

Henrique Strobl Costa

**Influência das Inclusões sobre a  
Corrosão Localizada de Aços ARBL na  
Presença de Sulfeto**

São Paulo  
2010

Henrique Strobl Costa

# **Influência das Inclusões sobre a Corrosão Localizada de Aços ARBL na Presença de Sulfeto**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo.

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Neusa Alonso-  
Falleiros

São Paulo  
2010

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço à todos que participaram da realização deste trabalho. Sem a colaboração do Antonio Lívio da Silva Nunes e Mario Fernando González Ramírez não teria obtido resultados tão bons durante a parte experimental do trabalho. A ajuda do Prof. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, foi fundamental para a base de pesquisa bibliográfica do estudo.

À Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros que acompanhou todos os passos do trabalho, guiando, aconselhando e orientando em todas as etapas, e contribuindo para a realização de um trabalho prazeroso e conclusivo.

Às empresas Tenaris-Confab e CBMM pelo suporte experimental ao Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE/PMT).

À minha família pelo suporte e auxílio durante toda a minha graduação.

Meu agradecimento final fica à minha namorada, Mariana Perez de Oliveira que me apoiou em momentos difíceis, além de incentivar durante as incontáveis horas dedicadas ao desenvolvimento desta dissertação.

## RESUMO

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) tem grande utilização em tubulações e equipamentos de transporte e refino de gás natural e petróleo. Suas boas propriedades mecânicas e corrosivas permitem sua utilização em contato com meios de alta concentração de  $H_2S$ , gerando grandes preocupações com a corrosão localizada ou falha induzida pela presença de hidrogênio (*hydrogen induced cracking* – HIC)

Através da comparação de dois aços API 5L X65, um designado para aplicações *sour* e outro não, o estudo sobre a influência de inclusões na corrosão localizada do aço de ARBL é alvo deste estudo, visando identificar possíveis processos de fabricação que possam melhorar suas propriedades corrosivas.

Análises por microscopia ótica e de varredura foram realizados para caracterização e comparação dos aços e suas inclusões. Ensaios de corrosão segundo a norma da NACE TM0285 também foram realizados para estudo do comportamento das inclusões em meios contendo sulfetos.

Após o ensaio de corrosão foi possível identificar que a morfologia de corrosão nos dois aços foi similar, preferencialmente nas interfaces entre as inclusões e a matriz metálica. Devido a uma diferente composição química e uma maior quantidade de inclusões, o aço não *sour* mostrou-se mais propenso a corrosão, inclusive sofrendo corrosão na matriz metálica, fato não observado no aço para aplicações *sour*.

## ABSTRACT

High strength low alloy steel (HSLA) are largely used in equipments and piping for oil and gas refineries and transport piping. Its good mechanical and corrosive properties allow this steel to be used in contact with high concentration of  $H_2S$ , generating concerns about localized corrosion and hydrogen induced cracking.

Through the comparison of two API 5L X65 steels, one designed for sour services and the other not, the study on the influence of inclusions on the localized corrosion of HSLA steels is target of this study, seeking to identify possible fabrication process that can improve its corrosive properties.

In this study, optical and electronic scanning microscopy were used to characterize the steels and its inclusions. Corrosion tests according to NACE TM0285 standards were conducted to analyze the behavior of inclusions in environments containing sulfides.

After the corrosion tests, it was possible to identify that the corrosion morphology was similar in both steels, with preferential attacks at the interfaces between the inclusions and the metallic matrix. The different chemical composition and a higher inclusion content, the non sour steel showed more prone to corrosion showing also corrosion in the metallic matrix, fact that was not observed in the sour steel.

## Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Histórico da evolução de aços ARBL (2) .....                                                                                                                          | 5  |
| Figura 2 - Efeito do teor de carbono na resistência ao impacto (5).....                                                                                                          | 7  |
| Figura 3 – Normas técnicas mostrando a exigência da redução do teor de enxofre ao longo do tempo (5) .....                                                                       | 9  |
| Figura 4 - Diagrama de Ellingham de compostos de cálcio (5).....                                                                                                                 | 11 |
| Figura 5 - Diagrama ternário CaO / SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) .....                                                                                   | 12 |
| Figura 6 - Distribuição do enxofre em função do teor de sílica na escória (5).....                                                                                               | 13 |
| Figura 7 - Efeito da adição de terras raras na resistência à HIC (5) .....                                                                                                       | 15 |
| Figura 8 - Efeito do teor de enxofre e temperatura de laminação na resistência à HIC (2).....                                                                                    | 16 |
| Figura 9 - Mecanismo de acúmulo de hidrogênio, originando a fratura pela fragilização por hidrogênio (9).....                                                                    | 18 |
| Figura 10 - Permeabilidade de hidrogênio em aços ARBL (10).....                                                                                                                  | 19 |
| Figura 11 - Permeabilidade do hidrogênio no aço em função de sua microestrutura. A1 – Perlita degenerada; A2 – Ferrita acicular; A3 – Perlita degenerada; A4 – Bainita (11)..... | 20 |
| Figura 12 - Critério de medição de trincas .....                                                                                                                                 | 22 |
| Figura 13 - Seleção de materiais para aplicações em ambientes de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S (13).....                                                                    | 23 |
| Figura 14 – Classificação de serviços em função do pH e teor de H <sub>2</sub> S (14) .....                                                                                      | 24 |
| Figura 15 – Montagem para o ensaio de corrosão por H <sub>2</sub> S .....                                                                                                        | 29 |
| Figura 16 – Painel de controle de injeção de gases: N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S .....                                                                                      | 29 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 17 - Amostras imersas no eletrólito desaerado antes da injeção de $H_2S$ ..... | 31 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 18 - Aspecto da quantidade e distribuição das inclusões nos materiais estudados. (a) X65NS longitudinal; (b) S65S longitudinal; (c) X65NS transversal; (d) X65S transversal. Microscopia óptica. Amostras polidas. Sem ataque. .... | 33 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19 – Aspecto da quantidade e distribuição das inclusões da amostra de aço X65S mostrada na Figura 18b. Microscopia eletrônica de varredura. Amostra polida. Sem ataque. Aumento: 250x..... | 35 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20 - Aspecto da quantidade e distribuição das inclusões da amostra de aço X65NS mostrada na Figura 18a. Microscopia eletrônica de varredura. Amostra polida. Sem ataque. Aumento: 250x..... | 35 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21 - Inclusões presentes no aço X65S e suas correspondentes análises químicas por EDS ..... | 37 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22 - Inclusões presentes no aço X65NS e suas correspondentes análises químicas por EDS ..... | 39 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23 - Comparação da morfologia da superfície dos aços antes e após ensaio de imersão. Secções longitudinais por microscopia ótica. Aumento: 50x..... | 41 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 24 - Comparação da morfologia da superfície dos aços antes e após ensaio de imersão. Secções longitudinais por microscopia ótica 200x ... | 42 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25 - Morfologia da superfície do aço X65S após o 1º ensaio de imersão. Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 100x..... | 43 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26 - Morfologia da superfície do aço X65S após o 2º ensaio de imersão. Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 200x..... | 43 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27 - Partícula de sílica observada após ensaio de corrosão, proveniente do desgaste da ponta porosa .....                                                                                                                | 44 |
| Figura 28 – Inclusões do aço X65S após o 1º ensaio de imersão, sem apresentar corrosão em seu entorno.....                                                                                                                      | 45 |
| Figura 29 - Inclusões do aço X65S após o 2º ensaio de imersão.....                                                                                                                                                              | 46 |
| Figura 30- Morfologia da superfície do aço X65NS após o 1º ensaio de imersão. Nota-se partículas de sílica proveniente do desgaste da ponta porosa de injeção de gases. Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 100x..... | 47 |
| Figura 31- Morfologia da superfície do aço X65NS após o 2º ensaio de imersão. Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 200x.....                                                                                           | 47 |
| Figura 32 - Inclusões do aço X65NS após o 1º ensaio de imersão, apresentando corrosão acentuada em seu entorno. ....                                                                                                            | 48 |
| Figura 33 - Inclusões do aço X65NS após o 2º ensaio de imersão, apresentando corrosão acentuada em seu entorno. A microestrutura também foi revelada neste ensaio.....                                                          | 50 |



## **Índice de tabelas**

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Comparação das propriedades mecânicas de diferentes tipos de aços (3) ..... | 4  |
| Tabela 2 - Comparativo entre testes da BP e NACE (2) .....                             | 21 |
| Tabela 3 - Critérios para seleção de materiais resistentes à HIC (15).....             | 25 |
| Tabela 4 - Composição Química.....                                                     | 27 |

# SUMÁRIO

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução .....                                                 | 1  |
| 1.1. Objetivos .....                                                | 1  |
| 2. Revisão Bibliográfica.....                                       | 2  |
| 2.1. Características de aços ARBL.....                              | 3  |
| 2.2. Influência de elementos de liga nas propriedades do aço ARBL   | 6  |
| 2.3. Processos de dessulfuração .....                               | 9  |
| 2.4. Controle do formato de inclusões.....                          | 14 |
| 2.5. Fratura por fragilização por hidrogenio (HIC) .....            | 17 |
| 2.6. Teste de resistência à HIC .....                               | 20 |
| 2.7. Critérios de seleção para aplicações <i>sour</i> .....         | 23 |
| 3. Materiais e Métodos.....                                         | 27 |
| 3.1. Amostras .....                                                 | 27 |
| 3.2. Preparação dos corpos-de-prova .....                           | 27 |
| 3.3. Ensaio de corrosão.....                                        | 28 |
| 4. Resultados e Discussão.....                                      | 33 |
| 4.1. Caracterização das inclusões - MO.....                         | 33 |
| 4.2. Caracterização das inclusões - MEV.....                        | 34 |
| 4.3. Morfologia de corrosão em meio contendo H <sub>2</sub> S ..... | 40 |
| 4.3.1. Aço X65S .....                                               | 43 |
| 4.3.2. Aço X65NS.....                                               | 47 |
| 5. Conclusões .....                                                 | 51 |
| 6. Referências Bibliográficas.....                                  | 53 |

## 1. Introdução

Com a constante utilização do petróleo como principal fonte de energia mundial há décadas, o que antigamente era considerado um petróleo de difícil extração ou de baixa qualidade, hoje passa a ser a única opção após anos de extração das jazidas mais bem localizadas ou de menor teor de impurezas.

No caso do Brasil, onde quase todas as jazidas estão localizadas fora do continente, em jazidas *off-shore*, o desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão pela água marítima foi necessário.

A descoberta das reservas do Pré-Sal também tem provocado grandes mudanças na forma de extração e refino de petróleo no Brasil. Além das grandes distâncias entre a superfície até a jazida, o ambiente marítimo e o alto teor de enxofre presente no nosso petróleo fazem necessários estudos e desenvolvimento de novos materiais com alta resistência mecânica e também resistentes à corrosão em meios contendo sulfeto.

Aços carbono de alta resistência e baixa liga (ARBL) têm se mostrado extremamente importantes em toda a cadeia de exploração do petróleo, sendo utilizados desde a condução do petróleo até processos de refino.

### 1.1. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é caracterizar duas amostras de tubos de aço ARBL quanto à natureza das inclusões e sua relação com a corrosão localizada em meio de ácido acético contendo cloreto de sódio e ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S).

## 2. Revisão Bibliográfica

Atualmente a extração e refino de petróleo movimentam grande parte da indústria metalúrgica do país, sendo a Petrobras o principal cliente das maiores caldeirarias do país. Numa análise mais ampla da cadeia produtiva, isso também faz com que fabricantes de materiais procurem desenvolver novos produtos, otimizando as propriedades mecânicas de aços, visando produzir aços versáteis e resistentes, possibilitando suas aplicações em diversas estruturas e máquinas, atendendo a normas de qualidade cada vez mais rigorosas.

Além de boas propriedades mecânicas, há também uma grande preocupação com a durabilidade e segurança desses equipamentos. É amplamente conhecido o fato da água do mar ser altamente corrosiva, e apesar da utilização de uma série de equipamentos de remoção de água salina, ainda se encontra uma grande quantidade de água do mar em mistura com o gás natural ou petróleo (1). Já o gás natural e petróleo trazem como principal impureza o enxofre, que ao interagir com o hidrogênio, manifesta-se em forma de  $H_2S$ . Quando presente em mais de 17ppm o meio passa a ser altamente corrosivo e comumente chamado de meio *sour*, ou sulfuroso. Por outro lado, qualquer presença de  $H_2S$  gera um grande potencial para a criação de hidrogênio livre, aumentando o risco de falhas devido à fratura induzida por hidrogênio (2).

As falhas causadas pela fragilização por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC) tendem a se formar sem sinais prévios. Ao juntar isso com as altas pressões e/ou temperatura às quais estão submetidos o petróleo ou seus

derivados, as consequências de acidentes podem ser catastróficas, trazendo altos custos para reparo ou até risco de vida aos operadores de equipamentos.

## **2.1. Características de aços ARBL**

Alvo deste estudo, os aços ARBL são amplamente utilizados em reatores, vasos de pressão, navios, estruturas *offshore* e *pipelines* tornando-se materiais extremamente importantes na cadeia de beneficiamento do petróleo (3). Sua versatilidade permite a utilização em equipamentos que trabalham tanto em altas quanto baixas temperaturas, e em equipamentos de grandes diâmetros suportando grandes pressões.

Durante a evolução da indústria metalúrgica, o aumento da resistência mecânica em aços nunca foi um problema muito difícil de contornar; métodos como adição de elementos de liga e tratamentos térmicos sempre foram amplamente utilizados com sucesso.

No caso de aços estruturais utilizados na indústria de *oil & gas*, o aumento de resistência deve ocorrer sem perdas em outras propriedades como a ductilidade, dureza e soldabilidade, o que normalmente ocorre quando se tem teores elevados de carbono ou de elementos de liga. O método encontrado para obter o aumento de resistência e ainda garantir essas propriedades foi o refino do tamanho de grão.

Os benefícios trazidos pelo refino de grão podem ser vistos pela sua alta resistência e diminuição da temperatura de transição para fraturas dúctil-frágil. Isso permitiu a utilização de aços ARBL em baixas temperaturas com a segurança de que não ocorram fraturas frágeis no material.

Evitar fraturas frágeis é importante, mas isso não quer dizer necessariamente que o material terá boa tenacidade. Para evitar a propagação de fraturas frágeis em tubulações sob altas tensões, é necessária a produção de aços extremamente limpos, pois a ductilidade do material está diretamente ligada ao número de defeitos ou inclusões no aço.

Ao aliar todas essas características, chegamos aos aços conhecidos como ARBL, que além de atingir boas propriedades mecânicas, mostram boa resistência à corrosão atmosférica e à fragilização por hidrogênio, apesar de não alcançar a mesma resistência à corrosão de aços inoxidáveis.

**Tabela 1 - Comparação das propriedades mecânicas de diferentes tipos de aços (3)**

| Tipo de Aço                            | Limite mínimo de escoamento |              | Limite mínimo de resistência à tração |              | Ductilidade mínima (alongamento em 50mm), % |
|----------------------------------------|-----------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------------|
|                                        | MPa                         | ksi          | MPa                                   | ksi          |                                             |
| Baixo Carbono                          | 170-250                     | 25-36        | 310-415                               | 45-60        | 23-30                                       |
| Carbono- manganês<br>Laminado a quente | 250-400                     | 36-58        | 415-690                               | 60-100       | 15-20                                       |
| <b>ARBL</b>                            | <b>275-450</b>              | <b>40-65</b> | <b>415-550</b>                        | <b>60-80</b> | <b>18-24</b>                                |
| Aço carbono<br>normalizado             | 200                         | 29           | 415                                   | 60           | 24                                          |
| Aço carbono<br>temperado e revenido    | 550-690                     | 80-100       | 660-760                               | 95-110       | 18                                          |

A Tabela 1 mostra uma comparação de propriedades mecânicas entre vários tipos de aço. Como se pode observar, a alta resistência mecânica aliada

a uma boa ductilidade do aço ARBL permite uma diminuição na espessura dos equipamentos em que são utilizados, resultando na economia de material em relação ao aço carbono comum, que possui resistência mecânica inferior. Isso traz um grande benefício à produção e transporte de equipamentos, diminuindo o peso total da estrutura.

Na Figura 1 pode-se ver que entre as décadas de 60 e 90 houve uma grande melhora nas propriedades dos aços ARBL, permitindo sua utilização em *pipelines* de maiores espessuras e diâmetros, ou equipamentos suportando maiores pressões.

