

DENNY SEREJO MARTINS DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE A RESISTÊNCIA
À CORROSÃO DE AÇO ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA**

São Paulo
2014

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO DEPARTAMENTO
DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

DENNY SEREJO MARTINS DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE A RESISTÊNCIA
À CORROSÃO DE AÇO ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, como
requisito para obtenção do título de
graduação em Engenharia
Metalúrgica

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientadora:
Prof. Dr. Neusa Alonso Falleiros

São Paulo
2014

RESUMO

A demanda por energia e o crescimento da produção na indústria de petróleo e gás exige um maior número e a extensão da vida útil dos dutos de transporte. De 2000 a 2009 a produção brasileira destes produtos subiu quase 60%, fazendo com que o aumento da confiabilidade e diminuição dos riscos de vazamento e desastre sejam uma preocupação ainda mais constante.

Nesse cenário os aços ARBL são amplamente utilizados devido à suas características de produção e resistência mecânica, possibilitando a redução do diâmetro e espessura dos tubos, com uma alta velocidade de produção.

Os aços são submetidos a ambientes altamente corrosivos, com a presença de H₂S, exigindo, portanto, não apenas requisitos de resistência mecânica, como também a observação da corrosão destes materiais. Neste tipo de ambiente (com presença de H₂S), as falhas mais comuns são: corrosão sob tensão assistida por H₂S; e o trincamento induzido por hidrogênio.

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a influência do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão de um aço API 5LX80, quando está imerso em ambiente ácido e saturado com H₂S. Para tanto, foram ensaiadas amostras do material através do método de polarização linear, que fornece o valor da Resistência de Polarização (RP) para diferentes tratamentos térmicos, analisando-se e comparando-se os resultados. Foram utilizados dois eletrólitos: desaerado com 0,5% de ácido acético; e desaerado com 0,5% de ácido acético saturado com H₂S.

Os ensaios de corrosão mostraram que os valores de RP se mantêm constante durante toda a extensão do ensaio. Também foi possível observar uma morfologia de corrosão localizada para o eletrólito sem a presença de H₂S. Os valores de RP obtidos, que são inversamente proporcionais à corrente de corrosão do material, mostraram-se aleatoriamente dispersos entre 1000 e 2000 Ohm.cm², para ambos os eletrólitos utilizados, não se diferenciando entre os tratamentos térmicos utilizados.

Também não foi possível verificar diferença significativa nos resultados variando-se a seção do material ao longo da espessura da chapa.

Palavras-chave: Aço ARBL. Ácido Sulfídrico (H₂S). Resistência de Polarização.

Tratamento Térmico

ABSTRACT

Energy demand and production growth in the oil and gas industry require a greater number and a longer useful life of transportation pipelines. From 2000 to 2009 the Brazilian production of these products rose nearly 60%, making increasing reliability and reducing leakage and disaster risks an even more frequent concern.

In this scenario, HSLA steels are widely used due to its characteristics of production and mechanical resistance, allowing the reduction of the diameter and thickness of the tubes, with a high production rate.

The steels are submitted to highly corrosive environments, with the presence of H₂S, therefore demanding not only mechanical strength requirements, but also the observation of corrosion of these materials. In this kind of environment (with H₂S presence), the most common failures are: sulphide stress corrosion cracking and hydrogen-induced cracking.

This dissertation's main goal is to study the influence of thermal treatment on the corrosion resistance of a API 5LX80 steel, when immersed in an acidic environment and saturated with H₂S. For this purpose, samples of the material were tested using the linear polarization method, which gives the value for Polarization Resistance (PR) for different heat treatments, by analyzing and comparing the results. Two electrolytes were used: deaerated with 0.5% acetic acid; and deaerated with 0.5% acetic acid saturated with H₂S.

The corrosion tests showed that the PR values remain constant during all the extension of the study. It was also possible to observe a corrosion morphology in the case of the electrolyte without the presence of H₂S. The PR values obtained, which are inversely proportional to the corrosion current of the material, were randomly dispersed between 1000 and 2000 Ohm.cm² for both electrolytes, with no difference between the heat treatments used.

It was also not possible to identify significant differences in the results by varying the section of the material along the plate thickness.

Keywords: HSLA steel. Hydrogen Sulphide (H₂S). Polarization Resistance. Heat Treatment.

Sumário

1	INTRODUÇÃO e JUSTIFICATIVA	1
1.1	OBJETIVOS	2
2	REVISAO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA.....	3
2.2	CORROSÃO	4
2.3	TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO.....	6
2.3.1	MECANISMO DE FISSURA DO TRICAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO	7
2.3.2	EFEITOS DA MICROESTRUTURA	8
3	MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1	RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO.....	10
3.2	Tratamentos Térmicos	11
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1	Resistência de Polarização	13
4.2	Ensaios em eletrólito desaerado sem a presença de H ₂ S após Tratamentos Térmicos 17	
4.3	Ensaios em eletrólito desaerado com a presença de H ₂ S	21
5	CONCLUSÃO	26
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

Figura 3.1 - Amostra de Aço API 5L X80 disponível no LPE	9
Figura 3.2 - Dilatômetro utilizado para o tratamento térmico dos corpos-de-prova. FONTE: (GONZÁLEZ-RAMÍREZ, 2012).....	12
Figura 3.3 - Curva representativa dos tratamentos térmicos utilizados. FONTE: (GONZÁLEZ-RAMÍREZ, 2012).....	13
Figura 4.1 - Rp em função do tempo de imersão para a condição tal como recebida, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado. Primeiros resultados. Alguns dos exames em MO estão apresentados próximos às respectivas curvas.	14
Figura 4.2 - Rp em função do tempo de imersão para a placa na condição tal como recebida, em 0,5% ácido acético desaerado. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.....	17
Figura 4.3 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 10°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado. Alguns dos exames em MO estão apresentados próximos às respectivas curvas. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.....	18
Figura 4.4 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 0,5°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado. Exame em MO apresentado próximo à respectiva curva. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.....	18
Figura 4.5 - Rps médios em função da posição e do tratamento térmico. 0,5% ácido acético desaerado.....	21
Figura 4.6 - Rp em função do tempo de imersão para a condição tal como recebido, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H2S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.....	22
Figura 4.7 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 0,5°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H2S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.	22
Figura 4.8 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 10°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H2S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.	23
Figura 4.9 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 10°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H2S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.	23
Figura 4.10 - Rps médios em função da posição e do tratamento térmico. 0,5% ácido acético desaerado saturado com H2S.	25

1 INTRODUÇÃO e JUSTIFICATIVA

A demanda mundial por energia tem crescido significativamente a cada ano exigindo grande eficiência nos dutos de transporte, com a necessidade de pressões de operação mais elevadas e diminuição no custo de produção e implementação.

Segundo dados da Agencia Nacional de Petróleo, a produção nacional de petróleo aumentou em cerca de 60% de 2000 até 2009, passando de 1.268 mil barris/dia para 2.029 mil barris/dia. A produção brasileira de gás natural também aumentou consideravelmente, passando de 13,3 bilhões de m³ para 21,1 bilhões de m³ no mesmo período. Um aumento de pouco mais de 58% (ANP, 2010).

O crescimento intensivo da produção requer um maior número e a extensão da vida útil das linhas e dutos já instalados. Em 2009, a infraestrutura dutoviária nacional era composta de 569 dutos destinados à movimentação de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos. Esses dutos somavam 16,9 mil km de extensão, divididos em 12,4 mil km para transporte e 4,5 mil km para transferência. Com extensão de 9,8 mil km, 98 dutos se destinavam à movimentação de gás natural. Para os derivados, havia 402 dutos, totalizando 5 mil km. Outros 32 dutos, com 2 mil km, se destinavam à movimentação de petróleo. E os 76 km restantes, compostos por 37 dutos, eram reservados à movimentação dos demais produtos, tais como etanol e solventes. (ANP, 2010). Observa-se claramente a preocupação com a segurança dos sistemas dutoviários, fazendo-se necessário o aumento da confiabilidade e diminuição dos riscos de vazamentos e desastres. Uma falha nestas tubulações libera grande quantidade de óleo e gás, afetando diretamente o meio ambiente e as comunidades atingidas.

