga API 5L X60

As Figuras (6) e (7) apresentaram para a liga API 5L X80 um comportamento semelhante a liga X60 para a taxa de corrosão, CR e a resistência de polarização, RP. No entanto foi notado uma ligeira diminuição nos valores destes parâmetros para esta liga, provavelmente em razão de sua composição conter menos ferro e apresentar teores de boro, nitrogênio e alumínio que pode conferir uma ação cinética à resistência de corrosão.

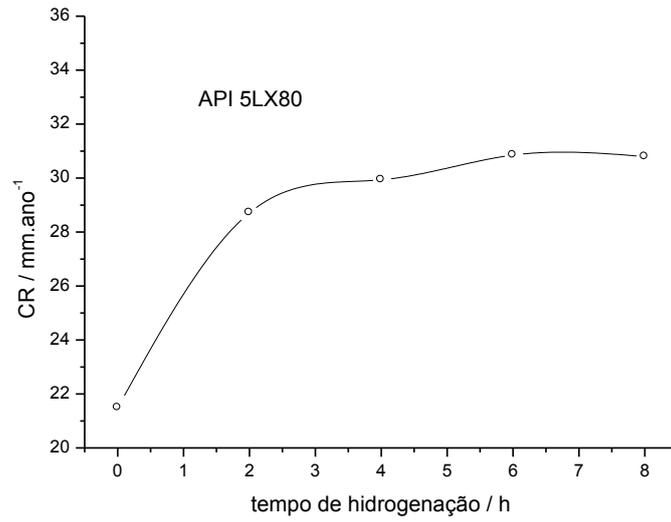


Figura 6: Taxa de corrosão (CR) vs. Tempo de hidrogenação

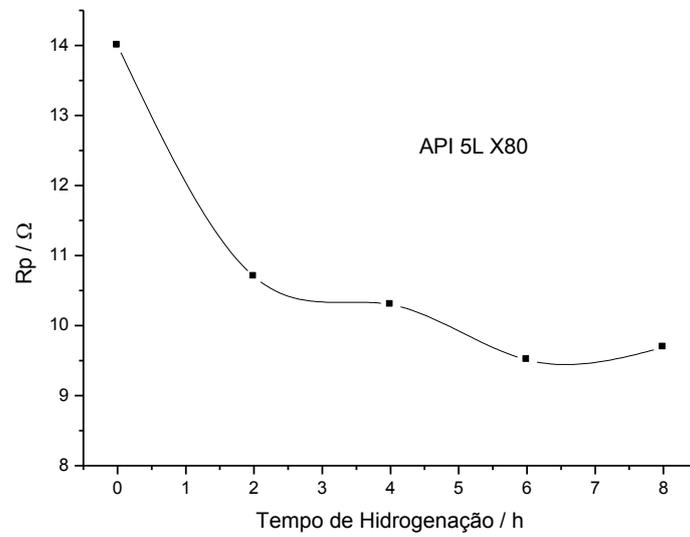


Figura 7: Resistência de Polarização (Rp) vs. Tempo de Hidrogenação

As figuras (8), (9), (10) e (11) representam alguns exemplos das curvas experimentais de Intensidade de corrente versus Potencial de eletrodo para determinação do RP.