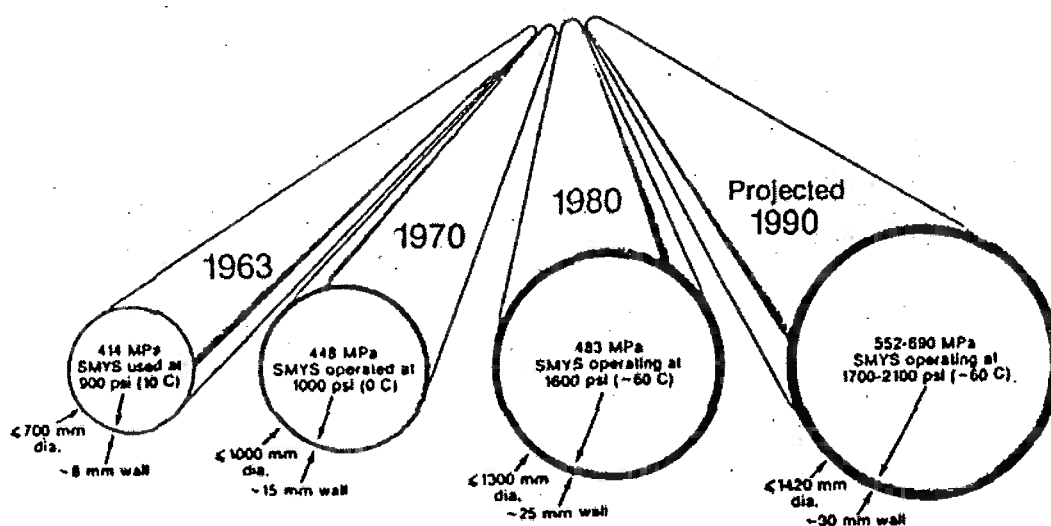


Figura 1 - Histórico da evolução de aços ARBL (2)

Durante essa evolução na produção dos aços ARBL, alguns fatores se mostraram muito importantes para a obtenção de propriedades cada vez melhores. O controle ou adição de alguns elementos e a utilização de processos de fabricação para controle da microestrutura, discutidos adiante são a razão da melhoria das propriedades dos aços ARBL.

## **2.2. Influência de elementos de liga nas propriedades do aço ARBL**

Os aços ARBL são definidos por teores de carbono entre 0,05% e 0,025% visando melhor conformabilidade e soldabilidade, e teor de manganês até 2,0% garantindo boas propriedades mecânicas. Pequenas quantidades de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio e zircônio podem ser adicionados em variadas composições, alterando com isso, principalmente suas resistências mecânica e à corrosão. As propriedades garantidas pelos elementos de liga podem eliminar a necessidade de tratamentos térmicos posteriores à sua fabricação, mas alguns tratamentos térmicos como a normalização, têmpera e revenimento ainda podem ser feitos para obtenção de melhores características (3).

A adição de diferentes elementos de liga traz diferentes efeitos tanto nas propriedades mecânicas como nas propriedades corrosivas do aço, e seus efeitos podem ser facilmente encontrados em literatura. Mas a combinação de diferentes elementos raramente tem propriedades aditivas, e caso feito de forma inadequada pode acarretar em uma redução nas propriedades do aço.

Com o desenvolvimento de aços microligados, onde há a adição de baixos teores de elementos de liga, foi possível obter aumentos consideráveis na ductilidade e dureza. Temperaturas de transição dúctil-frágil foram abaixadas devido a melhor controle de tamanho de grão, assim como a fina precipitação de carbonetos garante uma maior dureza.

A adição dos elementos de liga é feita durante o refino do aço, e espera-se que eles não formem compostos estáveis a 1600°C, onde o aço encontra-se liquefeito. O ideal seria a formação de compostos abaixo de 1400°C, enquanto



o aço ainda encontra-se na fase austenítica, e então durante o resfriamento do lingote, atuar como barreira para o crescimento de grão durante a transição austenita-ferrita e austenita-cementita, obtendo com isso uma estrutura fina de grãos de ferrita. Após o resfriamento do lingote, elementos como Ni, P, Si e Cu mantêm-se em solução sólida na ferrita, enquanto o Cr, Mo, Nb, Ti e V tendem a formar precipitados de carbonetos ou nitretos (4).

Assim como pequenas alterações de composição química podem influenciar as propriedades finais do aço, o processo de fabricação também pode causar alterações nas características dos aços ARBL.

Processos como a laminação controlada garante um melhor controle sobre as temperaturas de solidificação, portanto na formação de precipitados. A normalização também trás benefícios ao eliminar eventuais tensões geradas durante a laminação, garantindo também uma melhor resistência ao impacto.

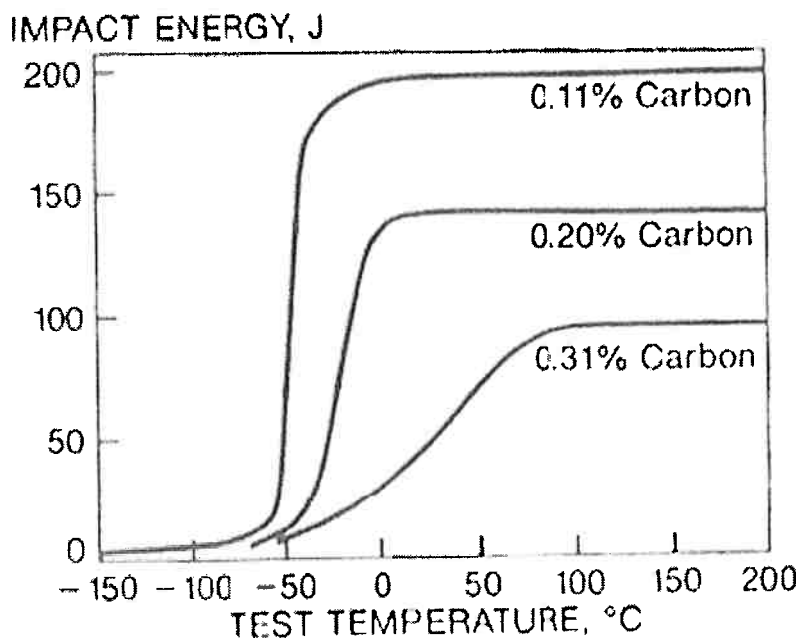


Figura 2 - Efeito do teor de carbono na resistência ao impacto (5)

A Figura 2 mostra como o teor de carbono afeta a resistência a impacto nos aços. É possível observar claramente a existência da temperatura onde ocorre transição na absorção de energia na fratura devido à transição dúctil-frágil, o que mostra que o carbono tem uma grande capacidade de alterar não só a resistência ao impacto, mas também a microestrutura do aço.

Apesar do número ou tipo de inclusões, ou precipitados, trazerem pouco ou nenhum efeito nessa transição. O patamar, mostrado na faixa de 200 J para aços com 0,11% de carbono, representa o limite superior de energia absorvida, e este sim é altamente influenciado pelo número e tipo de inclusões.

O enxofre é um elemento que tem uma alta reatividade no aço, e tende a formar sulfetos, e estes são altamente deformáveis durante a laminação. Como principal desvantagem de uma inclusão deformável tem-se a anisotropia na resistência ao impacto do aço. Uma vez que uma inclusão esférica é deformada na laminação, esta passa a ter uma forma fina e alongada, fazendo com que a resistência ao impacto na direção transversal à laminação seja menor que a na direção de laminação.

Existe também uma ligação direta entre o teor de enxofre e a resistência à corrosão. Adiante será discutido e mostrado que altos teores de enxofre alteram negativamente resultados em testes de HIC.

Processos como a dessulfuração, desoxidação, desgaseificação a vácuo e controle de forma de sulfetos são normalmente exigidos por norma em caso de aplicações mais severas, por trazer grandes melhoras nas resistências mecânicas e corrosivas dos aços (3).

### 2.3. Processos de dessulfuração

Durante o desenvolvimento de aços para aplicações em meios *sour*, o teor de enxofre passou a ser restringido por normas a valores cada vez menores. A Figura 3 evidencia essa restrição, mostrando que com desenvolvimento de novas ligas entre anos 60 e 80 o teor de enxofre permitido passou de 0,04% para 0,01%. Hoje em dia normas da Petrobras como, por exemplo, a N-1706(6), que especifica requisitos especiais para aços utilizados na fabricação de vasos de pressão, exige teores máximos de enxofre de 0,005%. A partir desta necessidade, processos de dessulfuração passaram a ser essenciais na fabricação do aço.

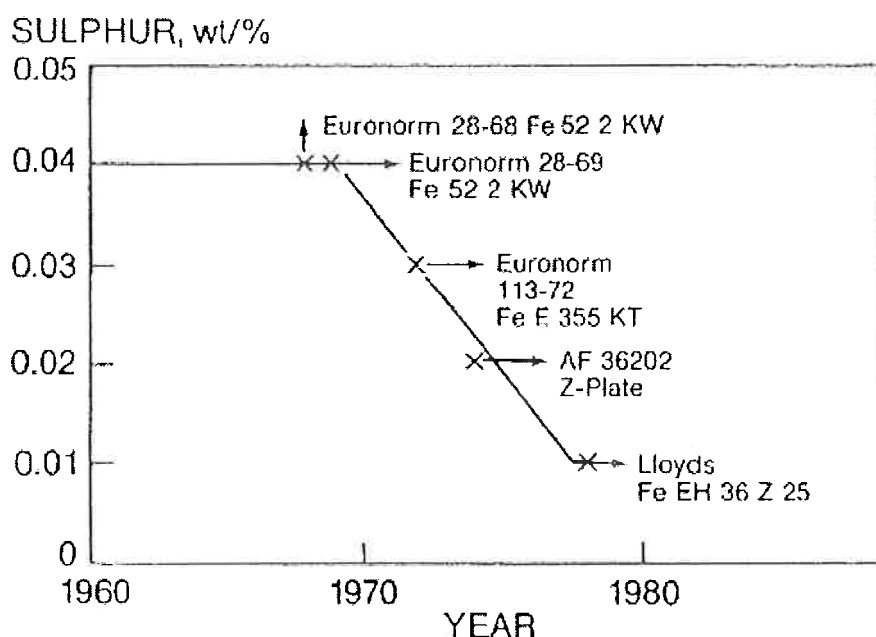
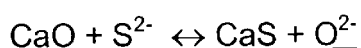


Figura 3 – Normas técnicas mostrando a exigência da redução do teor de enxofre ao longo do tempo (5)

Atualmente o método mais utilizado para dessulfuração do aço é o da adição de óxidos de cálcio e silício durante o processo de aciaria. Apesar de ser possível fazer a dessulfuração do aço no alto forno, normalmente tende a se fazê-la na aciaria, onde é possível ter melhor controle das reações.

**Equação 1 - Equilíbrio CaO - CaS**



A Equação 1 mostra o equilíbrio entre o óxido de cálcio e o sulfeto de cálcio. Para que este equilíbrio seja deslocado para a direita, favorecendo a formação de CaS, é necessário que haja uma constante remoção de oxigênio do aço mantendo uma baixa concentração de oxigênio, assim como para evitar que sejam produzidos outros tipos de óxidos indesejáveis, como por exemplo o FeO ou Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Uma constante agitação do banho também é desejável para que haja uma homogeneidade na dispersão dos elementos, e evitando que haja pontos de maior concentração de oxigênio, o que também significa uma diminuição do rendimento da dessulfuração. A injeção de gases inertes normalmente é mantida por um certo período após o fim da desoxidação para garantir que seja feita a remoção total do oxigênio do aço, evitando que haja um processo de reoxidação dos sulfetos formados.

A Figura 4 mostra o efeito da temperatura na estabilidade relativa dos nitretos, carbetos, sulfetos e óxidos do cálcio. O diagrama de Ellingham mostra a energia livre necessária para a formação do composto nas condições padrão, dada certa temperatura. É possível observar que devido a baixa energia de

formação, compostos como o CaS e o CaO tem maior potencial termodinâmico para serem formados do que o  $\text{CaC}_2$  e o  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . Em contrapartida, observa-se que independente da temperatura, o CaO tem sempre energia de formação menor que o CaS, e portanto mostrando novamente que um bom processo de desoxidação deve ser utilizado para que esse equilíbrio seja deslocado para a formação do CaS.

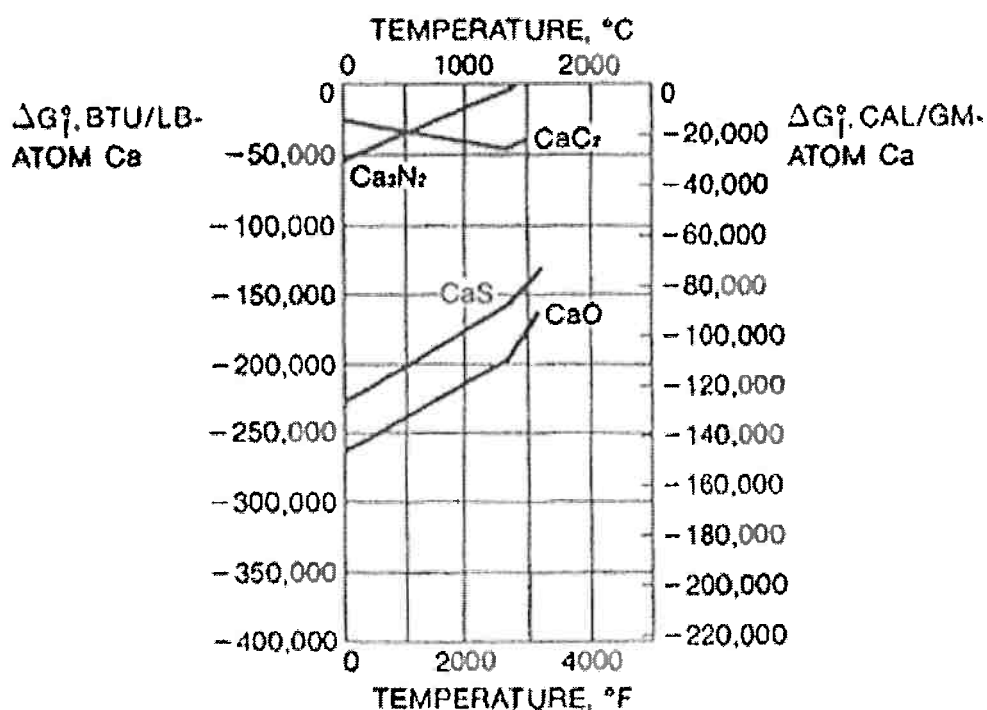
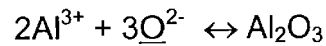


Figura 4 - Diagrama de Ellingham de compostos de cálcio (5)

O processo de desoxidação, também conhecido como acalmamento, é feito a partir da adição de alumínio durante os processos de panela, junto da dessulfuração. A adição de alumínio faz com que a reação descrita pela Equação 2 ocorra, gerando alumina a partir do oxigênio livre e do alumínio. Além da remoção de oxigênio livre do banho, a formação de alumina diminui o

ponto de fusão da cal. A solubilização do CaO favorece cineticamente a reação com o enxofre, fazendo com que a eficiência do processo todo seja melhorada.

#### Equação 2- Equilíbrio alumínio - alumina



A Figura 5 mostra o diagrama de fases ternário do sistema CaO / SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando que é possível reduzir a temperatura de fusão do CaO de 2500°C para cerca de 1300°C com a adição de SiO<sub>2</sub> e a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e portanto se tornando solúvel nas temperaturas próximas de 1600°C onde o aço é líquido.

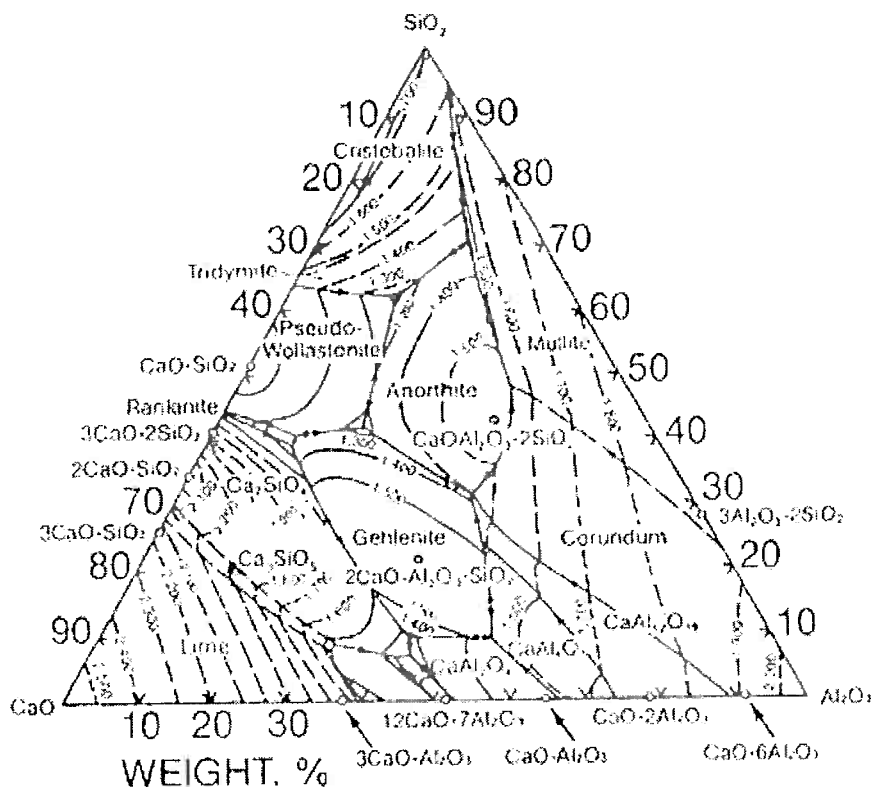


Figura 5 - Diagrama ternário CaO / SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5)

A Figura 6 mostra que há uma taxa ideal para que a adição de sílica melhore o rendimento do CaO na remoção de enxofre do banho ( $K_m$ ). É possível observar que com uma pequena adição de sílica à cal, há uma maior quantidade de enxofre retida na escória ( $K_s$ ).

