

RODRIGO INGLEZ MIGLIACCIO

**DESEMPENHO QUANTO À RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
UM AÇO ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA EM PRESENÇA DE
SULFETO**

São Paulo

2009

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

RODRIGO INGLEZ MIGLIACCIO

**DESEMPENHO QUANTO À RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
UM AÇO ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA EM PRESENÇA DE
SULFETO**

**Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica**

**Orientadora:
Prof. Dr. Neusa Alonso Falleiros**

São Paulo

2009

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus guias espirituais pela proteção e inspiração. Agradeço pelo maior presente já recebido que é a oportunidade de vida.

À minha namorada *Stephanie Celentano dos Santos*, que sempre me incentivou e apoiou em momentos difíceis durante a graduação.

Aos meus pais *José Wilson Migliaccio e Ana Maria Inglez Migliaccio*, que sempre incentivaram meus estudos independentemente das dificuldades, em especial à minha irmã *Silvia Inglez Migliaccio*, pessoa que mais acreditou em meu sucesso.

Aos meus amigos *Alberto Massao, Lucas Geraldo, Lucas Correa, Ricardo Sakai e Vitor Donato* pela sincera amizade e grandes ajudas durante esta jornada.

De forma muito especial à minha orientadora, *Prof. Dr. Neusa Alonso Falleiros* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado e a conclusão do curso seria praticamente impossível.

À TenarisConfab, aos *Engenheiros Marcos Ponciano Souza, Luis C. Chad, Luis Sérgio Kojima* pelo incentivo à realização do trabalho, e ao *Engenheiro Raoni Cabral* pela disponibilização de equipamentos e ajuda na realização de ensaios muito importantes para esse estudo.

Ao técnico do laboratório de corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP, *Antonio Lívio da Silva Nunes* pela constante ajuda na realização dos ensaios e ao *Engenheiro Mario Fernando González Ramírez* pela disponibilização de muitos resultados utilizados nesse trabalho.

RESUMO

Com a descoberta de novas fontes de petróleo, no chamado pré-sal, por exemplo, o desenvolvimento de novas tecnologias em produto é essencial para garantir a eficácia da exploração de petróleo. Em locais de exploração como esses, os equipamentos (tubos, por exemplo) podem ser submetidos a meios extremamente corrosivos. Logo, é importante ter um maior conhecimento do comportamento corrosivo de aços ARBL (Alta Resistência Baixa Liga) fabricados segundo a norma API (American Petroleum Institute) utilizados na fabricação de tubos para exploração de petróleo e gás.

Este trabalho tem como objetivo principal analisar a influência do ácido sulfídrico (H_2S) na corrosão de aço API 5L X80 utilizado na fabricação de tubos.

Através de ensaios de corrosão, pôde-se verificar o efeito de H_2S sobre a corrosão de um aço API 5L X80. Os resultados de perda de massa mostraram que a presença de oxigênio dissolvido no meio aquoso é prejudicial à resistência à corrosão generalizada. Por sua vez, em meios desaerados, com ou sem a presença de H_2S a taxa de corrosão uniforme obtida foi comparativamente baixa, não sendo encontrada diferença significativa entre os meios desaerados com ou sem H_2S . O levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica não mostrou diferenças entre as condições estudadas. Já a determinação da Resistência de Polarização confirmou os resultados obtidos na perda de massa. Os exames da morfologia de corrosão revelaram a ocorrência de corrosão localizada do tipo pite, sendo que, a densidade dos pites formados foi maior para o caso contendo H_2S . Particularmente, na ausência de H_2S , a nucleação dos pites ocorreu preferencialmente nas interfaces das inclusões. Considera-se que a formação de pites, na presença de H_2S , pode servir como ponto de nucleação de trincas, levando às falhas que ocorrem por corrosão sob tensão assistida por sulfeto, bem como a fragilização por hidrogênio.

Palavras-chave: Aços ARBL. Ácido Sulfídrico (H_2S). Resistência à Corrosão. Pites. Corrosão sob Tensão. Fragilização por Hidrogênio.

ABSTRACT

The discovery of new petroleum sources, in the "pré-sal", for example, the development of new product technologies is essential to guarantee the effectiveness in the petroleum exploration. In locals of exploration like this, the equipments (pipes, for example) can be submitted to environments extremely corrosives. So, it is important to have a better knowledge of the corrosive behavior of the High Strength Low Alloy (HSLA) steel, manufactured according to API (American Petroleum Institute) standard, used in the fabrication of pipes to petroleum and gas exploration.