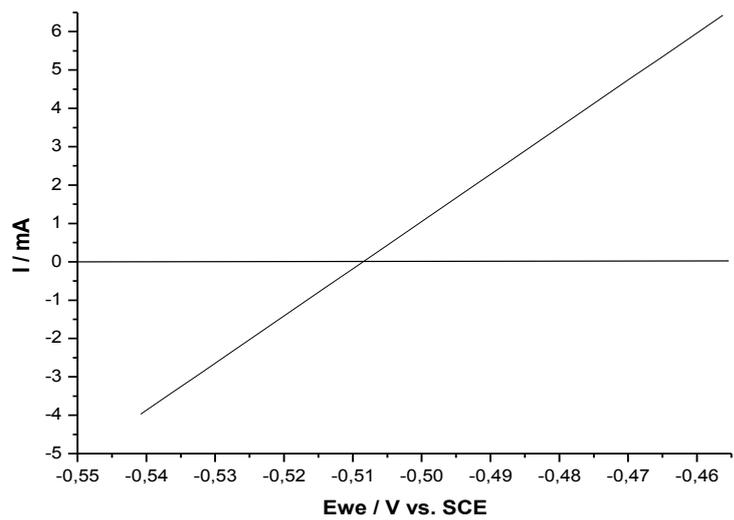


Figura 8: Resistência de Polarização (R_p) da liga API 5L X60 para 4h de hidrogenação

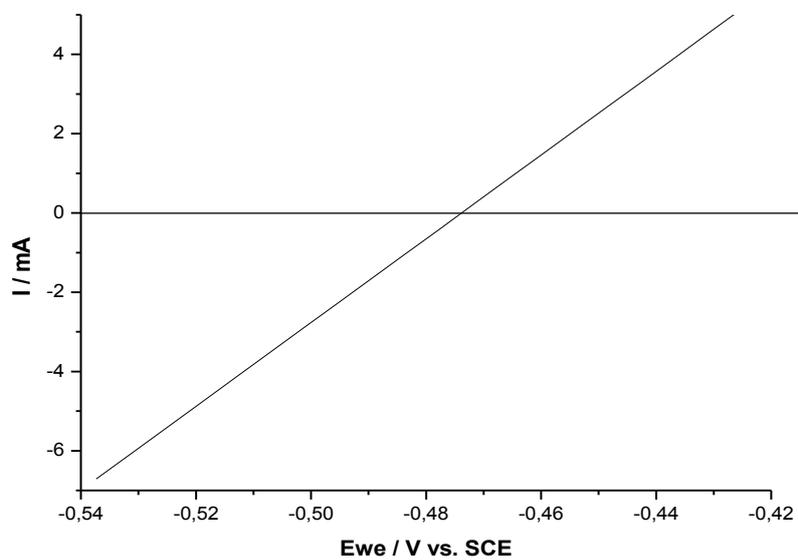


Figura 9: Resistência de Polarização (R_p) da liga API 5L X60 para 8h de hidrogenação

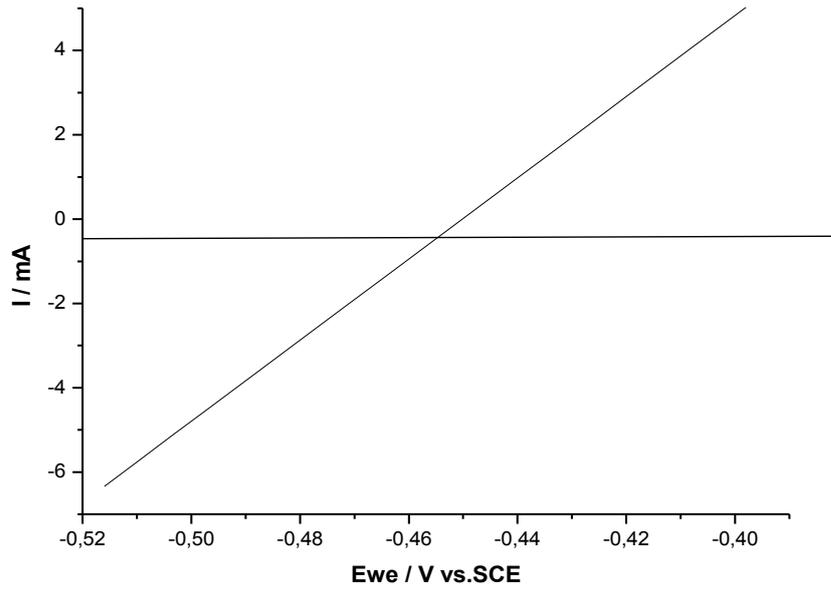


Figura 10: Resistência de Polarização (R_p) da liga API 5L X80 em 2h de hidrogenação