A fim de aumentar a pressão de operação no interior dos dutos, aumentar o diâmetro e diminuir a espessura desses, tendo como consequência uma valiosa redução de custos, foi necessário o desenvolvimento de aços de alta resistência.

Os aços Alta-Resistência e Baixa-Liga (ARBL), que incorporam em sua produção a aplicação de conceitos como endurecimento por precipitação, refino de grão e elementos microligantes, foram utilizados pela primeira vez na Alemanha para fins de construção de dutos de transportes de gás, no início da década de 70. Na ocasião, foi

utilizado o aço segundo a norma API 5L grau X70, que se mostrou bastante confiável para a aplicação nesse tipo de transporte.

Aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para transporte de fluidos da indústria de petróleo seguem a classificação API 5L, regulamentada pela API (American Petroleum Institute). Os dois dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do aço na unidade ksi. Por exemplo, o aço API 5L X70 deve ter limite de escoamento maior do que 70 ksi.

A adição de elementos de liga e o aprimoramento do uso da laminação controlada com resfriamento acelerado possibilitaram o rápido desenvolvimento dos aços ARBL nos últimos 40 anos.

Quando empregados pela indústria petrolífera, estes aços são submetidos a ambientes altamente corrosivos com a presença de ácido sulfídrico (H_2S), e neste caso podem ocorrer falhas por dois tipos, principalmente: corrosão sob tensão assistida por H_2S ; e fragilização por hidrogênio. Nestes dois casos, há a atuação de *Mecanismos de Corrosão - MC*, na presença de H_2S ; mecanismos, estes, que podem ser afetados pela composição química e microestrutura dos aços ARBL.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a resistência à corrosão de aço ARBL que atende à norma API 5L X80, utilizado para a fabricação de dutos de transporte, após diferentes tratamentos térmicos, em presença de ambiente ácido e saturado em ácido sulfídrico(H_2S)através do ensaio de polarização linear, que permite obter o parâmetro resistência de polarização. Também é objetivo deste trabalho analisar a resistência de polarização ao longo da espessura da chapa estudada.

2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA

Os aços estruturais de melhor qualidade contêm níquel, cromo e molibdênio chegando até 6% a soma dos teores destes elementos. Pequenos teores de outros elementos podem também ser adicionados. Com estes aços se pode chegar a uma grande variedade de microestruturas, com a conseqüente ampla variedade de propriedades mecânicas. (COUTINHO, 1992)

O nome microligados resulta da presença de teores bem baixos de elementos como nióbio, vanádio e titânio, adicionados para se obter um perfeito controle da microestrutura, quando associados a um processamento especial denominado laminação controlada. (COUTINHO, 1992)

Aços ARBL têm a vantagem de garantir a alta resistência mecânica através da composição química e de sua história térmica e mecânica, ou seja, o processamento, sem que haja necessidade de posterior tratamento térmico.

Os aços microligados possuem a característica especial durante a sua conformação a quente. Durante a recristalização, abaixo de uma determinada temperatura, partes dos elementos microligantes se precipitam na austenita. Esses precipitados ancoram os contornos de recristalização que varrem a microestrutura após cada passe de deformação, virtualmente paralisando o crescimento de grão do material. Dessa forma, como a austenita não mais se recristaliza entre os passes de deformação, ela encrava progressivamente à medida que é laminada, formando grãos achatados (ou “panquecados”). ()

A nucleação da ferrita não ocorrerá somente nos contornos de grão prévios da austenita, mas também nas bandas de deformação intragranulares da austenita, refinando bastante a estrutura final do material.

Os elementos de liga garantem ainda maior endurecimento. Estes, ainda em solução, podem se precipitar simultaneamente com a transformação da austenita em ferrita,

aumentando a resistência mecânica. A união destes mecanismos de endurecimento possibilita a redução dos teores de carbono, aumentando a soldabilidade da chapa.

Um dos grandes obstáculos enfrentados pelos engenheiros era garantir um bom controle desse processo, uma vez que a ausência de posterior tratamento térmico limita significativamente os erros a serem cometidos.

Uma maneira de refinar ainda mais o grão da chapa final, e garantir maior tenacidade e resistência mecânica, seria diminuir a temperatura de transformação da austenita ainda mais. O objetivo pode ser alcançado resfriando a chapa com jatos d'água logo após a sua laminação. Este processo é conhecido como laminação controlada com resfriamento acelerado.

De fato, o embasamento teórico para a obtenção deste material já era conhecido há muito tempo, mas os problemas tecnológicos decorrentes de sua aplicação foram um sério empecilho. Só viabilizada com o desenvolvimento de técnicas sofisticadas para controle das taxas de resfriamento. (GORNI et al, 2010)

2.2 CORROSÃO

Tubulações aplicadas ao setor petrolífero devem ter as propriedades mecânicas finamente garantidas devido às altas pressões e os abrasivos processos de trabalho envolvidos. Contudo, outro aspecto de suma importância a ser observado deve ser a corrosão dos aços envolvidos.

Quando utilizados em obras *offshore*, a preocupação aumenta. A água do mar pode ser considerada uma das mais corrosivas, pois contendo concentrações relativamente elevadas de sais funciona como um eletrólito forte, provocando um rápido processo eletroquímico de corrosão. (GENTIL, 2007)

A ação corrosiva da água do mar pode ser determinada inicialmente por sua salinidade. Essa salinidade é praticamente constante nos oceanos, mas pode variar em mares interiores. Esse ambiente é um meio corrosivo complexo constituído de sais, matéria orgânica viva, depósitos de partículas presentes na água, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição. Essa complexidade é o grande problema para a validade

dos ensaios em laboratório, que geralmente diferem dos resultados obtidos quando os ensaios são feitos no mar. (GENTIL, 2007)

Quando enterrados, um dos grandes desafios para a prevenção da ocorrência de corrosão refere-se ao controle dos níveis de interferências elétricas existentes, as chamadas correntes de fuga, uma vez que podem ocasionar, num curto espaço de tempo, perdas de massa/espessura severas e localizadas (corrosões eletrolíticas). (SBARAI, 2010)

As jazidas de petróleo exploradas a partir da década de 1950 apresentam altos teores de H₂S, condição que está se tornando cada vez mais freqüente e que piora à medida que o campo petrolífero envelhece. Esse gás forma uma solução aquosa com o CO₂, chamado gás azedo (*sour* gás), que é extremamente corrosiva. (GORNI et al, 2010)

Segundo o engenheiro de equipamentos com ênfase em revestimentos anticorrosivos de dutos da Petrobras, André Koebsch (SBARAI, 2010), um dos principais desafios a ser vencidos nesse segmento é o desenvolvimento de novas tecnologias em revestimentos anticorrosivos para dutos, utilizadas no combate à corrosão externa e interna dos dutos. “A evolução dos revestimentos anticorrosivos vem ocorrendo devido às novas necessidades da indústria dutoviária. O espectro dessas necessidades abarcam desde características de operação, em altas temperaturas, até a resistência às duras exigências das etapas da construção e montagem do duto. “Não podemos nos esquecer das condições de operação que envolvem esforços de cisalhamento, devido a movimento do duto e, ainda, das características do solo na região onde o duto será construído, ataques químicos, de fungos, bactérias etc.”, alerta Koebsch. (SBARAI, 2010)

Tubos submetidos a esses ambientes podem falhar principalmente por *Sulphide Stress Cracking – SSC* ou, Corrosão sob tensão assistida por H₂S; ou por *Hydrogen Induced Cracking - HIC* ou, Trincamento induzido por hidrogênio. Sendo este último um grande problema, uma vez que pode gerar trincas mesmo o tubo estando livre de tensões externas. Nestes dois casos, há a atuação de *Mecanismos de Corrosão - MC*, na presença de H₂S.