This project has the objective of analyzing the influence of the sulfidric acid (H_2S) in the corrosion of the steel API X80 utilized in the pipe manufacturing.

Through corrosion tests, could be observed the H_2S effect in the corrosion of an API 5L X80 steel. The results of mass loss tests showed that the presence of oxygen dissolved in the aqueous is prejudicial to the resistance to generalized corrosion. In the other side, in aerated environments, with or without the presence of H_2S , the uniform corrosion rate obtained was relatively low, and no significant difference between the environments with or without H_2S could be found. The survey of potenciodinamic polarization curves did not show differences in the studied conditions. The Resistance to Polarization confirmed the results obtained in the mass loss tests. The corrosion morphology exams showed the occurrence of located corrosion, trough pitting corrosion, is that the density of pits formed was higher to the condition with H_2S . Particularly, in the absence of H_2S , the nucleation of pits occurred preferentially in the inclusion's interface. It is considered that the pits formation, in the presence of H_2S , can be a point of cracks nucleation, and can cause the sulfide stress cracking or hydrogen embrittlement.

Keywords: HSLA Steel. Sulfidric Acid (H_2S). Corrosion Resistance. Sufide Stress Cracking. Hydrogen Embrittlement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Elementos e Efeitos nas Propriedades do Aço ARBL.....	3
Figura 2 - Representação Esquemática de Obras de Exploração de Petróleo.....	8
Figura 3 - As Descobertas da Camada Pré-sal na Bacia de Santos.....	10
Figura 4 - Amostra de Aço API 5L X80.....	19
Figura 5 - Amostra para Análise Química de Verificação.....	20
Figura 6 - Corpos-de-Prova para Ensaio de Perda de Massa e Exames Metalográficos.....	20
Figura 7 - Espectrômetro de Emissão Óptica para Análise Química. Equipamento pertencente à TenarisConfab.....	21
Figura 8 - Faces Utilizadas para Exames Metalográficos.....	22
Figura 9 - Lixa Automática. Equipamento pertencente à TenarisConfab.....	23
Figura 10 - Politrizes para o Polimento das Amostras. Equipamento pertencente à TenarisConfab.....	24
Figura 11 - Microscópio Óptico (MO). Equipamento pertencente à TenarisConfab.....	24
Figura 12 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Equipamento pertencente à TenarisConfab.....	25
Figura 13 - Sistema de injeção de gás, erlermeyer contendo corpos-de-prova e vasilhames de NaOH utilizados nos ensaios de perda de massa.....	27
Figura 14 - Análise de Inclusões na Direção Transversal à Laminação. Aumento de 100x.....	31
Figura 15 - Análise de Inclusões na Direção Longitudinal à Laminação. Aumento de 100x.....	31
Figura 16 - Classificação do nível de Inclusões.....	32
Figura 17 - Análise Microestrutural na Direção Longitudinal à Laminação do Aço. Aumento de 200x. Ataque Nital 3%.....	33
Figura 18 - Análise Microestrutural na Direção Longitudinal à Laminação do Aço. Aumento de 500x. Ataque Nital 3%.....	34
Figura 19 - Análise Microestrutural na Direção Longitudinal à Laminação do Aço. Aumento de 1000x. Ataque Nital 3%.....	35
Figura 20 - Análise Microestrutural na Direção Transversal à Laminação do Aço. Aumento de 200x. Ataque Nital 3%.....	36
Figura 21 - Análise Microestrutural na Direção Transversal à Laminação do Aço. Aumento de 500x. Ataque Nital 3%.....	37
Figura 22 - Análise Microestrutural na Direção Transversal à Laminação do Aço. Aumento de 1000x. Ataque Nital 3%.....	38