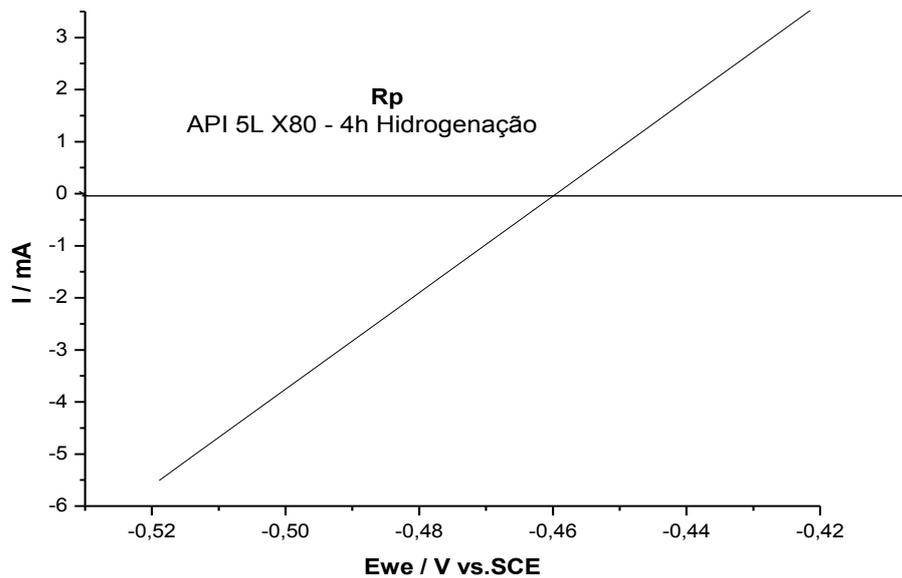


Figura 11: Resistência de Polarização (R_p) da liga API 5L X80 em 4h de hidrogenação

CONCLUSÃO

Os experimentos mostraram até agora que a liga com uma maior susceptibilidade ao aumento da taxa de corrosão em virtude da difusão do hidrogênio em sua matriz metálica (fragilização por hidrogênio) é a API 5L X60. Por outro lado, esta liga mostrou-se passiva depois de 8h de hidrogenação, fato este que pode estar relacionado a uma forte ativação de sua superfície durante 8hs de Hidrogenação.

A liga API 5L X80 apresentou-se ligeiramente mais resistente ao processo corrosivo quando submetida a hidrogenação, muito provavelmente devido a presença de elementos como boro, nitrogênio e alumínio.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUBNOFF, D. V., VENTRELLA, V. A., “**Relação Entre Microestrutura - Tenacidade ao Impacto do Metal de Solda do Aço API X-70 Soldado por Eletrodo Revestido AWS E8010-G**”, XV CBECIMAT , Natal
- CARRASCO, J. A. P., “ **Aplicação de Modelos De Fraturas Elástica e de dano Para a Simulação Numérica da Influência do Hidrogênio na Propagação de Tricas em aços de Alta Resistência** .” 139pp. Dissertação Mestrado. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. Paraíba. Brasil.2008
- MIRANDA, P.E.V., FASSINI, F.D., “**New Methodology for Determination of Hydrogen Permeation Parameters in Layered Materials**”, Journal of Materials Science, Vol. 28, pp. 5148-5154, 1993.
- VIANNA, C.S., OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V., “**Influência de Aprisionadores na Difusão do Hidrogênio em Aço API P – 110**”, Revista Matéria, Vol. 5, N° 1, 2001.
- VIANNA, C. S., “**Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio**”. 116 pp. Tese de Mestrado . COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. RJ. Brasil.2005
- VIANNA, C.S. ; CHICOT, D. ; LESAGE, J. ; MIRANDA, P. E. V. . “**Difusão do Hidrogênio em Martensita**.”Revista Matéria (UFRJ), v. 9, p. 1-12, 2004.