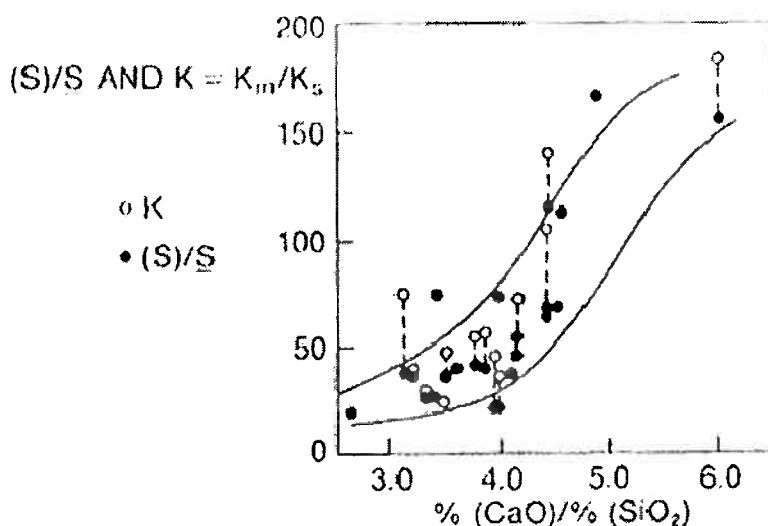


Figura 6 - Distribuição do enxofre em função do teor de sílica na escória (5)

A utilização do processo de dessulfuração pela adição de cálcio e silício não é o único, mas é o mais utilizado. Por ser feito após a etapa de fabricação do ferro gusa, há um aumento significativo de rendimento no alto forno devido à diminuição da quantidade de cal adicionada.

Outro fator em favor da utilização do cálcio é que seu preço é consideravelmente mais baixo que o das terras raras. Além disso, por ter peso atômico de duas a três vezes menos que as terras raras, é necessária uma quantidade muito menor de cálcio do que se fossem utilizadas as terras raras para a remoção da mesma quantidade de enxofre.

Apesar dessas vantagens econômicas, assim como grande parte dos processos que tem como fim melhorar as propriedades de um aço, a dessulfuração ainda trás um aumento significativo no preço do aço. Os aços fabricados com este processo têm um elevado custo de produção devido ao alto investimento em equipamentos.

Além disso, a sílica e os subprodutos da dessulfuração são extremamente corrosivos até mesmo para os melhores refratários disponíveis para aplicações siderúrgicas, trazendo muito mais gastos com a reposição destes refratários. Isso faz com que hoje em dia algumas usinas busquem novos métodos de seleção de material, e com isso diminuindo a quantidade de adições para dessulfuração.

#### **2.4. Controle do formato de inclusões**

Por melhor que seja o processo de dessulfuração, remover o enxofre a teores muito abaixo de 0,005% não é viável. Isso faz com que mesmo com um baixo teor de enxofre, as inclusões deformáveis de sulfetos permaneçam no aço, e que após a laminação ainda afetam adversamente a resistência ao impacto na direção transversal à laminação.

O formato das inclusões é um fator determinante para uma boa resistência ao HIC, pois as inclusões alongadas ou angulosas são fontes de tensões e sítios de armazenamento de hidrogênio livre. Esse fato é evidenciado pela Figura 7 e Figura 8 onde é possível observar um grande aumento na resistência ao HIC devido à adição de terras raras para controle de formato dos sulfetos.



A Figura 7 mostra o efeito da quantidade de hidrogênio difundido no aço no número de trincas geradas no material devido ao HIC. Nota-se que existe um valor ótimo para a adição de elementos para controle de forma das inclusões, onde se atinge um patamar e evita-se que mais trincas se formem independente da quantidade de hidrogênio difundida no metal.

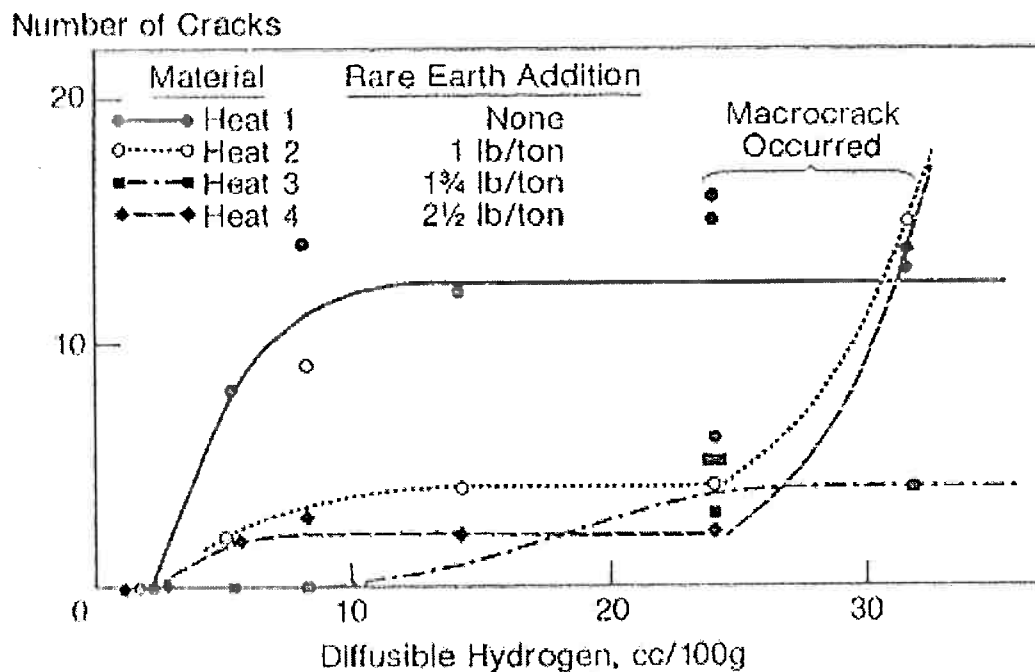


Figura 7 - Efeito da adição de terras raras na resistência à HIC (5)

A Figura 8 mostra dois efeitos importantes na resistência ao HIC. O primeiro é o de que a microestrutura do aço é diretamente responsável por uma boa resistência ao HIC, uma vez que a temperatura de laminação trás grandes variações no tamanho de trinca gerada. O segundo, e mais importante efeito é de que a utilização de um método de controle de forma de sulfetos, onde o efeito da microestrutura passa a ser minimizado na resistência à HIC, uma vez

que este processo trás uma diminuição do tamanho das inclusões, assim como uma maior dispersão das mesmas pelo aço.

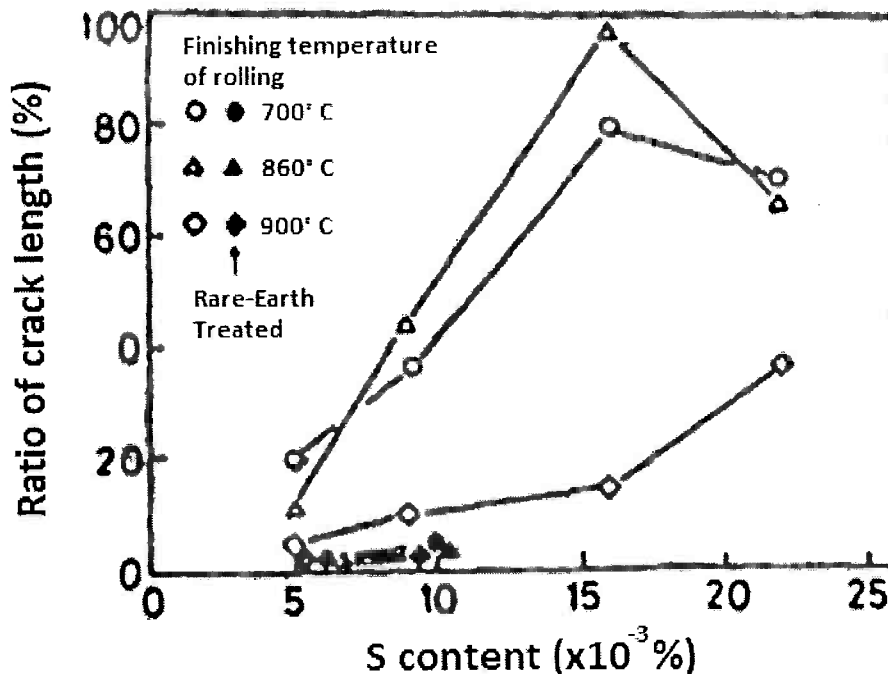


Figura 8 - Efeito do teor de enxofre e temperatura de laminação na resistência à HIC (2)

Assim como na dessulfuração, o método mais utilizado para controle de forma de sulfetos é a adição em panela de cálcio e silício, podendo também ser feita a adição de alguns elementos tais como terras raras, zircônio ou titânio. As vantagens e desvantagens também da adição de um ou outro elemento são as mesmas discutidas para a dessulfuração.

O cálcio altera o formato das inclusões de agulhas para glóbulos esféricos menores e dispersos, trazendo uma série de benefícios aos aços ARBL como, por exemplo, a melhora na soldabilidade e absorção de energia em caso de impacto transversal.

A globulização das inclusões é apenas eficaz após bons tratamentos de dessulfuração (2), e ainda hoje tem seus efeitos discutidos no caso de aços com teores muito baixos de fósforo e enxofre.

## **2.5. Fratura por fragilização por hidrogenio (HIC)**

Apesar também de uma crescente preocupação em fabricar aços com baixos teores residuais de enxofre e oxigênio, assim como uma menor quantidade de inclusões não metálicas, a absorção de hidrogênio tanto na aciaria quanto na fabricação dos lingotes é uma grande preocupação para a indústria metalúrgica, principalmente para aços que terão aplicações em meios *sour*, onde o teor de hidrogênio no meio também é alto.

O hidrogênio é um elemento responsável e presente em vários tipos de corrosão, por exemplo a fratura pela fragilização por hidrogênio (*hydrogen induced cracking* – HIC), a fratura sob tensão, perda de ductilidade e outros, podendo manifestar não só nos diferentes tipos de aço, como também em vários materiais não ferrosos (7).

Na aplicação de aços ARBL em meios *sour* com baixas tensões aplicadas, o tipo de falha mais frequente é o HIC. Em meios onde há a combinação de altas pressões parciais de  $H_2S$  e a aplicação de tensões elevadas, a falha tende a ocorrer devido a fratura sob tensão devido a sulfetos (*Sulfide Stress Corrosion Cracking* – SSCC), que na verdade se trata de um caso especial de fratura sob tensão devido ao hidrogênio (7).

O HIC ocorre quando há o acúmulo de hidrogênio atômico em defeitos na microestrutura ou em torno de inclusões, como esquematizado na Figura 9,

gerando  $H_2$ . Caso haja um aumento da pressão no local é originada uma trinca, que aliada ao defeito inicial na microestrutura tem uma propagação rápida (8).

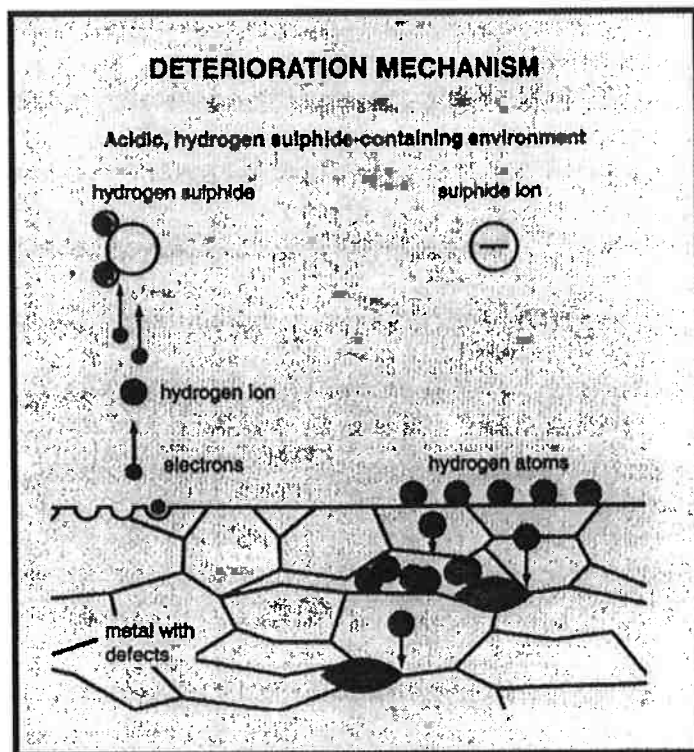
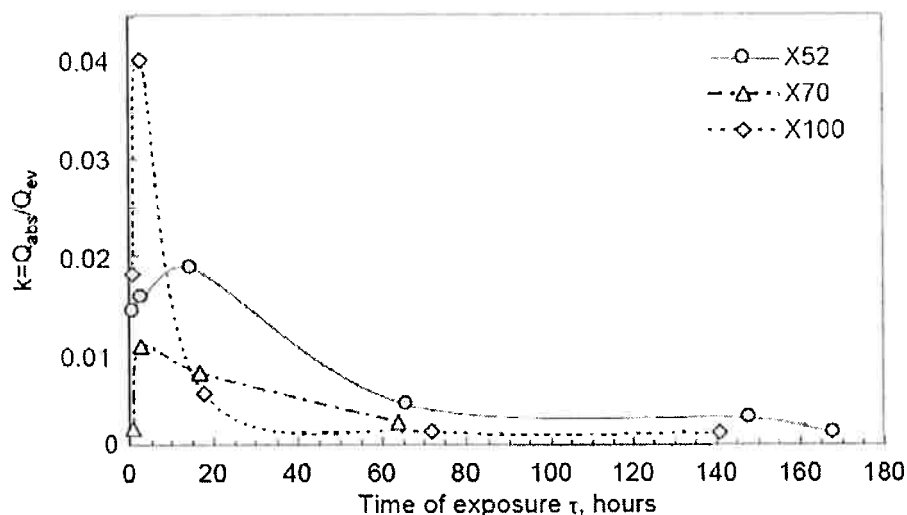


Figura 9 - Mecanismo de acúmulo de hidrogênio, originando a fratura pela fragilização por hidrogênio (9)

Estudos mostram que há permeabilidade de hidrogênio na superfície do aço, onde há um acúmulo rápido de hidrogênio na superfície do aço em meios com alta concentração de hidrogênio (10). Ao atingir uma concentração alta, há uma queda da velocidade do acúmulo de hidrogênio no aço, como ilustrado pela Figura 10.



**Figura 10 - Permeabilidade de hidrogênio em aços ARBL (10)**

A queda da constante de equilíbrio mostrado na Figura 10 pode ser explicada pelo aumento da concentração de hidrogênio na superfície do aço. Com uma baixa difusidade do hidrogênio no aço, há a tendência de que a transferência de hidrogênio do meio para o aço seja mais rápida que a sua penetração, portanto um aumento na concentração de hidrogênio.

Observa-se também que a microestrutura afeta diretamente a difusidade do hidrogênio no aço, justificando a mudança de comportamento nos diferentes graus.

Esse é mostrado com mais clareza na Figura 11, onde aços com diferentes microestruturas apresentam o mesmo comportamento, onde há uma rápida absorção de hidrogênio, e então se atinge um patamar.

Estudos mostram também que a microestrutura do aço é diretamente responsável por uma maior ou menor permeabilidade do hidrogênio no aço (11) (12). A ferrita acicular mostra-se mais resistente, enquanto a bainita e perlita degenerada mostram-se com permeabilidade muito mais alta.

Os mesmos estudos mostram que as inclusões não metálicas têm pouco efeito no acúmulo de hidrogênio, já a difusidade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio tem fator fundamental. Quanto a difusidade e permeabilidade, maior as chances de acúmulo de hidrogênio, gerando uma fratura. Já a solubilidade, tem fator inverso, onde uma maior solubilidade gera uma maior quantidade de átomos de hidrogênio no aço, e conseqüentemente uma pior resistência à fratura.

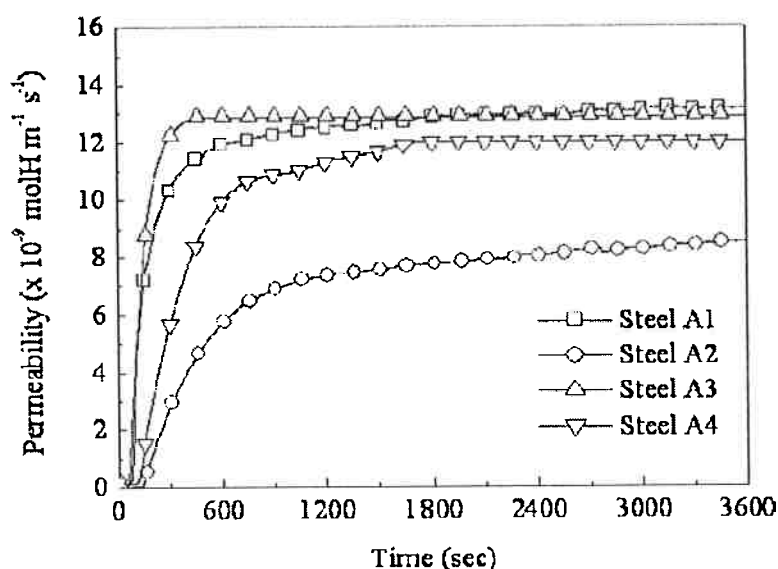


Figura 11 - Permeabilidade do hidrogênio no aço em função de sua microestrutura. A1 – Perlita degenerada; A2 – Ferrita acicular; A3 – Perlita degenerada; A4 – Bainita (11)

## 2.6. Teste de resistência à HIC

O ensaio conduzido para estudo da resistência à HIC em aços foi originalmente desenvolvido pela empresa *British Petroleum* (BP) e posteriormente adaptado pela NACE como um ensaio padronizado e utilizado

mundialmente (2). Tinha-se como objetivo, simular os meios normalmente encontrados na prospecção de petróleo.