A adição de inibidores à corrosão, gases desumidificantes ou revestimentos internos nos dutos podem ser usados para prevenir a corrosão. No entanto estes procedimentos são muitas vezes custos e de difícil aplicação. (CARNEIRO et al, 2003).

2.3 TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO

Sistemas de petróleo e gás natural contendo H₂S são extremamente agressivos aos dutos de transporte aplicados. É estimado que cerca de 25% das falhas causadas em refinarias de petróleo estejam de alguma forma relacionadas a danos por hidrogênio (CARNEIRO et al, 2003).

O trincamento induzido por hidrogênio é uma ruptura do material metálico provocada por hidrogênio dissolvido e por uma tensão de tração. Às vezes, o trincamento induzido por hidrogênio se manifesta na ausência de tensões através de fissuras ou danificações localizadas, mas sem ruptura total do material. Pode-se traduzir o trincamento induzido por hidrogênio como sendo uma ruptura imediata por uma tensão bem inferior à tensão de escoamento do metal isento de hidrogênio. Na ausência de tensão externa aplicada, as tensões residuais provenientes de encruamento, de mudança de fase ou de um resfriamento heterogêneo, em presença de hidrogênio, podem provocar ruptura do material. (GEMELLI, 2001)

De modo geral, o hidrogênio adsorvido na superfície do metal provém de reações químicas ou eletroquímicas. Entre elas destacam-se:

- Tratamentos químicos ou eletroquímicos de superfície;
- Eletrodeposição de metais;
- Reações de corrosão em meios ácidos.

Esta última é preocupação constante em dutos de transporte para petróleo e gás, uma vez que o meio é altamente corrosivo, com presença de H₂S. É uma das principais motivações do trabalho aqui apresentado.

A reação entre o H₂S aquoso e o aço gera hidrogênio atômico e uma parte é absorvida pelo aço.

O hidrogênio iônico (H^+) contido no banho líquido se reduz e se adsorve sobre as superfícies metálicas, em forma atômica, de acordo com o equilíbrio:



O hidrogênio adsorvido pode se dissolver no metal em forma atômica (H_m) ou se dissolver no eletrólito em forma molecular (H_2). Quanto maior a pressão parcial de hidrogênio na superfície do metal, maior é a dissolução do hidrogênio no metal. No entanto, a fração de hidrogênio adsorvido que se dissolve depende do estado da superfície. Substâncias adsorvidas na superfície do metal como cianeto, arsênio ou sulfeto, favorecem a dissolução, ao contrário de óxidos, que diminuem sua importância. (GEMELLI, 2001)

O hidrogênio absorvido pode causar fissuração de materiais metálicos, e levar a uma ruptura localizada ou total do mesmo. Dentre os tipos de fissura, destaca-se o tipo espontâneo.

2.3.1 MECANISMO DE FISSURA DO TRICAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO

O trincamento induzido por hidrogênio (*hydrogen induced cracking, HIC*) ocorre pelo mecanismo de empolamento. A formação de gás nas cavidades microscópicas do material ocorre quando o hidrogênio dissolvido reage com fases não-metálicas ou quando ele se recombina nas cavidades microscópicas formando hidrogênio molecular (GEMELLI, 2001 e TRESSEDER, 1977).

No primeiro caso a reação gera produtos gasosos que surgem com grande pressão e são capazes de dilatar os locais das inclusões, formando vazios internos de dimensões importantes, ou migram e concentram-se em regiões onde há defeitos na estrutura cristalina, como lacunas, discordâncias e contornos de grão. Criam-se então falhas internas que agem não só através da destruição da continuidade do metal, mas também como intensificadores de tensões aplicadas e geradores de tensões internais adicionais. (GENTIL, 2007)

Um exemplo acontece em aços contendo carbonetos, onde ocorre a formação de metano.



No segundo caso observa-se a formação de bolhas, que significam o empolamento pelo hidrogênio. Essas bolhas, quando formadas no interior do metal podem provocar pressões internas da ordem de dezenas de atmosferas (GENTIL, 2007).

Uma modalidade freqüente, importante na indústria petroquímica para a geração de hidrogênio, é a reação de gás sulfídrico com ferro:



A presença de gás sulfídrico e sulfeto retardam a formação de hidrogênio molecular e contribuem para forçar o mesmo para o interior do metal na forma atômica. (GENTIL, 2007)

Um material frágil ou pouco dúctil não pode aliviar a pressão de gás por deformação plástica, e, portanto, quando a pressão ultrapassar o valor crítico, o material trinca. (GEMELLI, 2001)

2.3.2 EFEITOS DA MICROESTRUTURA

Existem evidências na literatura de que uma microestrutura refinada e homogênea temperada e revenida de bainita/martensita melhora a performance contra o trincamento induzido por hidrogênio, bem como a resistência à corrosão sob tensão assistida por sulfeto (SSCC). Por outro lado uma estrutura ferrítica-perlítica têm maior suscetibilidade ao SSCC. (CARNEIRO et al, 2003)

Bandas de segregação na estrutura são caminhos preferenciais para a nucleação e o crescimento das trincas induzidas por hidrogênio devido à sua alta dureza e baixa tenacidade. As bandas tornam-se mais críticas quando a trinca encontra em seu caminho precipitados e inclusões. No entanto, os precipitados e inclusões são menos importantes em relação à HIC quando não estão associados às bandas de segregação (GONZÁLEZ-RAMÍREZ, 2012). Em seu trabalho, González-Ramírez (2012) mostrou que trincas nucleadas em inclusões não associadas a bandas de segregação não se propagam. González-Ramírez também mostrou que uma estrutura formada por grãos de ferrita acicular com poucas ou nenhuma banda de segregação têm boa resistência à HIC.

Em outro trabalho foi demonstrado que um maior número de inclusões, uma maior área e maior fração volumétrica de inclusões torna o aço mais suscetível ao trincamento induzido

pelo hidrogênio. Um aço com microestrutura de bainita granular e microconstituintes M/A (martensita/austenita) é suscetível à HIC. (Huang et al, 2010).

Um dos fatores que afeta a susceptibilidade à HIC é o tamanho de grão (MICHLER et al, 2010). Um tamanho de grão pequeno implica em maior fração de área de contornos de grão. Os contornos de grão agem como sítios reversíveis de ancoramento, aumentando a mobilidade do hidrogênio e aumentando a susceptibilidade à HIC. (MOHTADI-BONAB, 2013). Por outro lado, Hejazi et al. diz que um tamanho menor de grão aumenta a resistência à fratura e por consequência aumenta a resistência à HIC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizados corpos-de-prova de uma amostra de aço que atende a norma API 5L PSL2 Ed.2004, grau X80, disponível no LPE. A composição química está indicada na tabela 3.1 e a figura 3.1 mostra o aspecto da amostra disponível.

Tabela 3.1 - Composição química da placa disponível.

C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	Cu	Ni	V+Nb+Ti
0,068	0,19	1,83	0,0019	0,024	0,19	0,25	0,012	0,017	0,104



Figura 3.1 - Amostra de Aço API 5L X80 disponível no LPE

3.1 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram embutidos em baquelite expondo a seção *longitudinal*. Imediatamente antes dos ensaios eletroquímicos, os corpos-de-prova foram lixados até lixa 600. Após o lixamento os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada, e secos com álcool etílico absoluto, e jato de ar seco; em seguida, foram imersos no eletrólito para a realização do ensaio.

O eletrólito utilizado foi uma solução de 0,5% de ácido acético, desaerada. O procedimento de desaeração está indicado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições dos eletrólitos.