Figura 23 - Aspecto da solução de ácido acético após ensaios de perda de massa com injeção de O ₂ , da esquerda para direita, por tempos de 30min, 1h, 2h, 4h e 8h.....	42
Figura 24 - Exame em MEV, com Aumento de 1200x, da Superfície da Amostra Submetida a Ensaio de Perda de Massa por 2 horas em solução 0,5% Ácido Acético, desaerada com gás Nitrogênio e Injeção de H ₂ S.....	46
Figura 25 - Análise Química por EDS da Superfície da Amostra Submetida a Ensaio de Perda de Massa por 2 horas em solução 0,5% Ácido Acético, desaerada com gás Nitrogênio e Injeção de H ₂ S.....	46
Figura 26 - Exame em MEV, com Aumento de 40x, da Superfície da Amostra Submetida a Ensaio de Perda de Massa por 1 hora em solução 0,5% Ácido Acético, desaerada com gás Nitrogênio e Injeção de H ₂ S.....	47
Figura 27 - Exame em MEV da mesma superfície anterior com maior aumento (350x)	48
Figura 28 - Detalhe da figura anterior, mostrando um dos pites (aumento: 3500x).....	48
Figura 29 - Outro detalhe da superfície após perda de massa por 1 hora de imersão mostrando um pite (aumento: 6500x).....	49
Figura 30 - Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora das figuras anteriores. Nota-se a presença de enxofre, neste caso, evidenciando que o produto formado deve ser do tipo sulfeto de ferro.....	49
Figura 31 - Exame com MEV da superfície do corpo-de-prova submetido a ensaio de imersão por 1h, sem presença de H ₂ S. Aumento de 80x.....	50
Figura 32 - Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora da figura anterior.....	51
Figura 33 - Outro detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H ₂ S (aumento: 350x).....	51
Figura 34 - Mais um detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H ₂ S (aumento: 500x).....	52
Figura 35 - Mais um detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H ₂ S (aumento: 5000x).....	53
Figura 36 - Mais um detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H ₂ S (aumento: 3500x).....	53
Figura 37 - Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora sem presença de H ₂ S.....	54
Figura 38 - Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora sem presença de H ₂ S.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química para aço grau X80, segundo norma API 5L PSL2.....	6
Tabela 2 - Salinidade em Oceanos e Mares.....	7
Tabela 3 - Composição Química da Chapa de Aço (Conforme Certificado da Usina).....	19
Tabela 4 – Análise Química da Amostra do Aço.....	30
Tabela 5 - Taxa de corrosão (r) do aço obtida por perda de massa e convertida para densidade de corrente de corrosão (i).....	41
Tabela 6 - Variação do pH durante ensaio de perda de massa com injeção de O ₂ e respectivos potenciais de equilíbrio das reações de hidrogênio e oxigênio.....	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Permeabilização de corrente de hidrogênio para aço API-X70 e API-X80.....	15
Gráfico 2 - Ensaio de Perda de Massa, Solução 0,5% Ácido Acético.....	39
Gráfico 3 - Comparativo entre a perda de massa em 0,5% ácido acético (mesmo resultado do Gráfico 1e com injeção de argônio).....	40
Gráfico 4 - Perda de massa para o aço em estudo em 0,5% ácido acético com injeção de argônio para desaeração e com injeção de gás oxigênio.....	41
Gráfico 5 - Perda de massa para o aço em estudo em 0,5% ácido acético com injeção de argônio para desaeração, com injeção de gás oxigênio, e desaerado seguido de injeção de H ₂ S.....	45
Gráfico 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em solução 0,5% ácido acético.....	55
Gráfico 7 - Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em 0,5% ácido acético <i>com injeção de argônio</i>	56
Gráfico 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em 0,5% ácido acético <i>com injeção de oxigênio</i>	57
Gráfico 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em 0,5% ácido acético <i>com injeção de argônio e sulfeto</i>	58
Gráfico 10 - Análise dos Valores de Resistência de Polarização (RP) em função do tempo, para as condições sem H ₂ S e com H ₂ S.....	59
Gráfico 11 - Valores de RP em cada Tratamento da Solução, após 5 minutos de Ensaio.....	61

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Objetivos	2
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1 Generalidades Aço Alta Resistência Baixa Liga	3
2.2 Aço Microligado e Utilização em Tubos API 5L X80	5
2.3 Corrosão	7
2.3.1 Água do Mar	7
2.3.2 Pré-Sal e Susceptibilidade à Corrosão	9
2.3.3 Mecanismo de Corrosão em Ambiente Marítimo	11
2.4 Fragilização por Hidrogênio	12
2.4.1 Contaminação por Hidrogênio	12
2.4.2 Mecanismos de Fratura	13
2.4.3 Efeito de Elementos de Liga nos Aços	14
2.5 Corrosão Sob Tensão	15
2.5.1 Efeito de Elementos de Liga	17
3. Materiais e Métodos	18
3.1 Materiais	18
3.2 Métodos	19
3.2.1 Análise Química de Verificação	20
3.2.2 Exames Metalográficos	21
3.2.3 Perda de Massa	25
3.2.4 Ensaios Eletroquímicos	28
3.2.4.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	28
3.2.4.2 Determinação da Resistência de Polarização	29
4. Resultados e Discussão	30
4.1 Análise Química	30
4.2 Exames Metalográficos	30
4.2.1 Análise das Inclusões	31