**Tabela 2 - Comparativo entre testes da BP e NACE (2)**

| Solution                       | BP test<br>Synthetic sea water (a) | NACE test<br>5% NaCl solution |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> S concentration | 2300-3200 ppm                      | 2500-3400 ppm                 |
| H <sub>2</sub> S gas flow rate | 10 ml/min/l                        | 10 ml/min/l                   |
| pH of solution                 | 5.2±0.2                            | 3.0-3.8                       |
| pH control                     | HCl                                | CH <sub>3</sub> COOH          |
| Specific volume of solution    | 4.5 ml/cm <sup>2</sup>             | 4.5 ml/cm <sup>2</sup>        |
| Loading stress                 | None                               | None                          |
| Duration                       | 96 hr                              | 96 hr                         |
| Temperature                    | 25±2°C                             | 25±2°C                        |

(a) ASTM D1141-52

A Tabela 2 indica as condições de testes que a BP inicialmente utilizava, e as alterações realizadas posteriormente pela NACE. Ao desenvolver este teste, a BP não tinha como objetivo de transformá-lo em um teste universal, e por isso utilizava como base uma solução sintética de água do mar. A NACE por sua vez adaptou-a para a utilização de uma solução de NaCl, onde o teste poderia representar outros meios salinos e não apenas o marítimo.

Outra diferença entre os dois testes era que a BP utilizava corpos-de-prova de 20mm de largura, e a espessura era a real espessura do tubo. Uma proteção era utilizada nas laterais, fazendo com que apenas as faces interna e externa do tubo fossem expostas à solução de H<sub>2</sub>S. Já a NACE padronizou o método de extração e o tamanho dos corpos-de-prova, assim como o deixa

totalmente em contato com o eletrólito, não se restringindo apenas as faces que ficariam expostas no tubo.

Após 96 horas de exposição o material era retirado da solução e seccionado na direção perpendicular à laminação para análise micrográfica e classificação das trincas geradas.

A partir da medição do comprimento e espessura das regiões contendo as trincas três critérios foram criados para quantificação da análise baseados nas dimensões “a” e “b” indicadas na Figura 12. Esses critérios são mostrados pelas Equações 3, 4 e 5. Normalmente normas limitam a porcentagem dos parâmetros CLR e CTR para seleção de aços para aplicações mais ou menos severas. Quanto menor o valor obtido nos testes, melhor é a resistência do aço.

$$\text{Crack Length Ratio (CLR)} = \frac{\sum a}{3 \cdot W} * 100 \quad \text{Equação 3 - CLR}$$

$$\text{Crack Thickness Ratio (CTR)} = \frac{\sum b}{3 \cdot T} * 100 \quad \text{Equação 4 - CTR}$$

$$\text{Crack Sensitivity Ratio (CSR)} = \frac{\sum a+b}{3 \cdot W+T} * 100 \quad \text{Equação 5 - CSR}$$

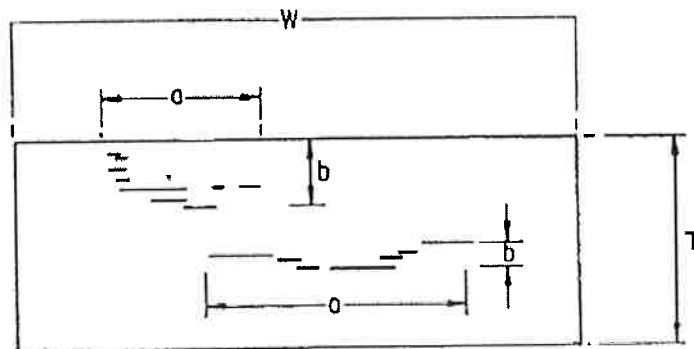


Figura 12 - Critério de medição de trincas

As alterações da NACE no procedimento gerado pela BP também se dá devido a condições muito mais ácidas encontradas no interior das tubulações.



## 2.7. Critérios de seleção para aplicações *sour*

Os aços ARBL têm grande participação na cadeia de extração e refino do petróleo e gás natural, mas sua utilização pode ser classificada em dois tipos. Utilização em meios *sour* ou meios “não *sour*”.

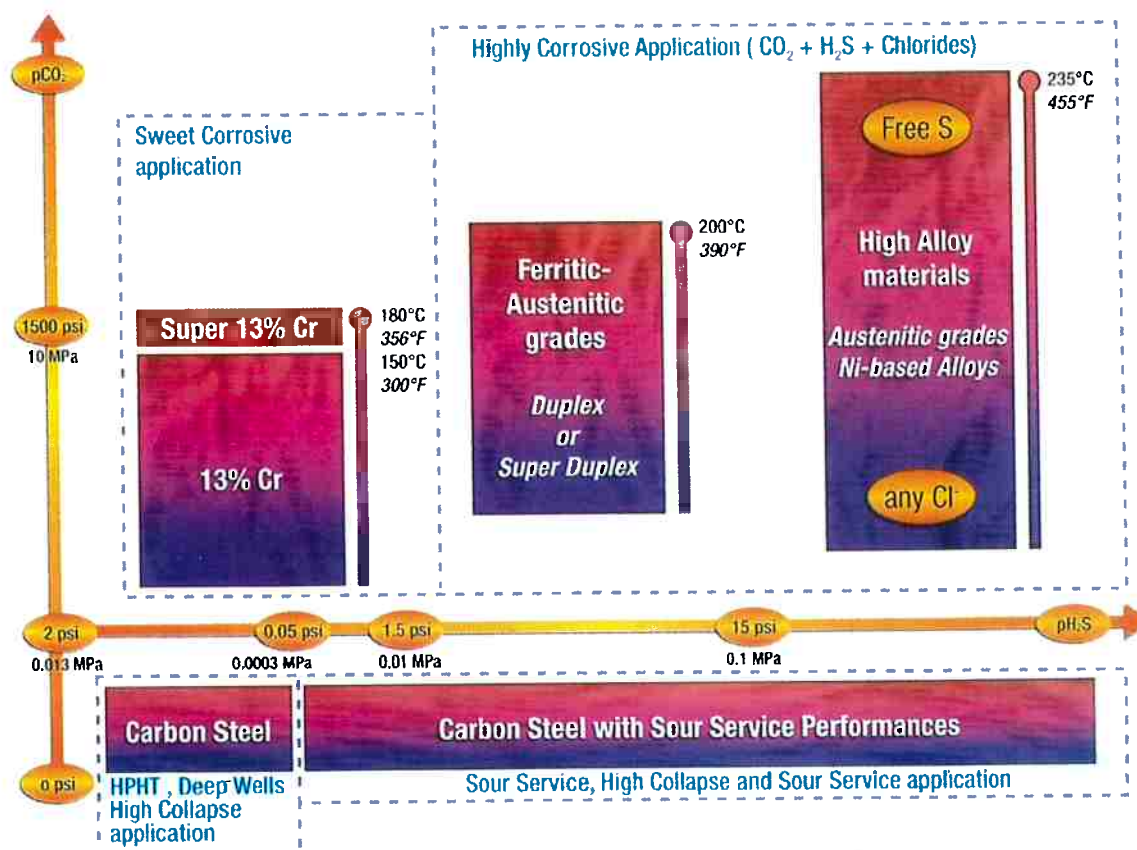


Figura 13 - Seleção de materiais para aplicações em ambientes de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (13)

A Figura 13 mostra como deve ser feita a seleção de materiais dependendo da pressão parcial de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, nos mais diferentes ambientes encontrados na extração e refino de petróleo e gás natural. Aços carbono ARBL não *sour* têm grande limitação em sua utilização, podendo ser utilizados apenas em meios com pressões parciais de H<sub>2</sub>S abaixo de 300 Pa, o que é

uma pressão considerada relativamente baixa se comparada com as pressões suportadas pelos aços ARBL *sour*.

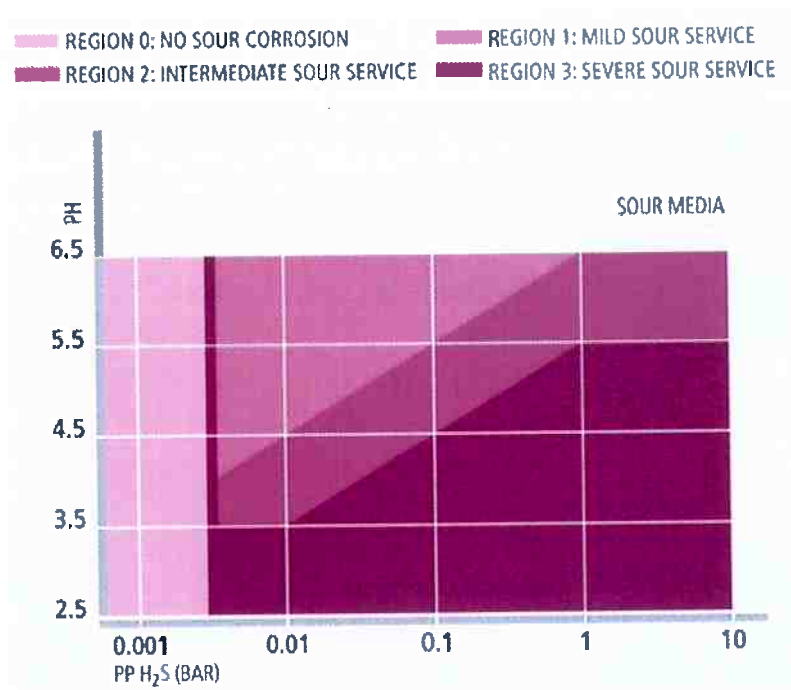


Figura 14 – Classificação de serviços em função do pH e teor de H<sub>2</sub>S (14)

A NACE formulou uma norma para requisitos e recomendações para aços carbono e baixa liga utilizados na área de *oil & gas*. A norma NACE MR0175 define quatro níveis de serviços *sour*, indo do ambiente onde não é necessária a preocupação com a corrosão *sour*, até ambientes sujeitos a severa corrosão *sour*. A Figura 14 mostra essas regiões em função do pH e do teor de H<sub>2</sub>S em contato com o material a ser selecionado.

Baseado nesses critérios de regiões criados pela NACE, tabelas como a Tabela 3 foram desenvolvidas para estabelecer critérios de aceitação para os materiais que terão aplicações mais ou menos severas.

**Tabela 3 - Critérios para seleção de materiais resistentes à HIC (15)**

| Product type                                | Applied stress    | Environment                                                                                                                      | H <sub>2</sub> S partial pressure                | Acceptance criteria <sup>e</sup>     | Qualification validity                     |
|---------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|
| Flat-rolled steels or their products<br>a,b | No applied stress | NACE TM0177-96<br>Environment A<br>(5 % mass fraction NaCl + 0,5 % mass fraction CH <sub>3</sub> COOH) <sup>c</sup>              | 100 kPa (15 psi) <sup>c</sup>                    | CLR ≤ 15 %<br>CTR ≤ 5 %<br>CSR ≤ 2 % | Any sour service                           |
|                                             |                   | 5 % mass fraction NaCl + 0,4 % mass fraction CH <sub>3</sub> COONa, pH adjusted to required value using HCl or NaOH <sup>d</sup> | Appropriate to intended application <sup>d</sup> | No cracking <sup>g</sup>             | Specific, or less severe duty <sup>f</sup> |

<sup>a</sup> Qualification of seamless tubular products may also be appropriate, see Clause 8.

<sup>b</sup> The samples to be taken to represent the general performance of an order should be agreed between the producer and the equipment user. The sampling of materials for testing shall comply with NACE MR0175/ISO 15156-1.

<sup>c</sup> The user is responsible for deciding if this test environment is adequate to represent the severity of the intended application.

<sup>d</sup> Application-specific tests of steel for new or existing installations may be carried out. In such cases tests of longer duration than the standard 96 h (see NACE TM0284) may be applied at the equipment user's discretion. Such tests may be required to improve confidence in the results obtained.

<sup>e</sup> At the request of the equipment user, ultrasonic evaluation of coupons may be used to find and evaluate areas of cracking prior to the selection of locations for metallurgical sectioning. See also EFC Publication 16, Section B7. Other acceptance criteria may be agreed between the supplier and the equipment user. Such agreements shall be documented.

<sup>f</sup> See NACE MR0175/ISO 15156-1:2001, Clause 5 for further information regarding designs utilizing plastic design criteria.

<sup>g</sup> Other acceptance criteria may be used subject to the documented approval of the equipment user.

Para atender os critérios de maior severidade, certos processos de fabricação são necessários para obtenção de melhores propriedades mecânicas e corrosivas.

Para um aço ARBL ser considerado adequado à utilização em serviços *sour*, é normalmente exigido que ele também seja aprovado em testes de tração após simulação de tratamentos de alívio de tensões e ultrassom, além do teste de HIC já mencionado.

Como essa série de testes normalmente é custosa e demorada, uma reprovação em um desses testes pode significar atrasos de mais de 6 meses entre o período de fabricação de novas chapas para repor as reprovadas e o

período da realização de novos testes, além de possíveis multas aplicadas pelo atraso e custos adicionais gerados pela nova fabricação de chapas.

Para evitar que esses testes sejam feitos sem qualquer critério de seleção de chapas, alguns procedimentos de fabricação são sugeridos para evitar que uma chapa seja fabricada, testada e reprovada.

Para garantir uma boa resistência mecânica e à corrosão é normalmente exigido que a chapa fornecida passe pelo processo de desgaseificação a vácuo, seja totalmente acalmada, tenha controle de formato de sulfetos, além de teores de enxofre controlado, normalmente abaixo de 0,005%. Teores de carbono e carbono equivalente limitados, laminação controlada e normalização das chapas também são normalmente exigidos para garantir que o aço tenha uma estrutura de grãos finos de ferrita.

Apesar de todos esses processos esses processos contribuirão para a melhoras das propriedades dos aços, eles não são garantia de que a chapa terá uma boa resistência à HIC, e portanto não é garantia de que eles serão aprovados nos ensaios de HIC, afinal a fabricação de qualquer produto está sujeita a erros e defeitos.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras de dois tubos de aço, ambos atendendo a norma API 5L PSL2, grau X65.

As amostras se diferem quanto à fabricação das chapas que originaram os tubos, sendo uma de origem europeia, e outra de fabricação nacional. A chapa de fabricação europeia é indicada para utilizações com *sour gas* (X65S) já a de origem nacional (X65NS) não passou por uma série de processos que são requisitados para as chapas utilizadas com *sour gas*, portanto é indicada apenas para aplicações com baixos ou nenhum teor de H<sub>2</sub>S.

As composições químicas das amostras foram informadas pela empresa doadora e estão listadas na Tabela 4. A espessura do tubo X65S era de 22mm e do X65NS era de 13mm.

**Tabela 4 - Composição química**

|              | <b>C</b>           | <b>S</b> | <b>P</b> | <b>Al</b> | <b>Si</b> | <b>Cu</b> | <b>Cr</b> | <b>Mn</b>  | <b>Ni</b> |
|--------------|--------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| <b>X65S</b>  | 0,04               | 0,001    | 0,005    | 0,035     | 0,33      | 0,013     | 0,16      | 1,52       | 0,012     |
| <b>X65NS</b> | 0,07               | 0,003    | 0,021    | 0,043     | 0,21      | 0,01      | 0,02      | 1,52       | 0,19      |
|              | <b>V + Nb + Ti</b> |          |          | <b>Mo</b> | <b>N</b>  | <b>Ca</b> | <b>B</b>  | <b>PCM</b> | <b>CE</b> |
| <b>X65S</b>  | 0,503              |          |          | 0,003     | 0,004     | 0,0001    | 0,0001    | 0,13       | 0,33      |
| <b>X65NS</b> | 0,24               |          |          | 0,01      | 0,005     | -         | -         | 0,16       | 0,35      |

#### 3.2. Preparação dos corpos-de-prova

Cada tipo de tubo foi recortado em quatro amostras. Após o corte as amostras foram embutidas em baquelite, duas expondo a face transversal do tubo, duas expondo a face longitudinal.

Depois de embutidas, uma amostra de cada tipo foi lixada para eliminação das imperfeições superficiais. O lixamento foi feito sequencialmente, por lixas de granulometria 100, 220, 320, 400 e 600, rotacionando as amostras em 90° entre cada lixa.

As demais amostras passaram por um processo de lixamento e polimento automático em uma politriz rotatória e abrasivos a base de sílica coloidal. As amostras foram lixadas apenas por uma lixa de granulometria de 220, e então polidas sequencialmente por panos de 6, 3 e 1 micron.

Com isso obtendo um corpo-de-prova lixado e outro polido para cada tipo de tubo.