0,5% ácido acético, desaerado	<ol style="list-style-type: none"> 1. Preenchimento da célula com cerda de 700mL de solução. 2. Desaeração com N2 por 1h com vazão superior a 100mL/min (180mL/min). 3. Introdução do corpo-de-prova na célula, mantendo-se a injeção de N2. 4. Desaeração, nas mesmas condições, por mais 30min. 5. Início da polarização.
0,5% ácido acético, desaerado, com injeção de H ₂ S	<ol style="list-style-type: none"> 1. Preenchimento da célula com cerda de 700mL de solução. 2. Desaeração com N2 por 1h com vazão superior a 100mL/min. 3. Introdução do corpo-de-prova na célula, mantendo-se a injeção de N2. 4. Desaeração, nas mesmas condições, por mais 30min. 5. Injeção de H₂S por 30min com vazão superior a 100mL/min. 6. Início da polarização.

Estes procedimentos de manuseio do eletrólito foram baseados na norma da NACE TM0177-03, que utiliza estes eletrólitos na avaliação da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão na presença de sulfeto.

Para estes ensaios foi utilizado um potenciómetro PAR 273A da Princeton Applied Research, conectado a um computador controlado pelo programa Corrosion

Measurement Software M-352 (versão 3.11) do mesmo fabricante, que realizou, controlou e coletou os resultados dos experimentos. O contra-eletrodo utilizado foi o de platina e como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

No método da Resistência de Polarização (R_p) inicia-se o ensaio com uma sobretensão catódica de 20 mV que prossegue, com velocidade de varredura de 1 mV/s, até ser atingida uma sobretensão anódica de 20 mV. São registrados os valores de potencial de eletrodo aplicado (E) em função da densidade de corrente (i). A temperatura de ensaio foi mantida a $25 + 2^\circ\text{C}$.

O valor de R_p é obtido tomando-se o coeficiente angular da equação de reta apresentada pelos pares de pontos (E, i). Este parâmetro é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão do material (relação obtida a partir da derivada da equação de Wagner-Traud na sobretensão nula).

Foram tomadas uma medida do valor de R_p e de potencial de eletrodo aplicado a cada 10 minutos, durante 50 minutos, totalizando cinco pontos por amostra ensaiada.

Após os ensaios, as amostras são lavadas em água corrente, secadas e guardadas em vácuo em dessecador próprio.

3.2 Tratamentos Térmicos

O tratamento térmico utilizado foi o desenvolvido no trabalho de González-Ramírez (2012). Utilizou-se um dilatômetro de têmpera Adamel Lomargy DT1000, presente no Laboratório de Transformações de Fases da Escola Politécnica da USP. O dilatômetro contém um forno aquecido por lâmpadas de fio de tungstênio, um termopar para registros de temperatura e um sensor de deslocamento linear. O resfriamento é realizado através de jato de argônio. A Figura 3.2 mostra o dilatômetro utilizado.



Figura 3.2 - Dilatômetro utilizado para o tratamento térmico dos corpos-de-prova. FONTE: (GONZÁLEZ-RAMÍREZ, 2012).

Os corpos-de-prova foram aquecidos a uma taxa de 40 °C/s até a temperatura de 900 °C, permanecendo nessa temperatura por 180 segundos. Posteriormente resfriados a três diferentes taxas de resfriamento contínuo: 40 °C/s, 10 °C/s e 0,5 °C/s.

A Figura 3.3 contém a representação do tratamento térmico utilizado.

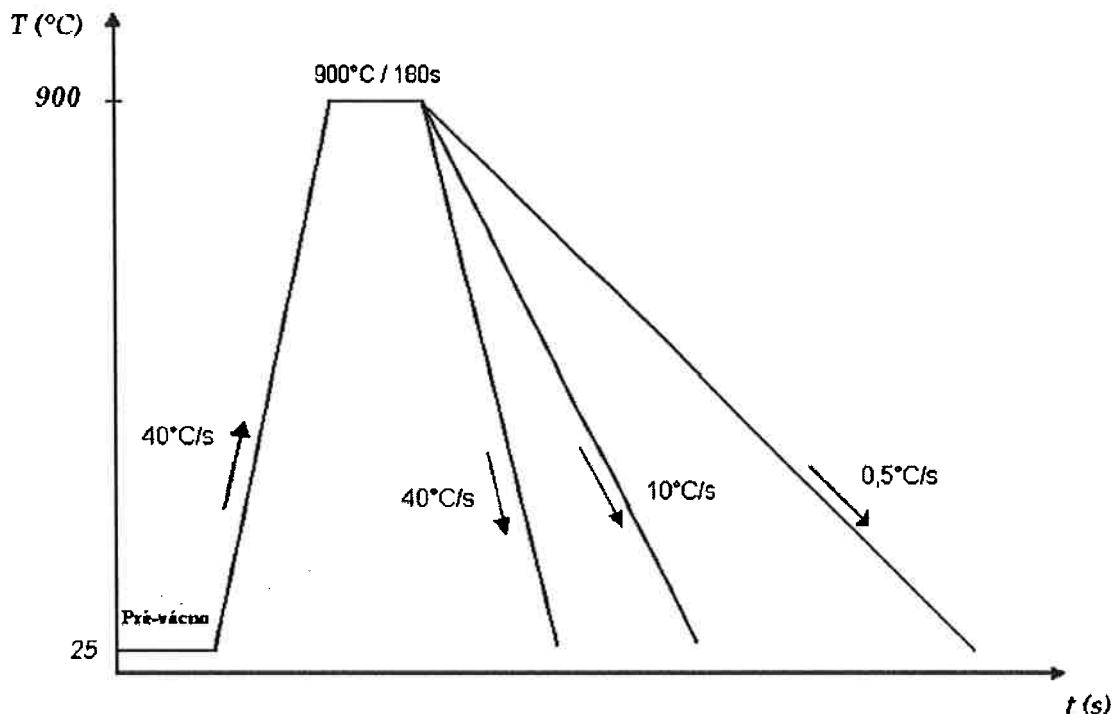


Figura 3.3 - Curva representativa dos tratamentos térmicos utilizados. FONTE: (GONZÁLEZ-RAMÍREZ, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resistência de Polarização

Em trabalho anterior (MIGLIACCIO & ALONSO-FALLEIROS, 2009) foi verificado que o método de Polarização Linear, que determina a R_p , é um método rápido e simples para a classificação da resistência à corrosão de aço ARBL em meio de ácido acético, com ou sem a presença de H_2S . O método de perda de massa envolve longos tempos e corpos-de-prova de maiores dimensões; no método da polarização linear a área exposta do corpo-de-prova é de no máximo 1 cm^2 e o ensaio propriamente dito ocorre em menos de 1 minuto.

Uma característica do método da polarização linear é sua sensibilidade e pequena alteração da superfície ensaiada, uma vez que a polarização anódica não ultrapassa 20mV. A aplicação da polarização linear em função do tempo de imersão permite,

portanto, o acompanhamento das possíveis variações da resistência à corrosão em função do tempo.

Em outra pesquisa (ARMENDRO et al, 2011), a R_p foi determinada para um tubo de especificação API 5L X80, para tempos de imersão de até 8h. Os resultados mostraram que a resistência à corrosão (valor de R_p) se mantém constante durante estes longos períodos de imersão.

Assim sendo, escolheu-se para a presente pesquisa, a determinação dos valores de R_p para tempos de até 1h.