### **3.3. Ensaio de corrosão**

Foram realizados dois ensaios de corrosão em meio aquoso, em eletrólito contendo íon sulfeto. O primeiro ensaio teve duração de 60 minutos, o segundo de 30 minutos. Ambos foram realizados à temperatura ambiente, sendo o primeiro a 25°C e o segundo a 20°C. A Figura 15 e Figura 16 mostram os aparatos utilizados para a realização do ensaio.

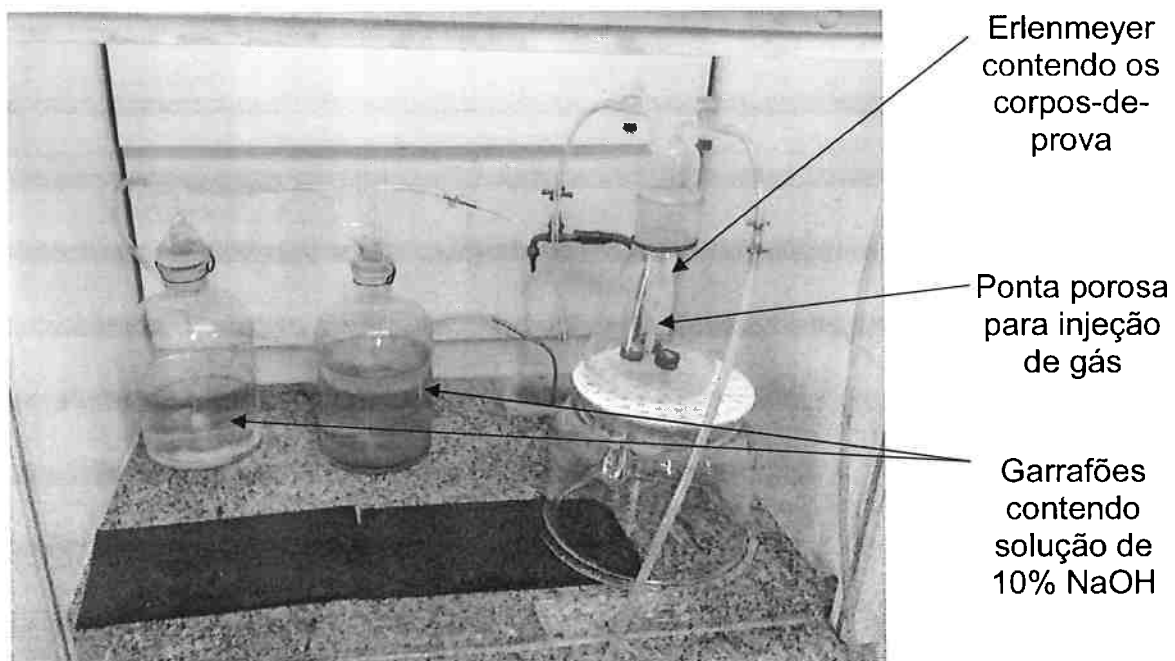


Figura 15 – Montagem para o ensaio de corrosão por  $H_2S$

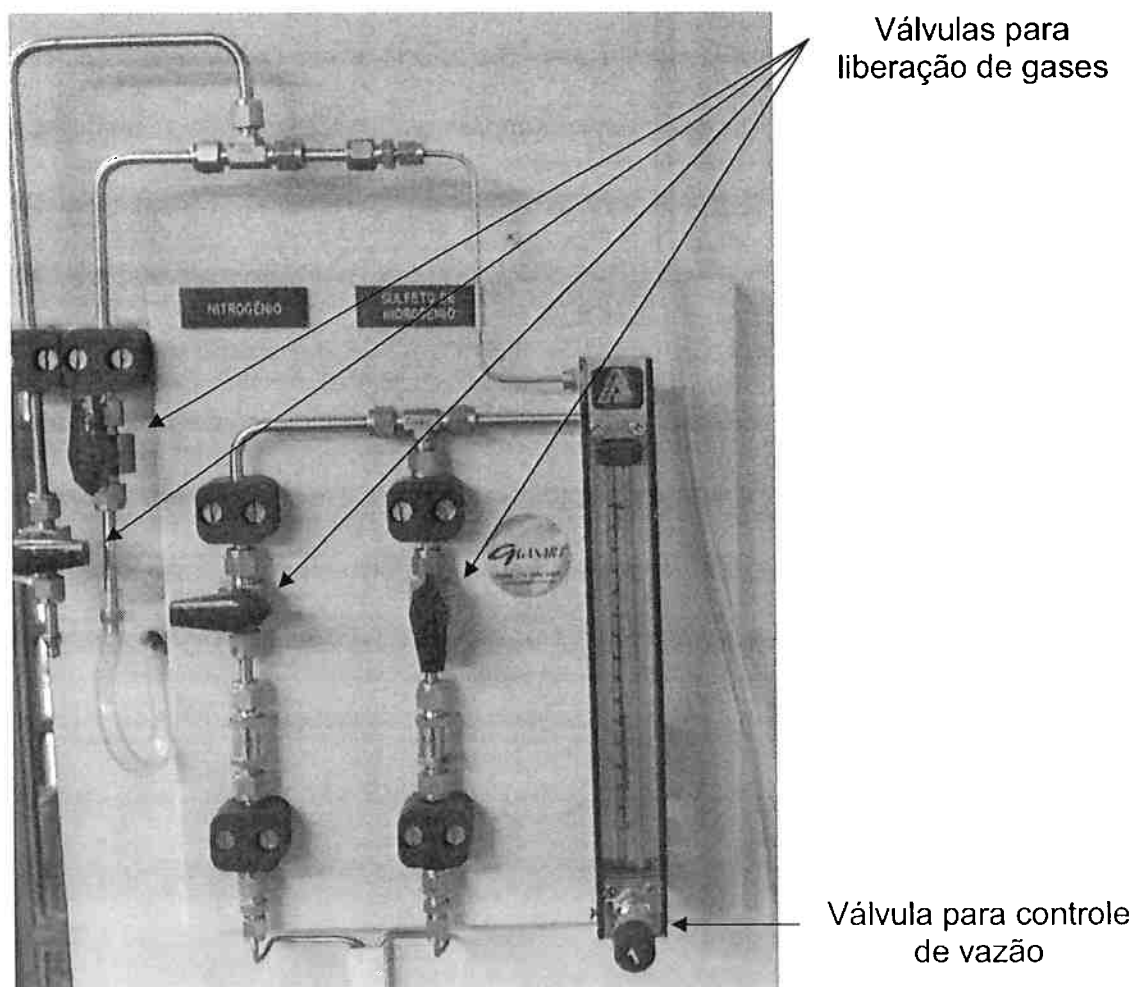


Figura 16 – Painel de controle de injeção de gases:  $N_2$  e  $H_2S$

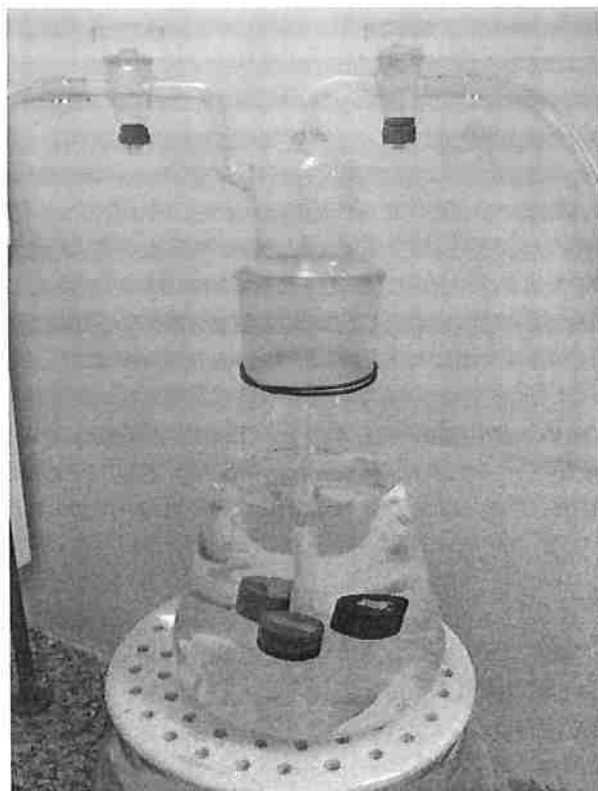
Em ambos os ensaios foi utilizado o eletrólito de composição conforme a norma TM 0284-03 da NACE, Solução A (16). Esta solução é composta por uma solução de 5,0 % em massa de cloreto de sódio (NaCl) e 0,50 % em massa de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) em água destilada.

A solução foi preparada em um recipiente separado contendo um volume total de 2L. Este volume de eletrólito está acima no mínimo necessário pela norma NACE, onde se pede um mínimo de 3mL por cm<sup>2</sup> de superfície dos corpos-de-prova.

O eletrólito passou por um processo de desaeração onde foi borbulhado gás nitrogênio. A injeção de N<sub>2</sub> teve a duração de 1 a 2h, com vazão superior a 200mL por minuto. O pH do eletrólito, após desaeração, foi medido, obtendo-se 2,62, o qual está dentro da faixa estabelecida pela norma TM 0284-03 da NACE.

Após a desaeração, 1,5L de eletrólito foram transferidos ao balão de erlenmeyer contendo as amostras como mostrado na Figura 17, e então foi realizada a injeção de H<sub>2</sub>S com vazão superior a 200mL por minuto.





**Figura 17 - Amostras imersas no eletrólito desaerado antes da injeção de  $H_2S$**

O primeiro ensaio teve o gás  $H_2S$  borbulhado por 60 min, já o segundo teve duração de 30 min, mantendo-se sempre a mesma vazão durante todo o experimento. A norma exige 96h de ensaio, em amostras com dimensões de 100mm de comprimento, 20mm de largura e espessura original do tubo. O tempo de 96h é necessário, no caso dos tubos, porque o objetivo é a introdução de hidrogênio em toda a extensão desses corpos-de-prova. No presente trabalho o objetivo é examinar o estágio inicial de corrosão, e não a fragilização por hidrogênio em si, por isso essa duração foi reduzida para 60min e 30min de imersão.

O pH da solução foi medido após o primeiro experimento, obtendo-se o valor de 2,82. A norma do ensaio exige que este valor esteja abaixo de 4,0.

Esse valor muito abaixo do exigido já era esperado, uma vez que o tempo do ensaio foi muito menor que o especificado pela norma.

Ao término da exposição dos corpos-de-prova ao eletrólito, estes foram retirados, lavados, secos com álcool e jato de ar quente e reservados em um dessecador de vidro, submetido a vácuo.

### **3.4 Exames e Análises**

Para a comparação dos dois tipos de aços a caracterização das inclusões foi realizada através de microscópio óptico(MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários para obtenção de imagens, e análises de composição química por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização das inclusões - MO

As micrografias das amostras polidas apresentadas na Figura 18 mostram claramente que o aço X65S contém um número significativamente menor de inclusões que o X65NS.

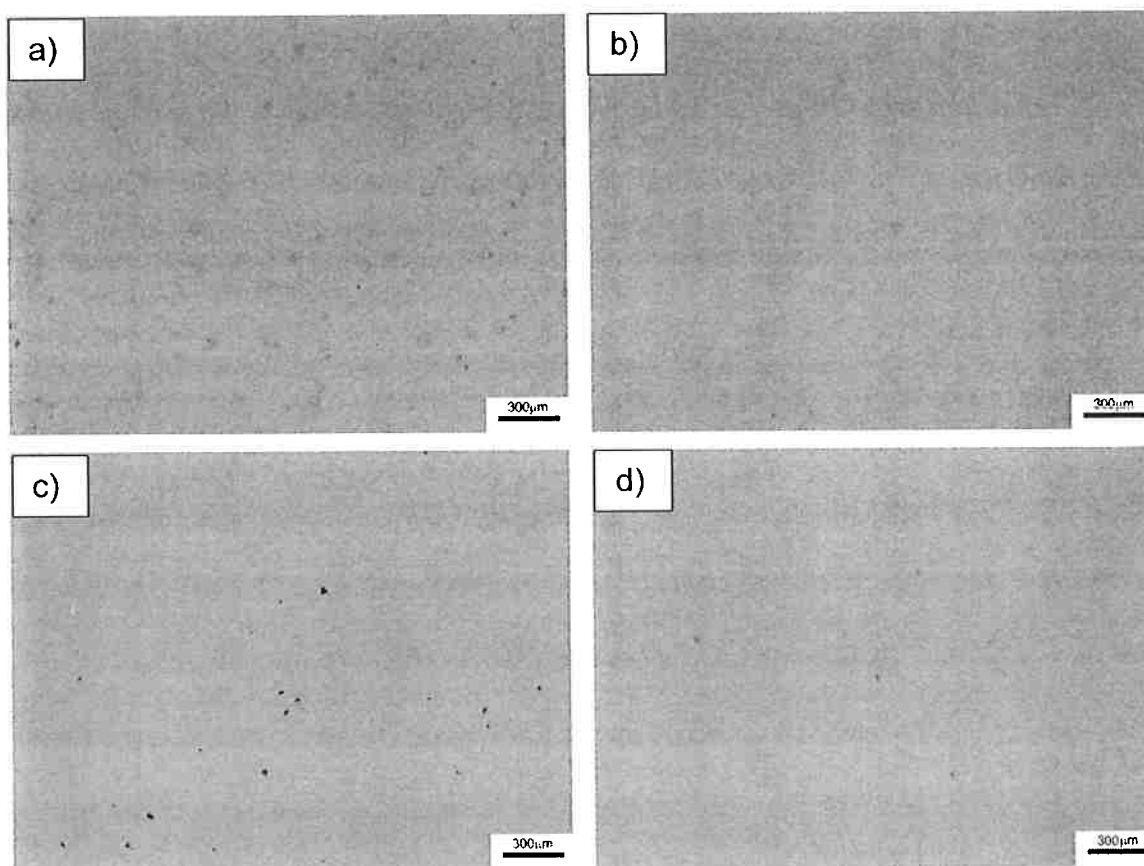


Figura 18 - Aspecto da quantidade e distribuição das inclusões nos materiais estudados.

(a) X65NS longitudinal; (b) S65S longitudinal; (c) X65NS transversal; (d) X65S

transversal. Microscopia óptica. Amostras polidas. Sem ataque.

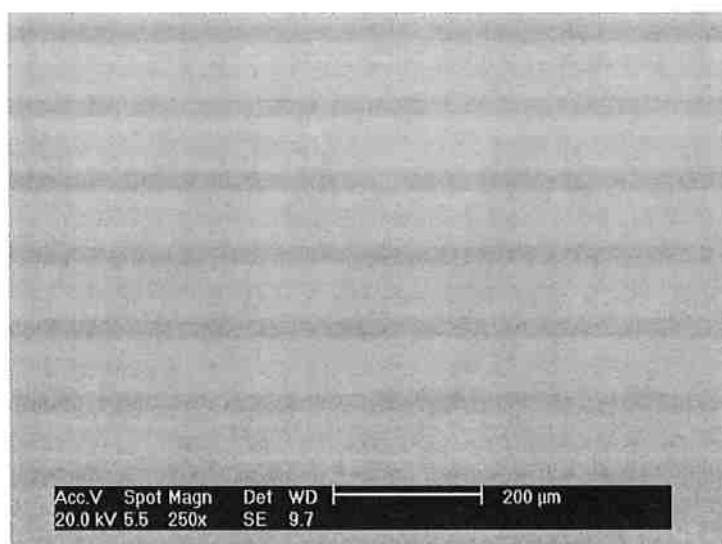
Também é possível observar na Figura 18 que a morfologia e dispersão das inclusões nas amostras longitudinais (a e c) e transversais (b e d) são similares. Portanto apenas as amostras longitudinais foram analisadas nos ensaios seguintes, para melhor visualização de possíveis inclusões de MnS, que se mostram alongadas junto a direção longitudinal à laminação.

Observa-se também um manchamento na imagem (a) da Figura 18, que possivelmente ocorreu durante o polimento, por ataque da solução de sílica coloidal utilizada. Devido ao seu alto pH, a interface entre as inclusões não-metálicas e a matriz sofreram uma corrosão localizada, originando os halos em torno das inclusões.

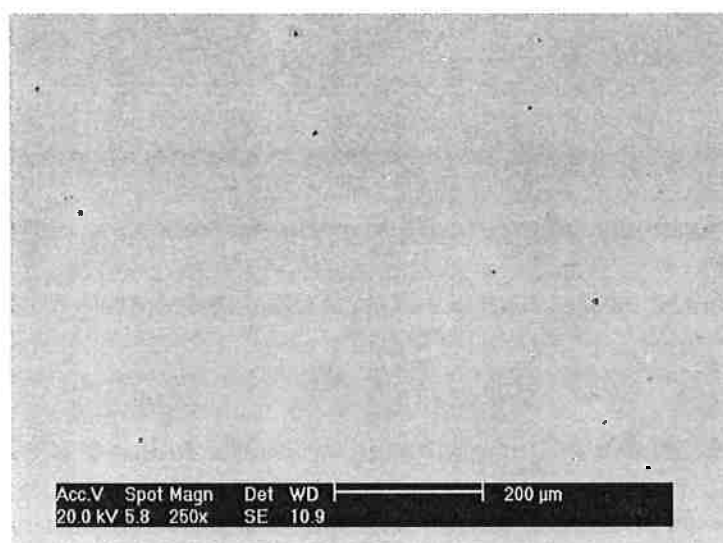
#### **4.2. Caracterização das inclusões - MEV**

Os corpos-de-prova foram examinados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) após lixamento e polimento automático para melhor caracterização da morfologia; foram realizadas análises por visando conhecer detalhes da composição química das inclusões.

A Figura 19 e a Figura 20, confirmam o que já foi observado em MO na Figura 18, isto é, observa-se que a amostra de aço X65S tem um número de inclusões muito menor que a do aço X65NS. Isso pode indicar que o aço X65S passou por um processo de desgaseificação a vácuo, fazendo com que a quantidade de inclusões neste aço seja muito menor do que um aço que não tenha sido submetido aos processos especiais de aciaria, como o X65NS.



**Figura 19 – Aspecto da quantidade e distribuição das inclusões da amostra de aço X65S mostrada na Figura 18b. Microscopia eletrônica de varredura. Amostra polida. Sem ataque. Aumento: 250x**



**Figura 20 - Aspecto da quantidade e distribuição das inclusões da amostra de aço X65NS mostrada na Figura 18a. Microscopia eletrônica de varredura. Amostra polida. Sem ataque. Aumento: 250x**

A Figura 21 mostra as inclusões encontradas no aço X65S que têm tamanhos na ordem de 2 a 5 $\mu$ m. Todas as inclusões encontradas neste aço

têm a presença de alumínio (indicando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e estas, muitas vezes também ligadas a magnésio. A presença destes elementos indica que o aço passou por um processo de desoxidação.

A inclusão mostrada pela imagem (a) da Figura 21 mostra que as inclusões apenas com alumínio, magnésio e manganês, portanto sem a presença do cálcio atuando para controle de forma, podem apresentar mais cantos vivos, e maiores que as outras mostradas anteriormente.

Pode-se também observar que as imagens (b) e (c) da Figura 21 mostram inclusões com a presença de manganês, enxofre e de cálcio. Isso indica que o aço passou por um processo de adição de cálcio para controle de forma de sulfetos, quebrando as inclusões alongadas de MnS em inclusões menores e esféricas.

A imagem (c) da Figura 21 mostra também uma possível transformação de uma inclusão alongada em duas de menor tamanho. O núcleo das duas inclusões contém alumínio, magnésio e oxigênio, e ambas mostram a presença de uma interface entre a inclusão e a matriz do aço.

Devido às dimensões muito pequenas, não é possível obter sua composição química com clareza, mas devido à seu tamanho pequeno, o EDS feito na inclusão à direita da imagem, é possível encontrar cálcio, enxofre e manganês, que possivelmente vêm desta interface, comprovando a adição de cálcio para controle de forma de sulfetos.

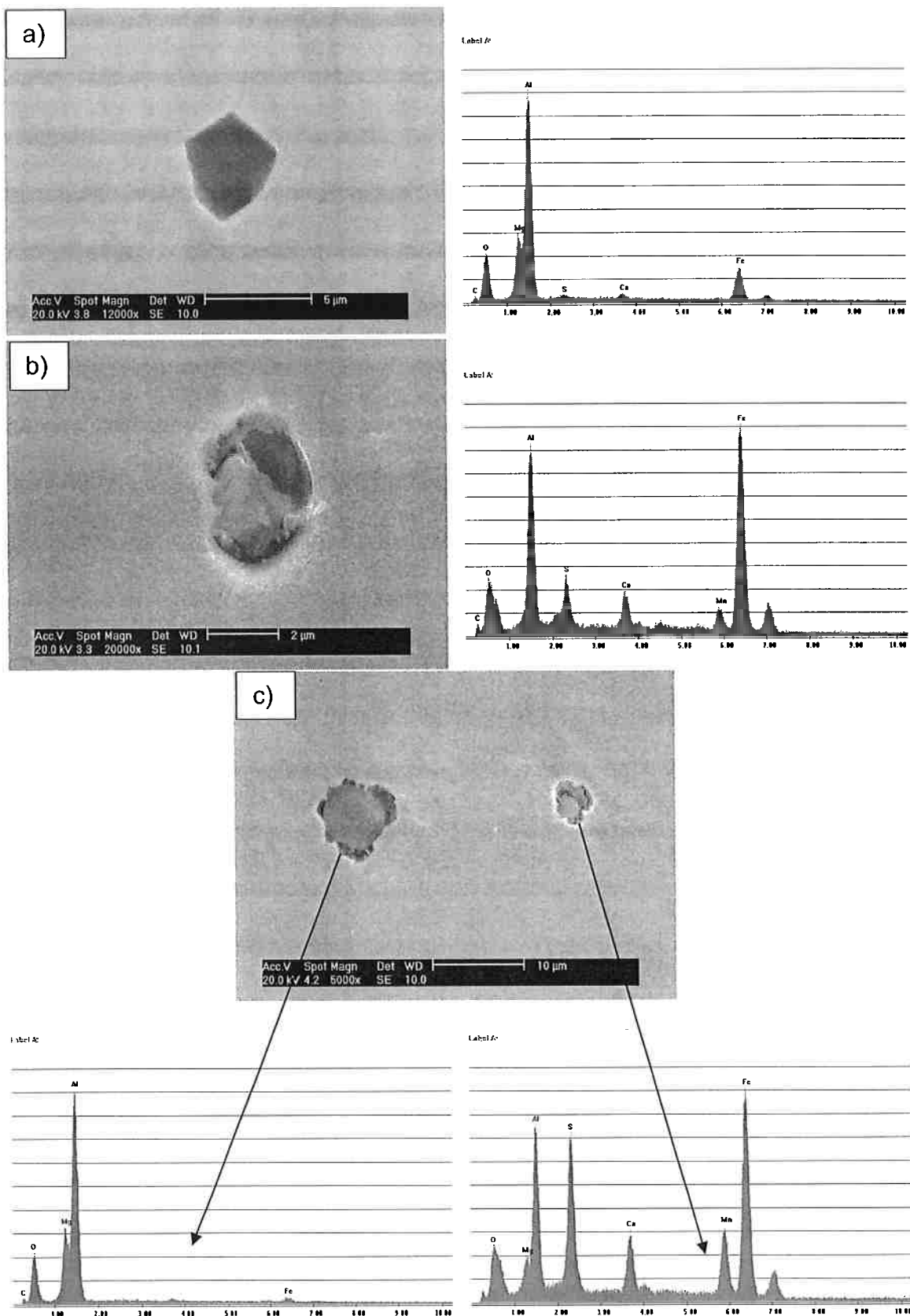
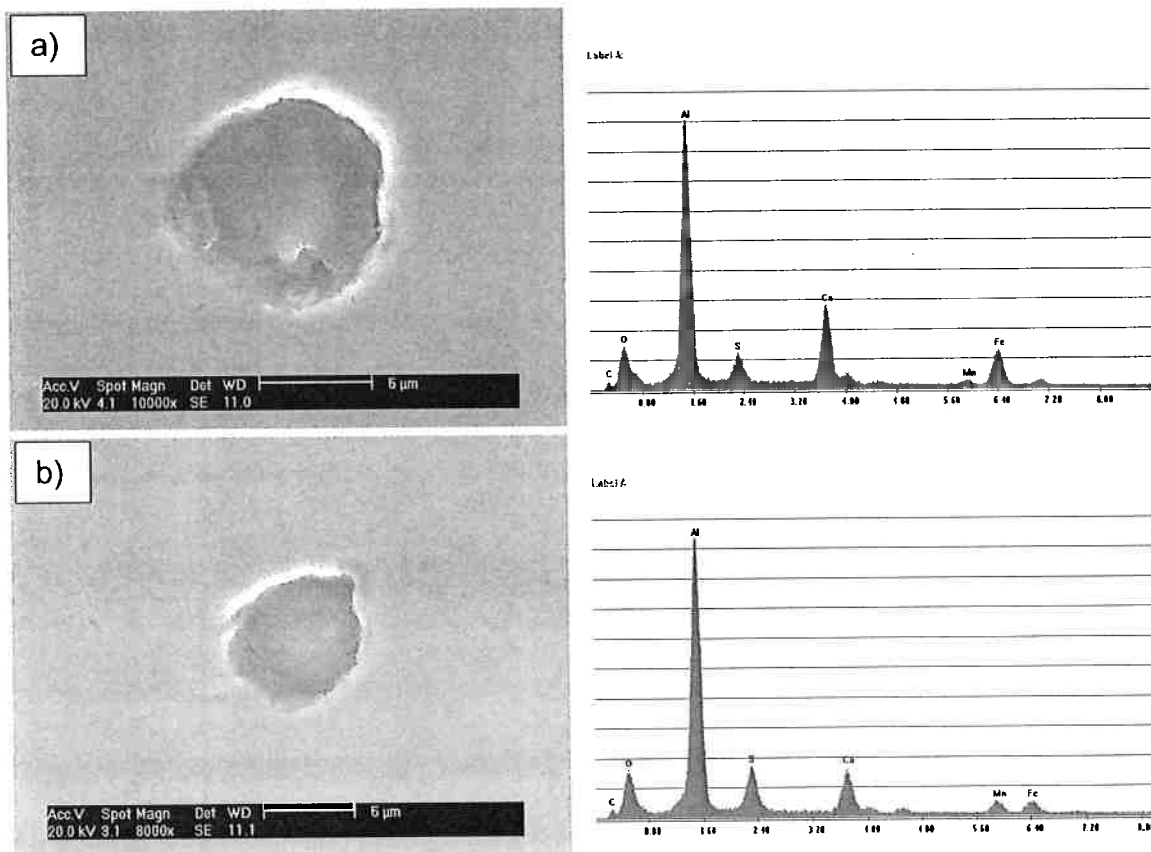


Figura 21 - Inclusões presentes no aço X65S e suas correspondentes análises químicas por EDS

A Figura 22 mostra as inclusões encontradas no aço X65NS, onde suas inclusões têm tamanhos ligeiramente acima de 5µm, portanto maiores que as presentes no aço X65S.

Todas as inclusões encontradas no aço têm a presença de  $Al_2O_3$ , e em todas as inclusões analisadas, observou-se a presença de enxofre e cálcio, indicando que este aço também passou pelo tratamento de controle de forma de sulfetos, além da desoxidação.





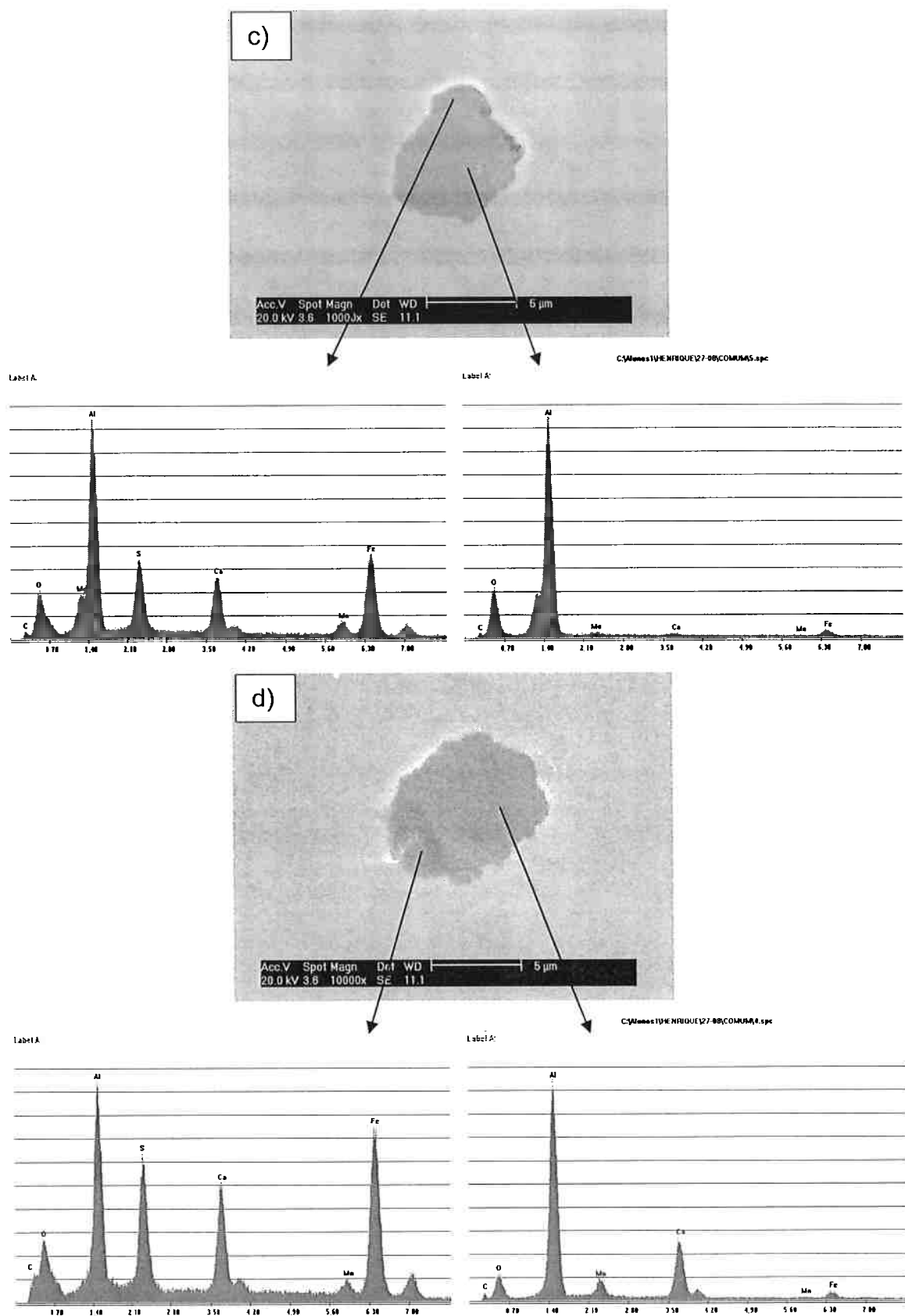


Figura 22 - Inclusões presentes no aço X65NS e suas correspondentes análises químicas por EDS

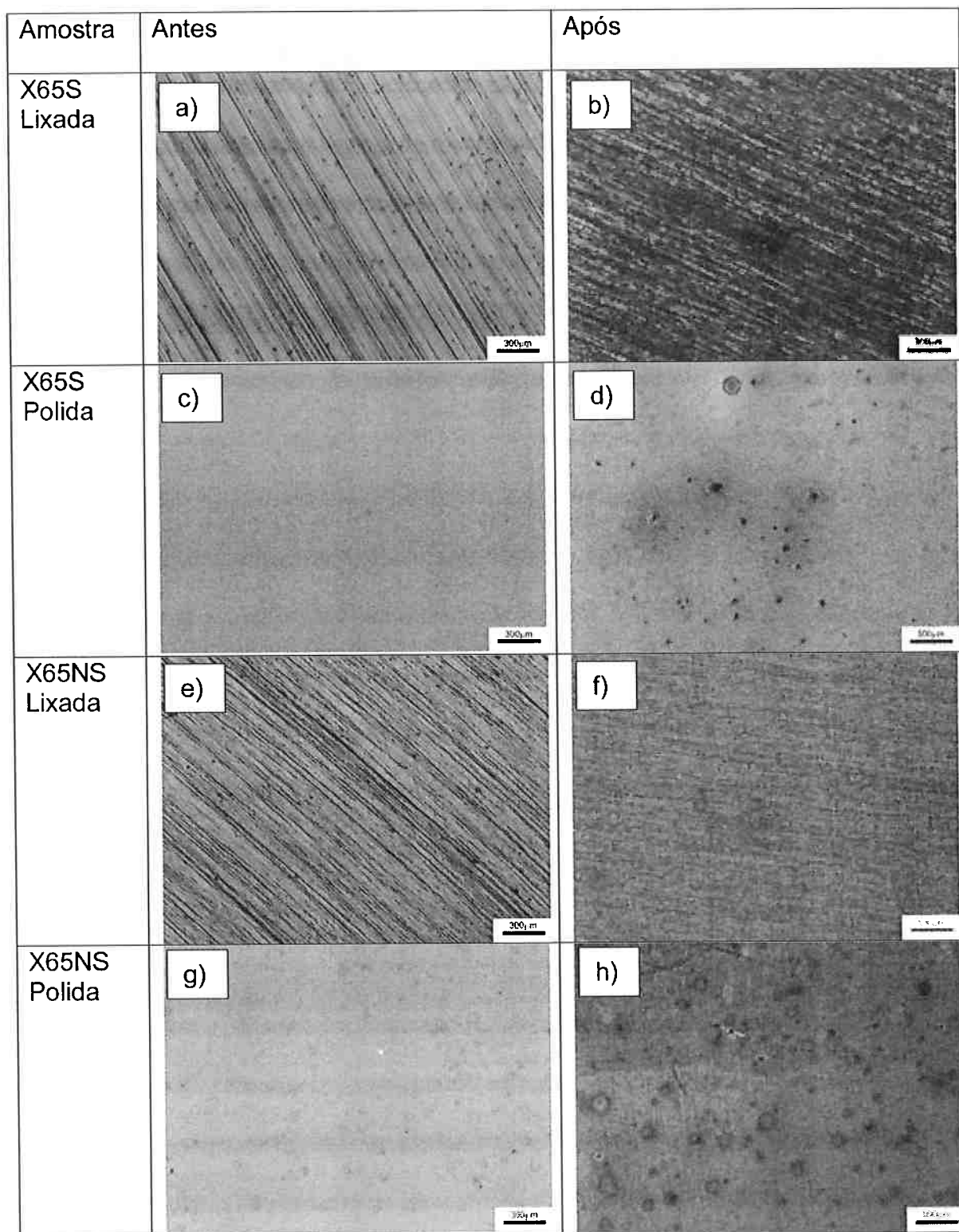
Por sua vez, conforme já comentado anteriormente, o polimento automático utilizado provocou a corrosão das regiões de interface das inclusões, como visto tanto no aço X65S quanto no X65NS. No entanto, foi possível identificar os principais elementos das inclusões nas análises por EDS.