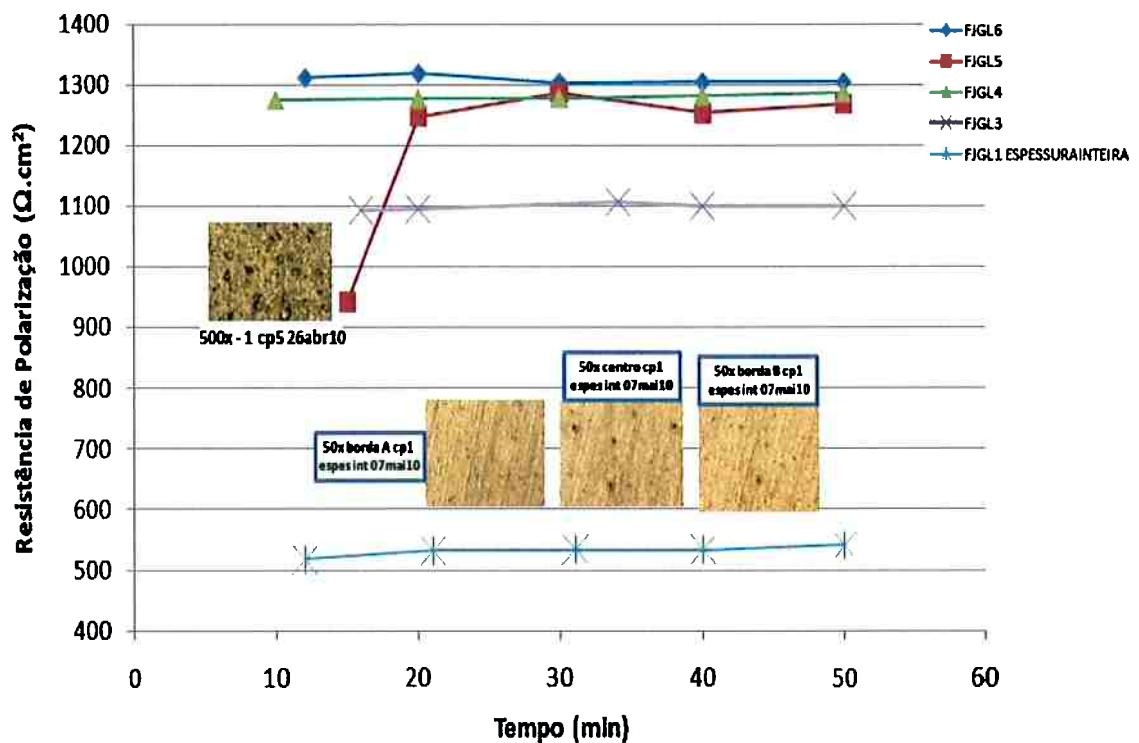


Figura 4.1 - R_p em função do tempo de imersão para a condição tal como recebida, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado. Primeiros resultados. Alguns dos exames em MO estão apresentados próximos às respectivas curvas.

As determinações em função do tempo de imersão (1h) tiveram o objetivo de confirmar que este material teria o mesmo comportamento já observado no trabalho de Migliaccio & Alonso-Falleiros (2009) através de perda de massa e de Armendro et al (2011)

através de Rp por períodos de 8h. E, de fato, como se observa na Figura 4.1, a Rp manteve-se constante com o tempo, exceto para um dos ensaios. A curva FJGL5 apresentou baixo valor de Rp no início da imersão, mas após 20min já tinha o mesmo valor de Rp de outros ensaios. O exame da superfície após o término desse ensaio revelou acentuada corrosão localizada, o que explica o baixo Rp obtido no início do ensaio.

A corrosão localizada está relacionada com o ataque das interfaces das inclusões da matriz, semelhante ao encontrado nos trabalhos de Strobl (2010) e Hincapie-Ladino (2011)

A dissolução de inclusões e outras imperfeições, provavelmente, ocorreu nos primeiros 10min de imersão, gerando, em seguida, uma superfície limpa e livre de defeitos solúveis; essa nova superfície apresentou Rp mais elevado e constante até o término do ensaio.

Apesar da maioria dos corpos-de-prova apresentarem Rp entre 1200 e 1400 cm², alguns ensaios tiveram Rp – constante com o tempo – mas, muito mais baixo. A princípio, pensou-se numa dispersão própria do sistema em estudo, no entanto, o exame das superfícies após ensaio mostrou que eventualmente ocorria corrosão acentuada em algumas regiões das amostras.

Nos primeiros ensaios (da Figura 4.1), os corpos-de-prova foram construídos com superfícies da seção longitudinal da placa. Como a espessura da placa é de 1,9cm, eram obtidos três corpos-de-prova ao longo da espessura, com área de aproximadamente 0,45cm², mas sem a preocupação de se identificar quais eram as bordas e centro da placa.

Um dos ensaios, FJGL1, foi feito com um corpo-de-prova que comportava toda a espessura da placa. O resultado (Figura 4.1) mostrou Rp muito baixo e o exame da superfície mostrou que o centro da placa apresentava corrosão localizada mais intensa do que as bordas.

Como a análise dos procedimentos experimentais não mostrou nenhum erro que pudesse gerar a dispersão observada e o exame das superfícies corroídas indicavam corrosão de regiões específicas em alguns casos, chega-se à conclusão que o método tem sensibilidade suficiente para determinar a real resistência à corrosão da superfície

ensaiada, isto é, variações microestruturais e densidade e tipo de inclusões presentes na superfície de ensaio estariam alterando os valores de Rp. Além disso, exames metalográficos anteriores (GONZÁLEZ-RAMÍREZ, 2012) mostraram que a microestrutura ao longo da espessura da placa não é uniforme.

Assim, iniciou-se um novo bloco de experimentos, agora com a preocupação de identificar a posição do corpo-de-prova na espessura da chapa: região superior; centro e inferior. Os resultados estão apresentados na Figura 4.2.

Foram construídos dois corpos-de-prova para cada posição da placa e cada corpo-de-prova foi ensaiado uma vez, originando duas determinações de Rp para cada caso, que estão apresentadas na Figura 4.2.

Os corpos-de-prova ensaiados foram examinados em MO; não foi possível relacionar a morfologia e intensidade de corrosão com os respectivos valores de Rp. A maioria dos exames mostrou semelhanças entre si. Deve-se lembrar que isso não invalida a conclusão, pois o método da polarização linear é caracterizado por desgastar muito pouco a superfície.

Por sua vez, a morfologia de corrosão caracterizou-se por ser do tipo corrosão localizada, mais do que a generalizada esperada para estes sistemas.

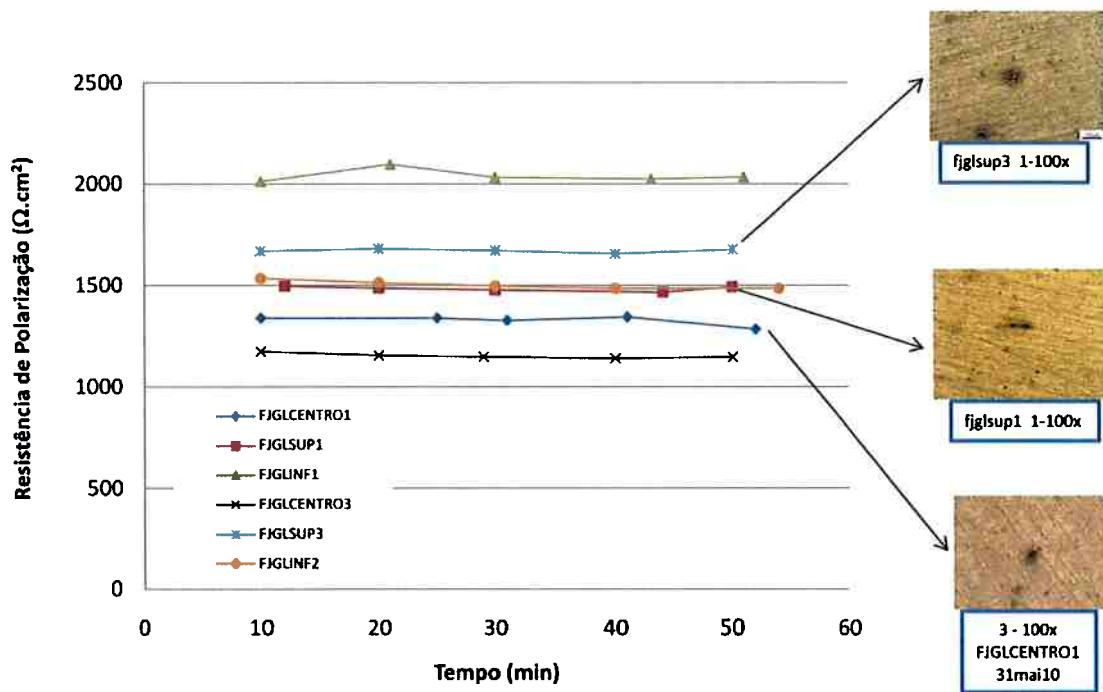


Figura 4.2 - Rp em função do tempo de imersão para a placa na condição tal como recebida, em 0,5% ácido acético desaerado. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da

4.2 Ensaios em eletrólito desaerado sem a presença de H_2S após Tratamentos Térmicos

Nesta etapa foram ensaiados 3 corpos-de-prova para cada uma das regiões (superior, inferior e centro), para cada um dos tratamentos térmicos (10°C/s , $0,5^\circ\text{C/s}$ e *tal como recebido*).

As figuras seguintes apresentam os resultados para os ensaios realizados nos corpos-de-prova tratados a 10°C/s , $0,5^\circ\text{C/s}$ e *tal como recebido*.

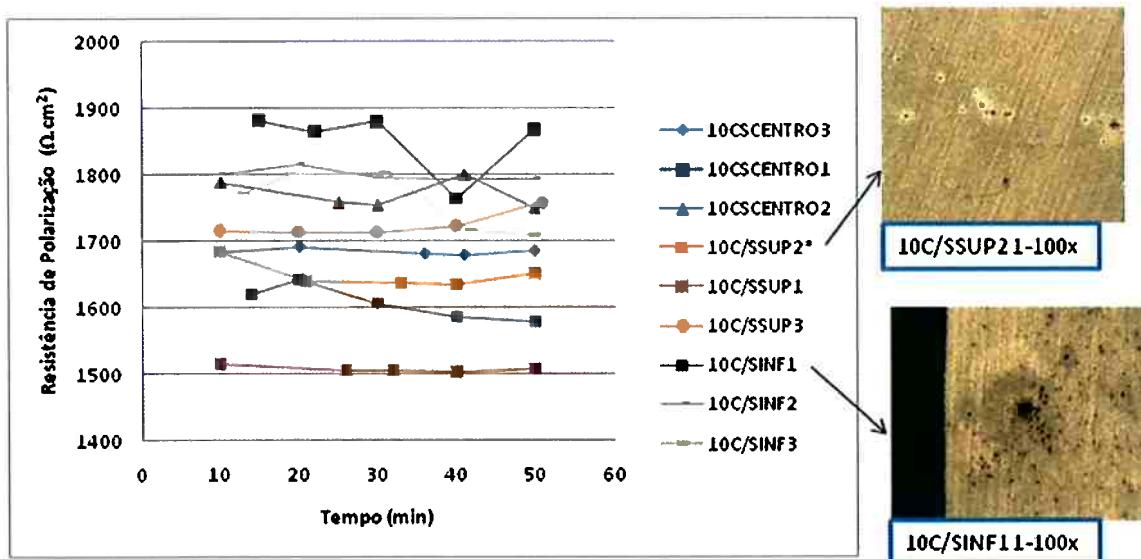


Figura 4.3 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 10°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado. Alguns dos exames em MO estão apresentados próximos às respectivas curvas. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.

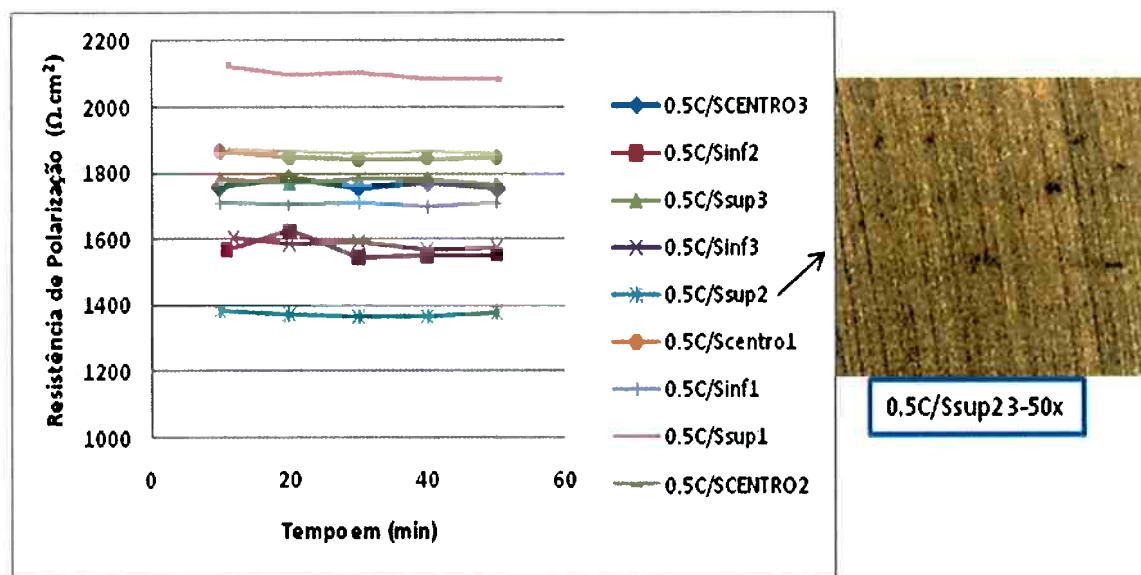


Figura 4.4 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 0,5°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado. Exame em MO apresentado próximo à respectiva curva. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.

Observamos que, como eram esperados, os valores de Rp em cada ensaio são constantes com o tempo. Além disso, através das MOs analisadas, o comportamento é bastante

semelhante em todas as condições de ensaio. A morfologia de corrosão caracteriza-se por um tipo de corrosão localizada, provavelmente dissolvendo inclusões presentes na matriz do aço.

Os valores de R_p também não diferem significativamente entre as condições ensaiadas. Apesar de certa variância decorrente da sensibilidade a que são submetidos os ensaios de resistência a polarização, os resultados variam de forma aleatória em torno de 1000 e 2000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

A Tabela 4.1 e a figura 4.5 explicitam os resultados obtidos nesta etapa. O valor do R_p médio e do desvio padrão foi obtido tomando os 15 pontos para cada condição (5 pontos para cada corpo-de-prova).

Tabela 4.1- Resumo de resultados obtidos nos ensaios em solução 0,5% ácido acético desaerado.

Tratamento	Posição	R _p Médio ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Desvio padrão
Como recebido	Superior	1578	100
	Centro	1238	95
	Inferior	1772	284
10°C.s⁻¹	Superior	1627	94
	Centro	1769	77
	Inferior	1722	91
0,5°C.s⁻¹	Superior	1749	308
	Centro	1826	46
	Inferior	1620	67

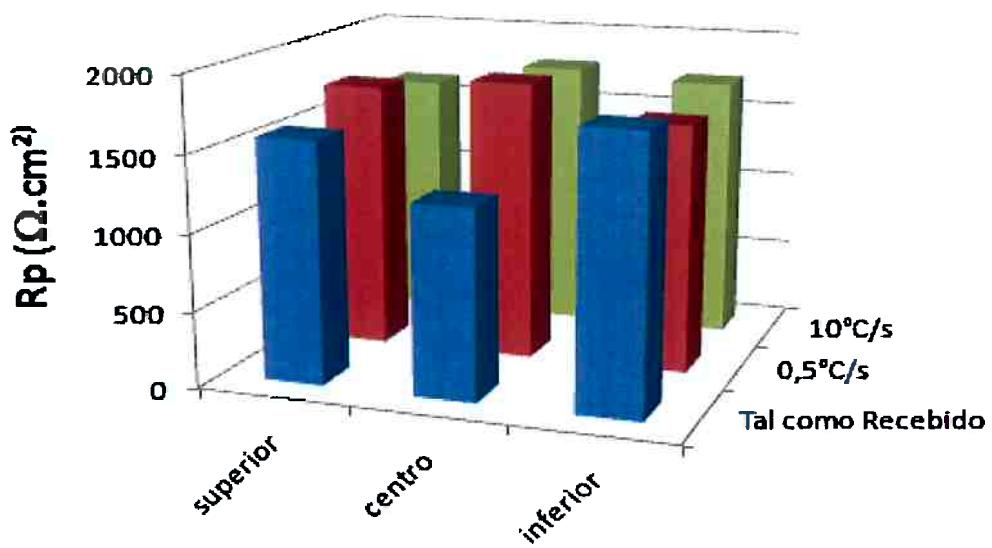


Figura 4.5 - Rps médios em função da posição e do tratamento térmico. 0,5% ácido acético desaerado.