#### **4.3. Morfologia de corrosão em meio contendo H<sub>2</sub>S**

A Figura 23 e Figura 24 a seguir mostram as micrografias obtidas por microscopia ótica antes e após o ensaio de imersão em meio contendo H<sub>2</sub>S.

A Figura 23 e a Figura 24 evidenciam que não há corrosão preferencial na direção de lixamento das amostras, comprovando que as diferenças na morfologia de corrosão entre as amostras é independente da preparação superficial. Como a visualização da corrosão, relacionada às inclusões mostrou-se dificultada pelos riscos de lixa, as amostras lixadas foram descartadas na análise em MEV.

Por sua vez, conforme já comentado anteriormente, o polimento automático utilizado provocou a corrosão das regiões de interface das inclusões, levando à dissolução parcial da maioria das inclusões. Tem-se, então, que as amostras já apresentavam certo grau de corrosão quando foram submetidas ao ensaio de imersão. Esses aspectos estão detalhados mais adiante.



**Figura 23 - Comparação da morfologia da superfície dos aços antes e após ensaio de imersão. Secções longitudinais por microscopia ótica. Aumento: 50x**

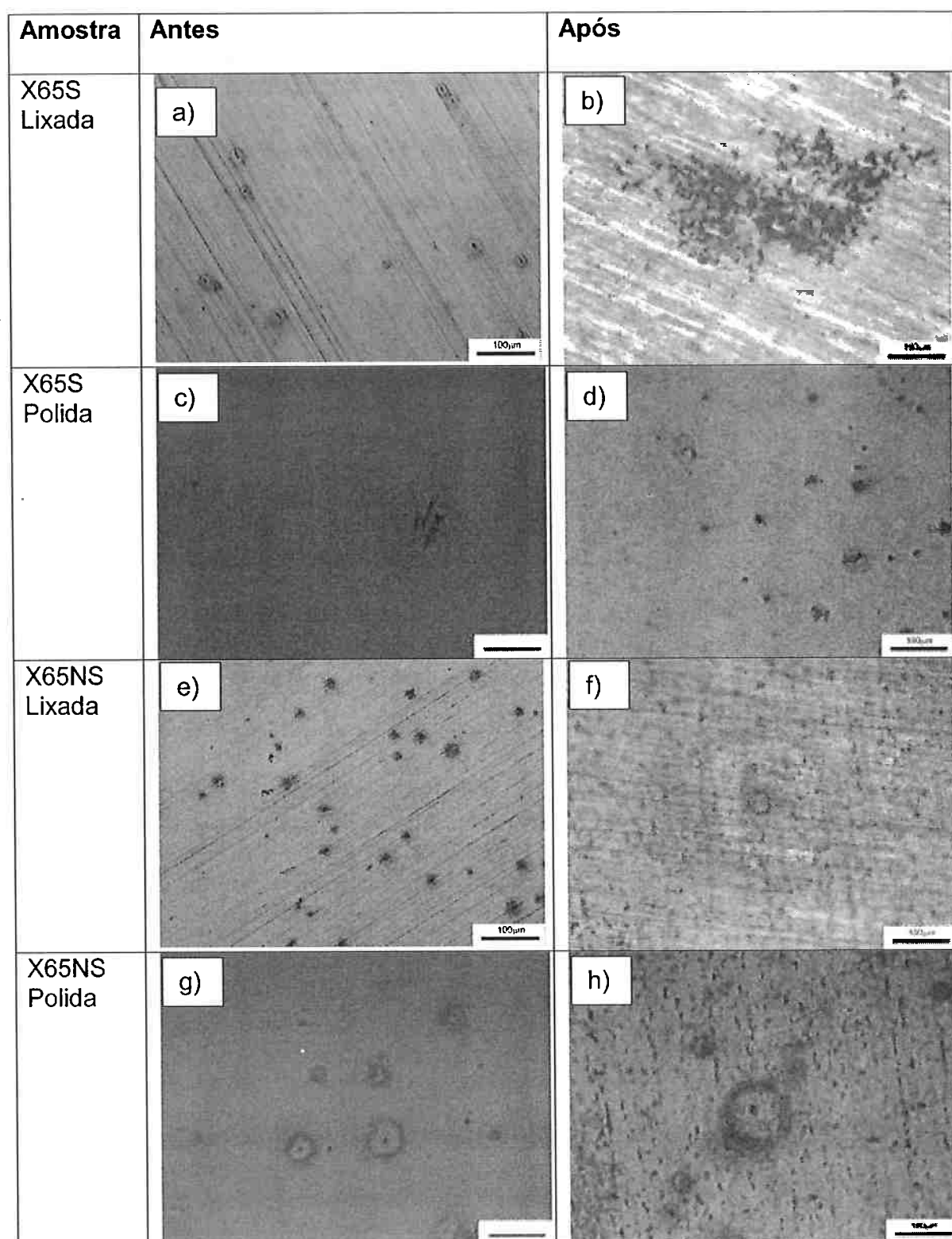


Figura 24 - Comparação da morfologia da superfície dos aços antes e após ensaio de imersão. Secções longitudinais por microscopia ótica 200x

#### 4.3.1. Aço X65S

O aço X65S apresentou muito pouca corrosão, e a Figura 25 e a Figura 26 mostram que a morfologia de corrosão foi similar nos dois ensaios.

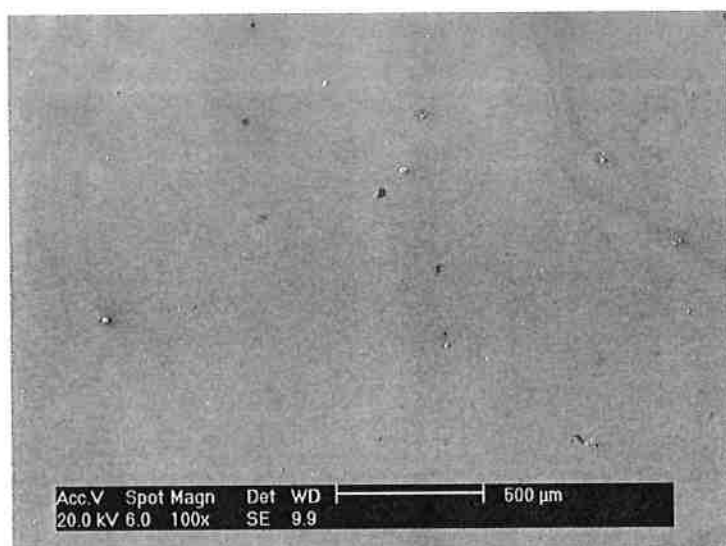


Figura 25 - Morfologia da superfície do aço X65S após o 1º ensaio de imersão.

Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 100x

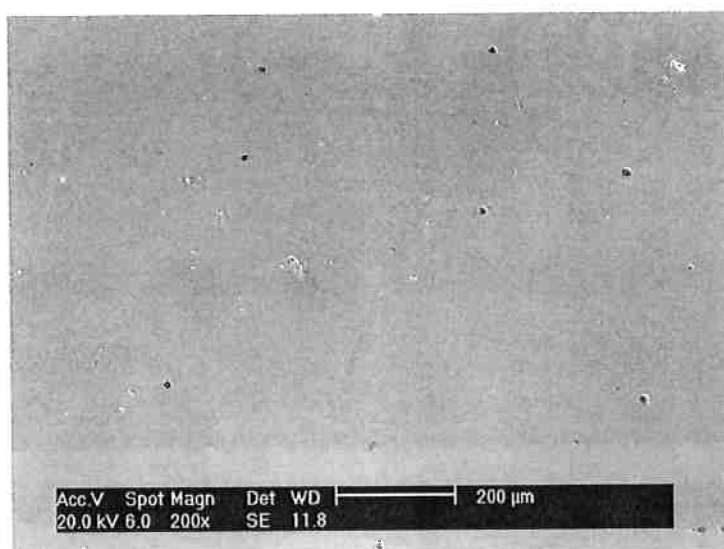
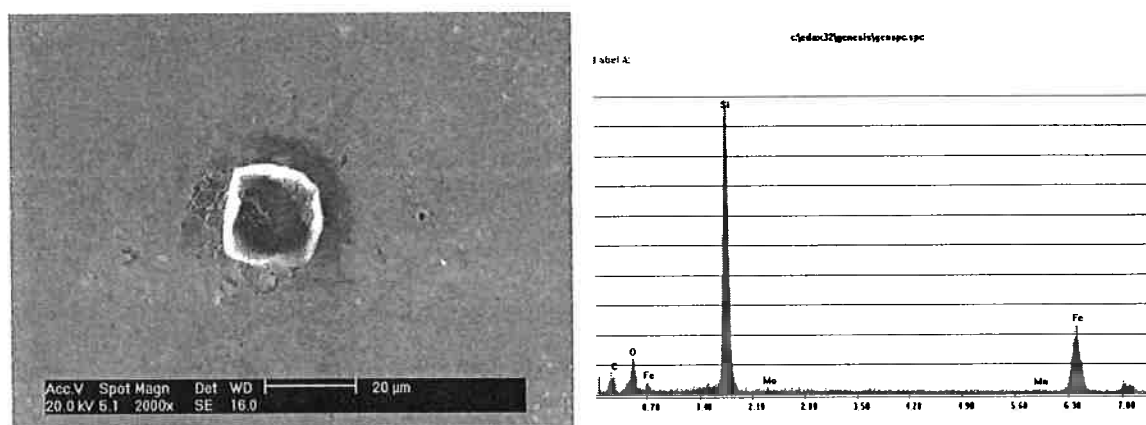


Figura 26 - Morfologia da superfície do aço X65S após o 2º ensaio de imersão.

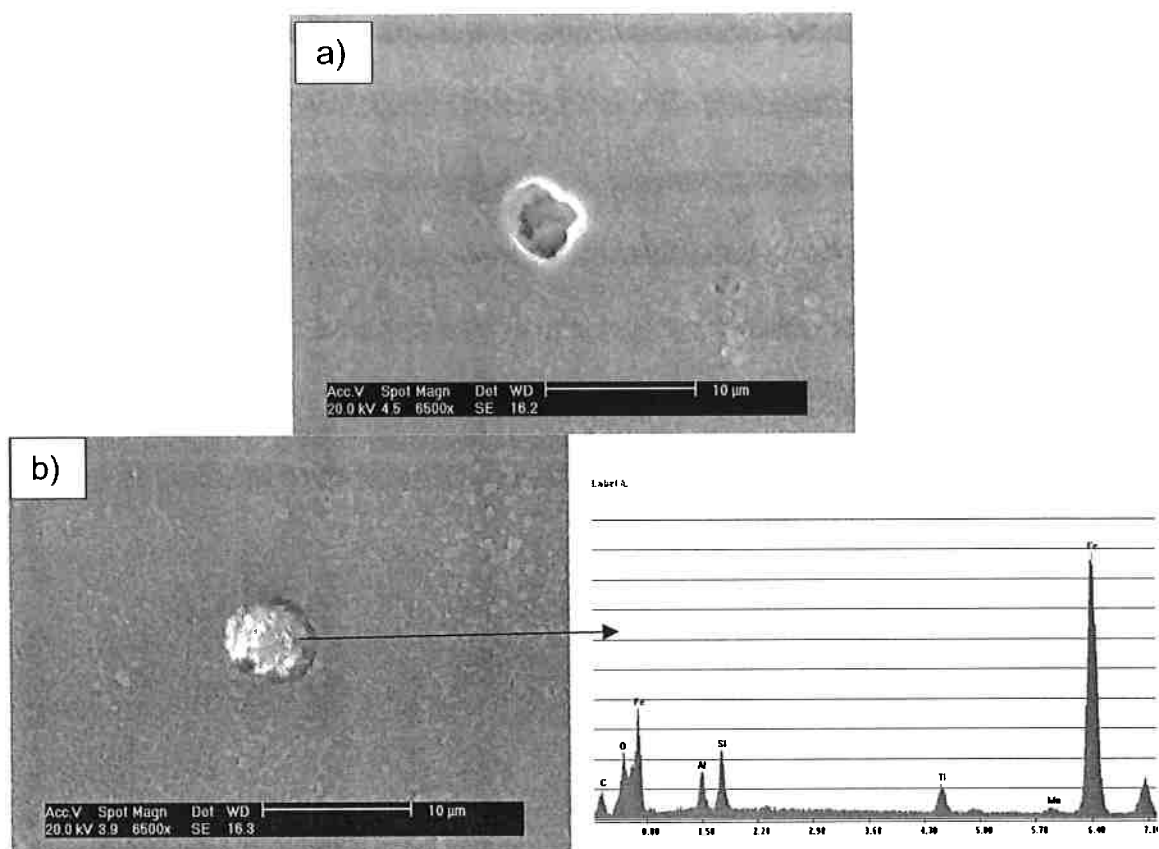
Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 200x

Muitas das inclusões apresentando pontos brancos apresentaram-se como inclusões de silício, ao exemplo da mostrada na Figura 27, que não foram observadas na caracterização do aço antes do ensaio de corrosão. A origem desta aparente inclusão pode ser explicada pela contaminação devido ao desgaste da ponta porosa utilizada para a injeção de gases durante o ensaio, ou seja, a rigor não se trata de uma inclusão e sim de uma deposição de pó fino. Como o primeiro ensaio teve maior duração, a deposição foi maior que a do segundo ensaio.



**Figura 27 - Partícula de sílica observada após ensaio de corrosão, proveniente do desgaste da ponta porosa**

No primeiro ensaio de corrosão, não foi observada nenhuma corrosão em torno de inclusões. A Figura 28 mostra exemplos de inclusões encontradas após este ensaio.



**Figura 28 – Inclusões do aço X65S após o 1º ensaio de imersão, sem apresentar corrosão em seu entorno.**

A Figura 29 mostra inclusões após o segundo ensaio de corrosão. É possível observar que, apesar de mais curto, houve uma corrosão muito mais acentuada em torno das inclusões após o segundo ensaio que no primeiro.

Há uma clara corrosão em torno das inclusões contendo cálcio, como observado nas imagens (a) e (b) da Figura 29. Essa corrosão preferencial pode ser originada a partir da dissolução do enxofre presente, possivelmente ocasionando a remoção da inclusão como na imagem (c), onde há apenas traços fortes de ferro proveniente da matriz e do silício proveniente da injeção de gases.

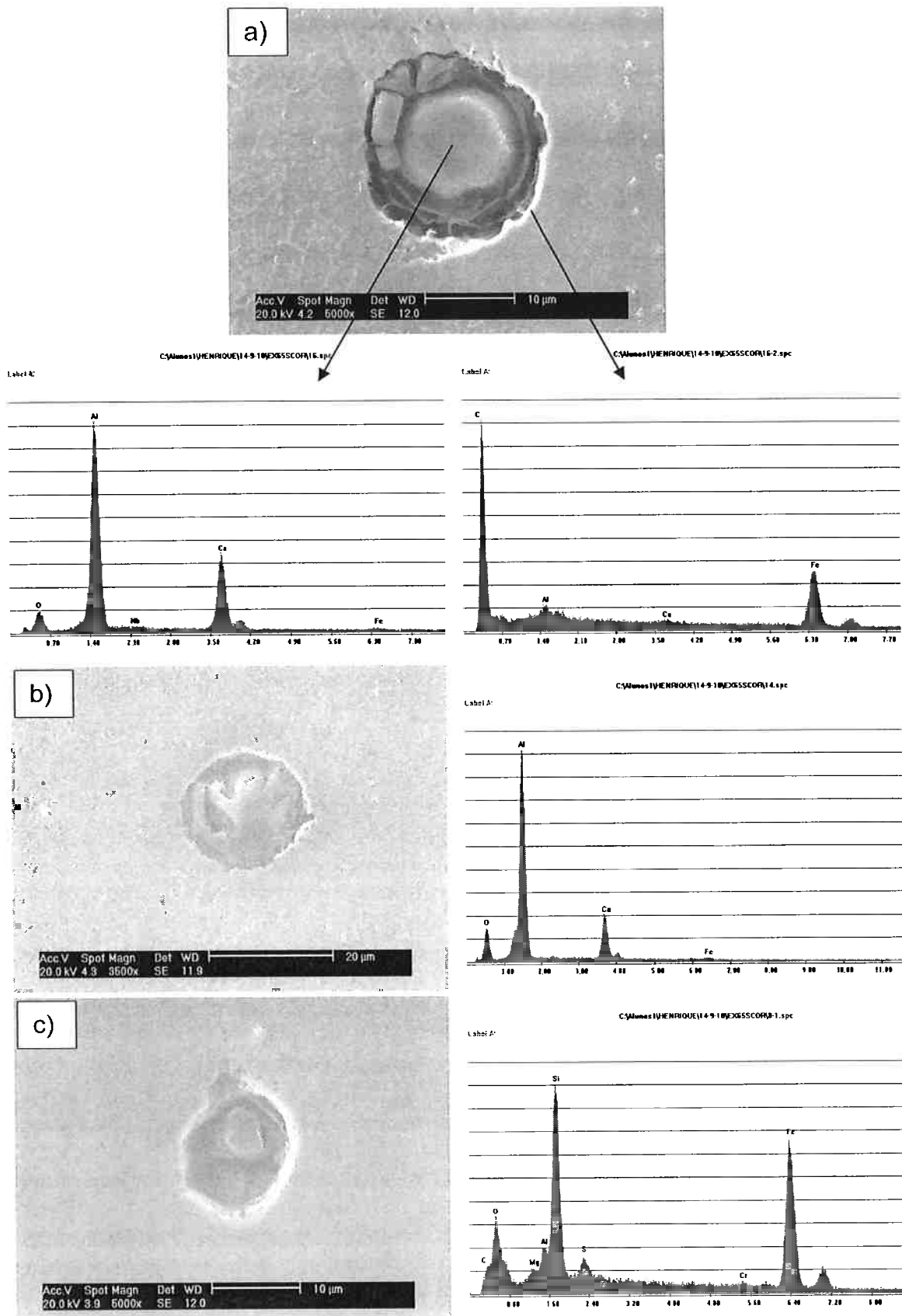


Figura 29 - Inclusões do aço X65S após o 2º ensaio de imersão.