Analisando o gráfico de barras percebemos que apesar dos distúrbios experimentais apresentados os resultados são aproximadamente constantes, tornando a resistência à corrosão do aço praticamente homogênea para todas as condições ensaiadas até aqui.

4.3 Ensaios em eletrólito desaerado com a presença de H₂S

Para estudo da resistência à corrosão em ambiente contendo sulfeto, foram realizados de 2 a 3 ensaios para cada condição de experimento. Os corpos-de-prova também foram divididos segundo a posição relativa à espessura da placa em superior, centro e inferior, e os tratamentos térmicos utilizados foram os resfriamentos a 10°C/s, 0,5°C/s, 40°C/s além dos corpos-de-prova na condição *tal como recebido*.

A reação do H₂S na superfície do metal forma uma película preta (provavelmente compostos de enxofre e oxigênio), o que impediu que fossem obtidas imagens significativas das amostras quando analisadas em microscópio óptico.

As figuras abaixo apresentam os resultados para cada condição ensaiada.

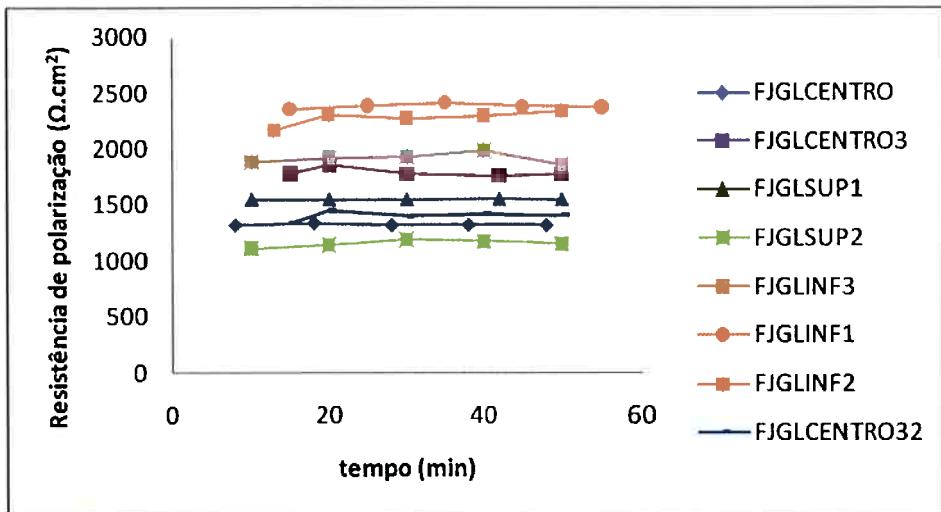


Figura 4.6 - Rp em função do tempo de imersão para a condição tal como recebido, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H₂S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.

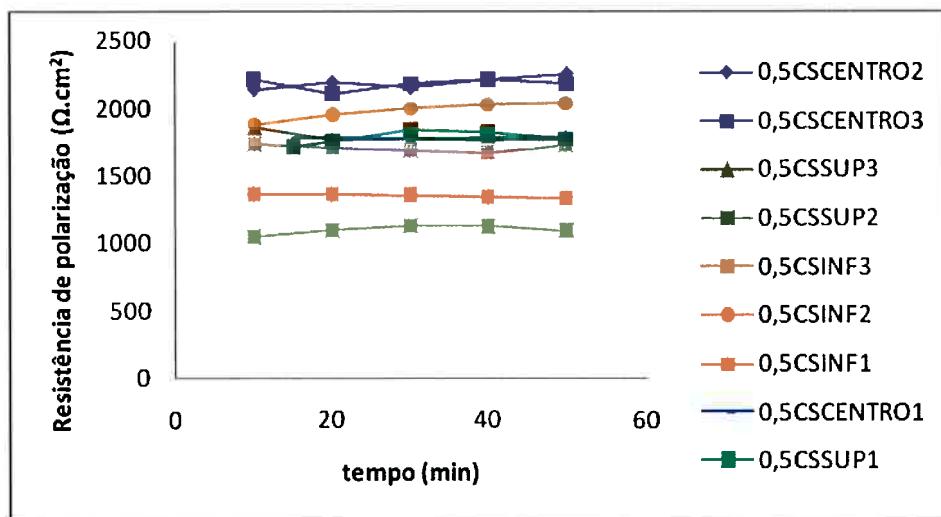


Figura 4.7 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 0,5°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H₂S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.

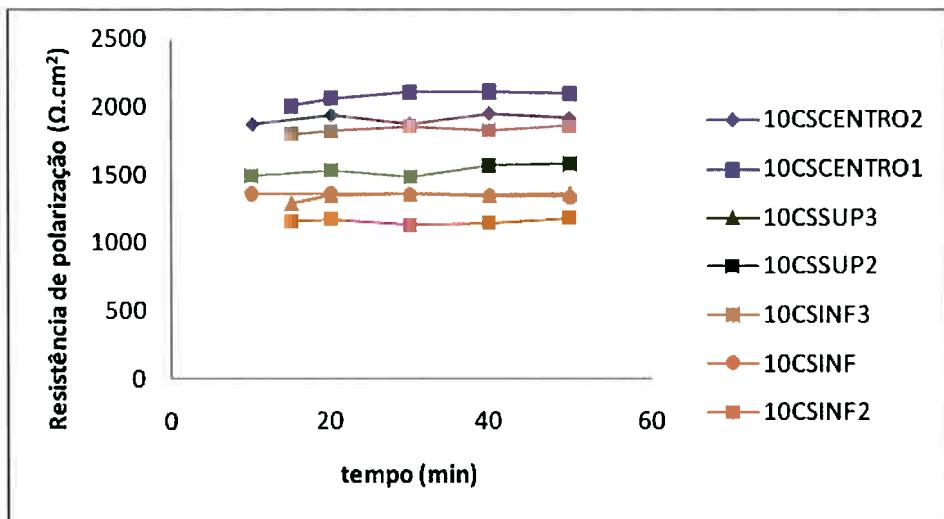


Figura 4.8 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 10°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H₂S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.

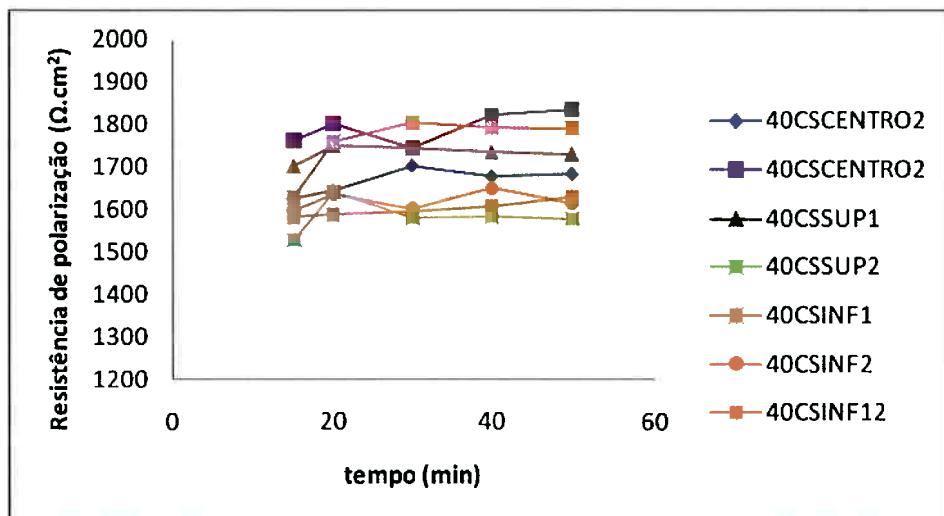


Figura 4.9 - Rp em função do tempo de imersão para a condição 10°C/s, seção longitudinal, 0,5% ácido acético desaerado saturado com H₂S. Corpos-de-prova da posição superior, centro e inferior da placa.

A tabela 4.2 e a figura 4.10 resumem os ensaios realizados com eletrólito contendo H₂S saturado.

Tabela 4.2 - Resumo de resultados obtidos nos ensaios em solução 0,5% ácido acético desaerado.

Tratamento	Posição	R_p médio (Ω.cm²)	Desvio padrão
<i>Como recebido</i>	Superior	1355	210
	Centro	1511	210
	Inferior	2195	214
10°C.s⁻¹	Superior	1440	105
	Centro	1996	96
	Inferior	1450	294
0,5°C.s⁻¹	Superior	1559	339
	Centro	2050	203
	Inferior	1682	268
40°C.s⁻¹	Superior	1658	84
	Centro	1731	75
	Inferior	1660	83

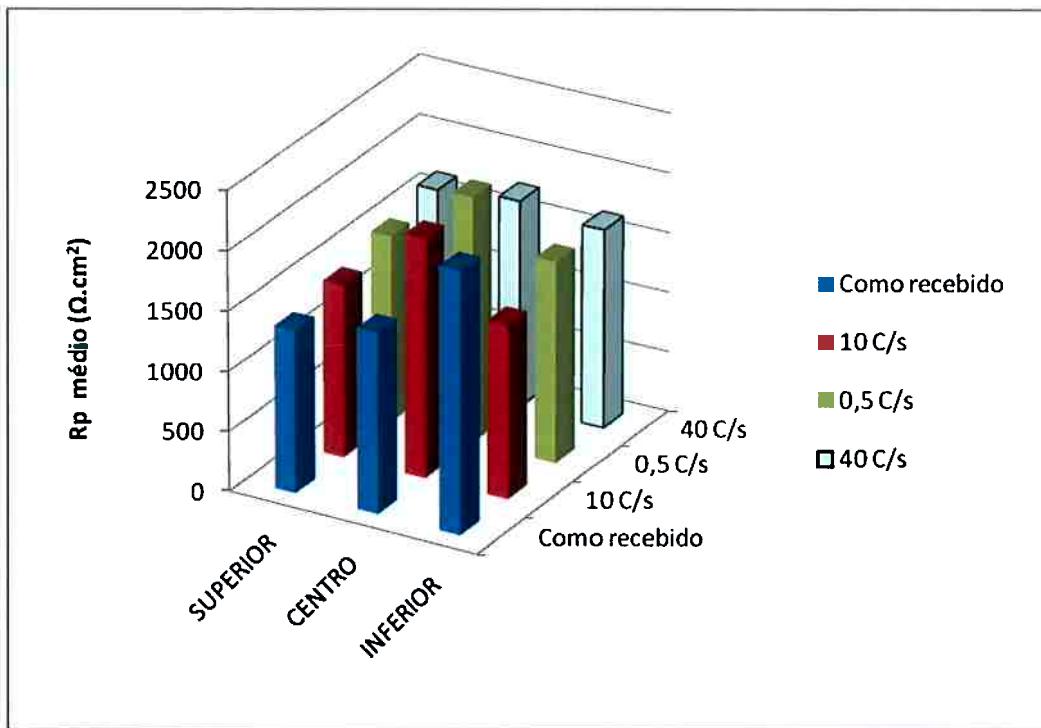


Figura 4.10 - Rps médios em função da posição e do tratamento térmico. 0,5% ácido acético desaerado saturado com H₂S.

Novamente, os resultados se apresentam dispersos de forma aleatória para todas as condições ensaiadas. Os valores de Rp estudados variam em uma faixa entre 1300 e 2100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Analisando a tabela 4.2 e a figura 4.10, percebe-se que também para eletrólito contendo H₂S, a resistência à corrosão do metal base do tubo API 5L X80, deste estudo, independe do tratamento térmico ou de sua posição na espessura da chapa.

5 CONCLUSÃO

Os valores de R_p aqui estudados variam aleatoriamente entre 1000 e 2000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ devido à sensibilidade dos ensaios de resistência à polarização linear. No entanto, observando essa dispersão, não podemos afirmar que os tratamentos térmicos tenham influência na resistência à corrosão.

Também é possível verificar que os dois eletrólitos estudados apresentam resultados semelhantes. Para as condições de ensaio apresentadas neste estudo, o metal possui resistência à corrosão uniforme e praticamente igual se utilizada **solução de ácido acético 0,5% desaerado** e a **solução de ácido acético 0,5% desaerado saturada em H₂S**.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMENDRO, B. N. ; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F. ; GOLDENSTEIN, H. ; ALONSO-FALLEIROS, N. . **Corrosão de um tubo API 5L X80 em meio contendo sulfeto de hidrogênio.** In: 66 Congresso da ABM, 2011, São Paulo. 66 Congresso da ABM. Rio de Janeiro : ABM, 2011. p. 410-419

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. **Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Petróleo 2000-2009.** Rio de Janeiro: ANP, 2010.

CARNEIRO R. ; RATNAPULI, R. ; FREITAS CUNHA LINS, V. **The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking.** Materials Science and Engineering A, vol 357, pag 104 - 110. 2003.

COUTINHO, C. Bottrel. **Materiais Metálicos para Engenharia.** 1^a Ed. Belo Horizonte: Fundacao Christiano Ottoni, 1992. p. 335-360.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização.** 1^a Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2001. p 240-245.

GENTIL, V. **Corrosão.** 5^a Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007. p. 149-152, 173-174.

GONZÁLEZ RAMÍREZ, M. F. **Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas e na Fragilização por Hidrogênio em um Aço Microligado.** Dissertação de Doutorado apresentado a Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.

GORNI, A.A.; SILVEIRA, J.H.D. & REIS, J.S.S. **Metalurgia dos Aços Microligados Usados em Tubos Soldados com Grande Diâmetro.** Corte e Conformação de Metais, 5:59, Março 2010, 50-63.

HEJAZI D, HAQ AJ, YAZDIPOUR N, DUNNE DP, CALKA A, BARBARO F, PERELOMA E.V. **Effect of manganese content and microstructure on the**

susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking. Materials Science and Engineering A, vol 551, pag 40-49. 2012.

HINCAPIE LADINO D. Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos api 5L X65. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica (33002010048P2)) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012

HUANG, F.; LIU, J. ; DENG Z.J. ; CHENG J.H, LU Z.H. ; LI X.G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. Materials Science and Engineering A, vol 527, pag 6997-7001. 2010.

MIGLIACCIO INGLEZ R. Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço Alta Resistência Baixa Liga em presença de sulfeto. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009

MICHLER T, NAUMANN J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels. International Journey of Hydrogen Energy, vol 35, pag 821-832. 2010.

MOHTADI-BONAB M.A. ; SZPUNAR J.A. ; RAZAVI-TOUSI S.S. Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel. International Journey of Hydrogen Energy, vol 38, pag 13831-13841. 2013

SBARAI, Carlos. Corrosão em dutos ganha destaque. Revista Corrosão e proteção. edição nº33. Julho/Agosto 2010.

STROBL COSTA H. Influência das inclusões sobre a corrosão localizada de aços ARBL na presença de sulfeto. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, 2010.

TRESSEDER, R.S. **Stress Corrosion cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys.** NACE, Houston, TX. p. 147. 1977.