### 4.3.2. Aço X65NS

Apesar do aço X65NS não apresentar uma corrosão muito acentuada, ela se mostrou ligeiramente maior que a do X65S. A Figura 30 e a Figura 31 mostram a morfologia de corrosão apresentada pelo aço.

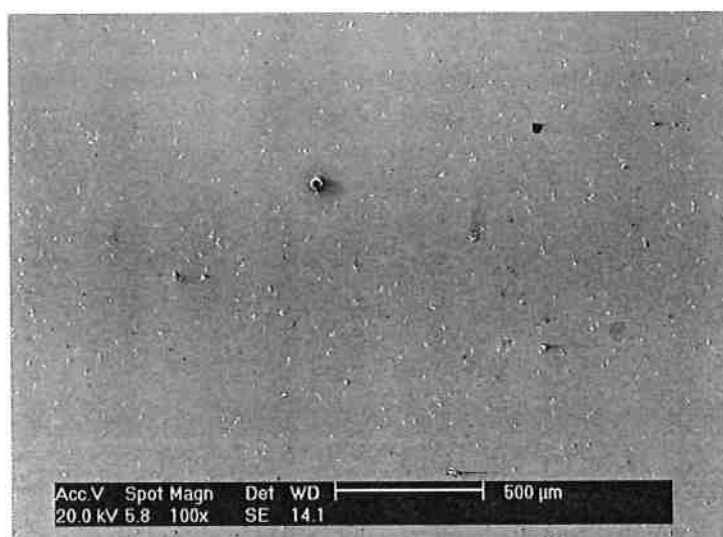


Figura 30- Morfologia da superfície do aço X65NS após o 1º ensaio de imersão. Nota-se partículas de sílica proveniente do desgaste da ponta porosa de injeção de gases.

Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 100x

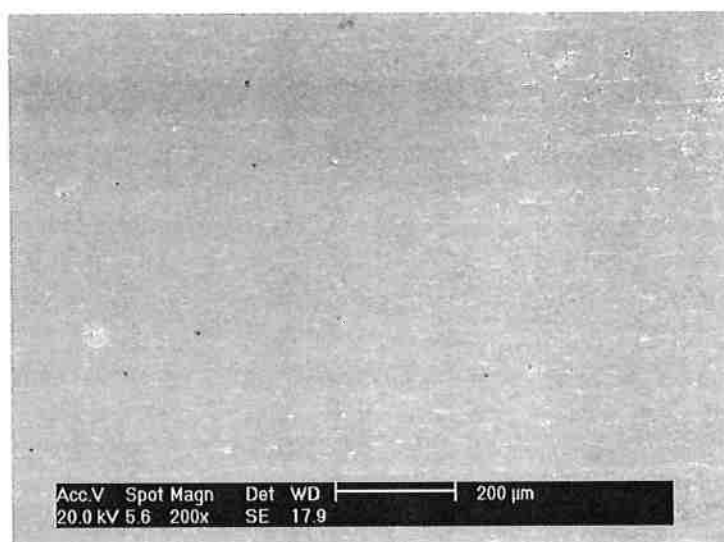


Figura 31- Morfologia da superfície do aço X65NS após o 2º ensaio de imersão.

Microscopia eletrônica por varredura. Aumento 200x

Na Figura 30 é possível observar que a deposição de sílica devido ao desgaste da ponta porosa neste aço foi muito maior que o apresentado anteriormente pelo aço X65S. Isso possivelmente se deve ao posicionamento dos corpos de prova dentro do erlenmeyer.

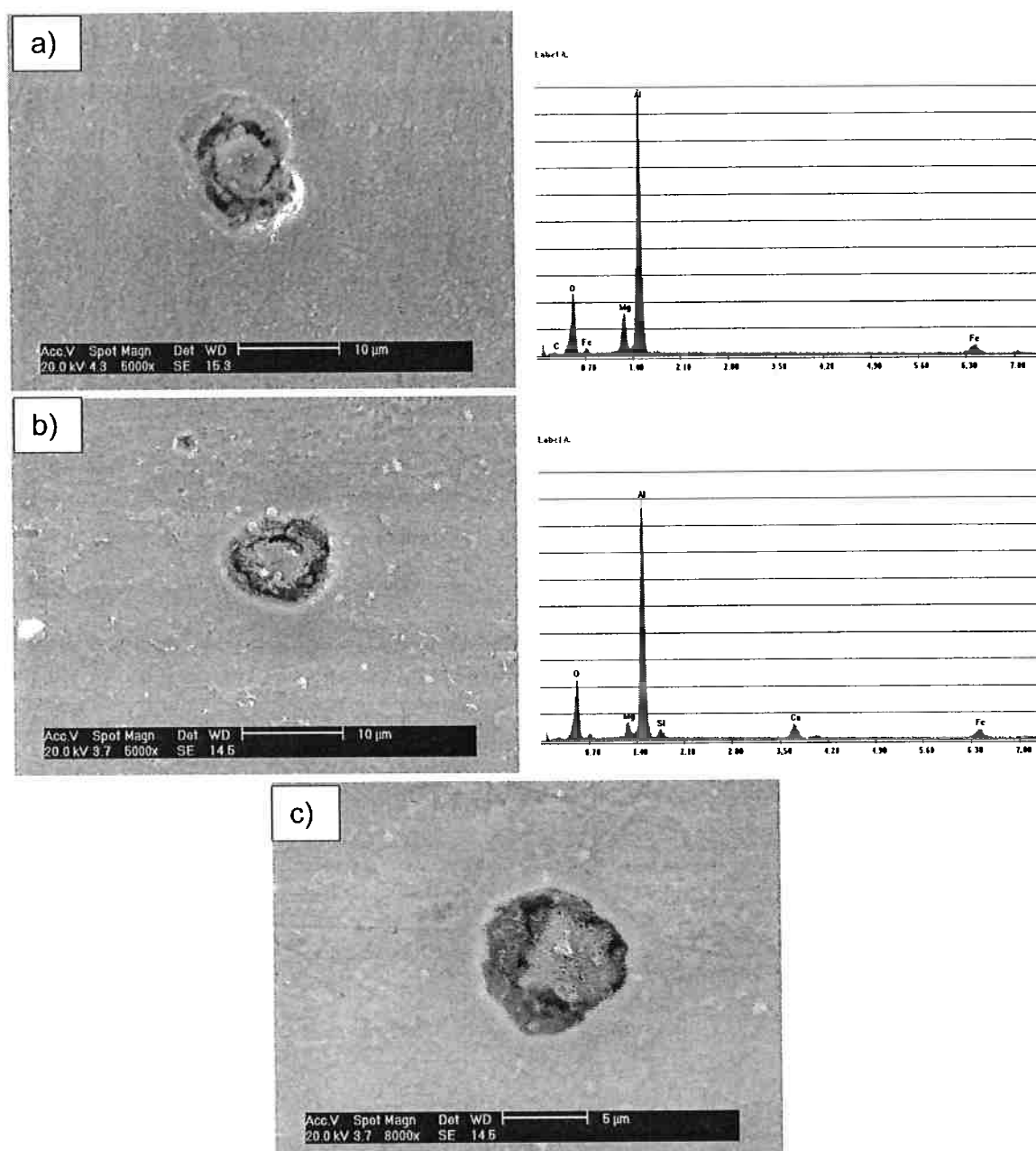


Figura 32 - Inclusões do aço X65NS após o 1º ensaio de imersão, apresentando corrosão acentuada em seu entorno.

A Figura 32 mostra a morfologia de corrosão após o primeiro ensaio de imersão. Há claramente uma corrosão preferencial na interface entre as inclusões e a matriz. Não foram observadas inclusões com interfaces de cálcio ou enxofre como vista no aço X65S, mas como sofreu uma corrosão mais acentuada, possivelmente essa interface foi totalmente corroída.

O segundo ensaio de corrosão mostrou o mesmo tipo de comportamento observado pelo aço após o primeiro ensaio. Como mostrado pela Figura 33, houve corrosão em torno das inclusões de alumínio.

É possível observar também na imagem (b) da Figura 32 e a imagem (a) da Figura 33 que o aço X65NS teve a matriz atacada, revelando sua microestrutura.

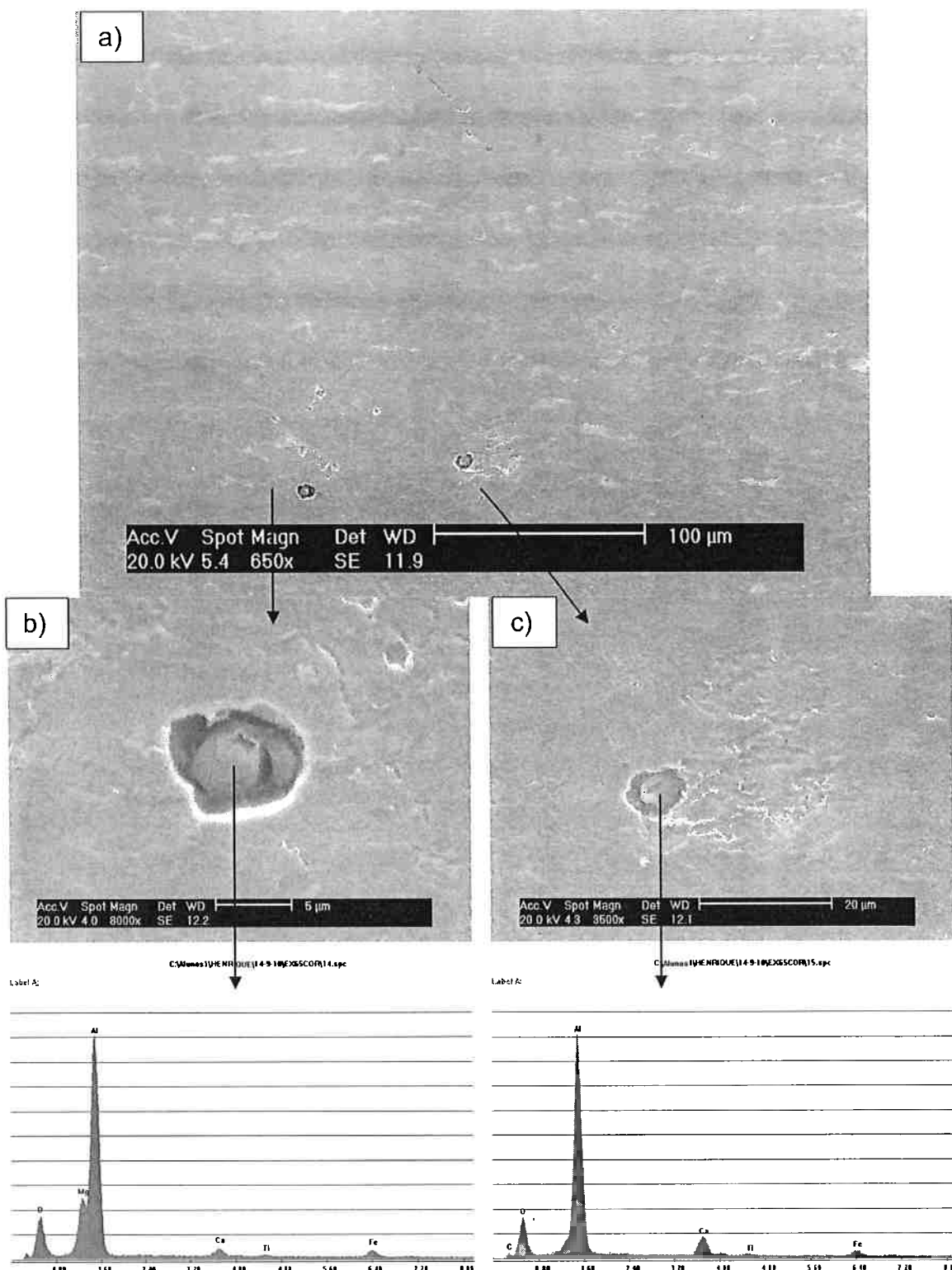


Figura 33 - Inclusões do aço X65NS após o 2º ensaio de imersão, apresentando corrosão acentuada em seu entorno. A microestrutura também foi revelada neste ensaio.

## 5. Conclusões

Ao comparar os dois aços, foram identificadas similaridades na natureza das inclusões, indicando possíveis em seu processo de fabricação, como o tratamento para controle de forma das inclusões e processos de desoxidação e dessulfuração. Também foram levantadas possíveis diferenças como a desgaseificação a vácuo e melhor controle de composição química.

O tipo e morfologia de inclusões encontrado nos dois tipos de aço foram similares, onde o principal constituinte das inclusões era o óxido de alumínio, com uma interface entre a matriz metálica de cálcio e enxofre. O aço X65S apresentou um número menor de inclusões que o X65NS, o que pode tanto ser devido às diferenças na composição química como também devido ao processo de desgaseificação a vácuo.

A morfologia de corrosão apresentada pelos dois aços foi a mesma, onde a corrosão se deu principalmente na interface entre as inclusões e a matriz metálica, provavelmente devido a fácil dissolução de sulfetos (cálcio e outros) em soluções aquosas. Particularmente o aço X65NS apresentou através indícios dos exames em microscópio, indícios de maior taxa de corrosão generalizada, a qual deve estar relacionada às diferenças de composição química.

Este trabalho não estudou a resistência à HIC dos aços para ensaios com tempos longos de imersão, mas estudos paralelos (17) mostraram que o aço X65S tem uma boa resistência à HIC, não apresentando trincas no ensaio da norma da NACE TM0284.

Uma vez que o tipo e a morfologia de corrosão nas inclusões são similares nos dois aços, não se pode fazer nenhuma afirmação sobre a influência desse tipo de inclusão sobre a resistência à HIC.

## 6. Referências Bibliográficas

1. **Black, J. T e Kohser, R. A.** *DeGarmo's Materials and Processes*, 10th Edition. 2008.
2. **Jones, Brian L.** Pipeline Steel for Sour Gas Transport. *Steel India*. 1985, Vol. Vol 8 No. I.
3. **ASM Handbook.** High-Strength Structural and High-Strength Low-Alloy Steels. *ASM Metals Handbook, Vol 1*. 1993.
4. **Migliaccio, R.I.** Desempenho quanto à resistencia à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto. *Dissertação (Trabalho de Formatura) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*. 2009.
5. **Wilson, W. G. e McLean, A.** *Desulfurization of iron and steel and sulfide shape control*. Warrendale, PA : Iron & Steel Society of AIME, 1980.
6. **Petrobras.** *Projeto de Vaso de Pressão para Serviço com H<sub>2</sub>S*. N-1706 Rev C 2004.
7. **ASM Handbook.** Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. *ASM Metals Handbook, Vol 13A*. 2003.
8. **Kaesche, H.** *Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems*. s.l. : Springer, 2003.
9. **Luxemburger, A., et al.** *Plates with homogenous HIC-resistance*. Dillinger Hütte GTS, Germany : s.n.
10. **J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluinage.** Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline. *Corrosion Science*. 2010.

11. **Park, G. T., et al.** Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion Science*. 2008.

12. **KROM, A.H.M. and BAKKER, AD.** Hydrogen Trapping Models in Steel. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*. 2000, Vols. VOLUME 31B,.

13. **V & M do Brasil.** Guia de seleção de materiais. *Catálogo OCTG*.

14. **TenarisConfab.**

<http://www.tenaris.com/en/Products/OCTG/SteelGrades/SourService.aspx>.

15. **NACE.** *Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production. NACE MR0175 - ISO 15156-2* 2003.

16. **NACE,** *Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. NACE TM0284* 2003.

17. **Okamoto, M.A.** *Fragilização por Hidrogenio de Aços API X80 e API X65.* s.l. : Escola Politécnica - USP, 2010.