4.2.2 Exames da Microestrutura	32
4.3 Ensaios de Perda de Massa	39
4.3.1 Solução 0,5% Ácido Acético	39
4.3.2 Solução 0,5% Ácido Acético Des aerada com Injeção de Argônio	40
4.3.3 Solução 0,5% Ácido Acético com Injeção de Oxigênio	40
4.3.4 Solução 0,5% Ácido Acético Des aerada e com Injeção de H ₂ S	43
4.4 Ensaios Eletroquímicos – Curvas de Polarização	55
4.4.1 Curva de Polarização em Solução 0,5% Ácido Acético	55
4.4.2 Curva de Polarização em Solução 0,5% Ácido Acético Des aerada com Gás Inerte Argônio	56
4.4.3 Curva de Polarização em Solução 0,5% Ácido Acético Aerada com Gás Oxigênio	57
4.4.4 Curva de Polarização em Solução 0,5% Ácido Acético Des aerada e com Injeção de H ₂ S	57
4.5 Resistência de Polarização	58
4.5.1 Medição de RP em Solução 0,5% Ácido Acético Naturalmente Aerada e Des aerada com Injeção de H ₂ S Pelo Método da Polarização Linear	58
4.5.2 Medição de RP Utilizando as Curvas de Polarização Potenciodinâmica	60
5. Conclusões	62
6. Recomendações	63
7. Referências Bibliográficas	64

1. INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a indústria energética brasileira e mundial tem demandado muito o fornecimento de tubos de aço soldados para a exploração de petróleo e condução de gases e óleos. Tubos esses utilizados em todas as fases da indústria de petróleo, desde a exploração e produção até os processos de condução e refino de petróleo e gás, tanto em aplicações terrestres quanto submarinas.

Outro mercado importante nos quais se aplicam esse tipo de produto é o de saneamento, no qual os tubos de aço são utilizados em projetos de adutoras e redes de água, emissários terrestres e submarinos, estações elevatórias e de tratamento de água, empreendimentos de irrigação e poços artesianos, contribuindo para melhorar a qualidade de vida da população.

Em sua maior parte, os tubos fabricados para estes fins devem atender às normas da American Petroleum Institute (API), juntamente à International Standard Organization (ISO), em diversos graus de especificação para tubos API 5L podendo estes serem de diferentes graus X65, X70 e X80, por exemplo, os quais se diferem pelo Limite de Escoamento e de Resistência.

Por serem muito utilizados em todos os processos supracitados, são de extrema importância a caracterização e análise profunda das características desses tubos. Muito comumente, ficam expostos a meios altamente corrosivos, principalmente na presença de ácido sulfídrico (H_2S), e o estudo de seu comportamento nesses meios é de extrema relevância para se conhecer o seu perfil de funcionamento em campo. Já existem diversos estudos sobre este assunto na região de solda dos tubos, porém pouco se sabe sobre a região longe da solda, isto é, sobre a região fora da zona afetada pelo calor.

Uma caracterização microestrutural e uma análise do desempenho corrosivo, portanto, de um aço utilizado na fabricação de tubo API 5L X80, em solução 0,5% ácido acético, com diferentes teores de oxigênio e com a presença de H_2S , originará bom material de estudo para comparação com outros aços e comparação entre o efeito de cada contaminante na solução.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar um aço Alta Resistência Baixa Liga (ARBL), utilizado na produção de tubos que devem atender às normas da American Petroleum Institute (API), quanto à resistência à corrosão em presença de H_2S , utilizando-se ensaios de: perda de massa, levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica e de resistência de polarização (polarização linear). Também é objetivo deste trabalho, examinar a morfologia de corrosão e a microestrutura do material através de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A descoberta das ligas ferríticas com baixos teores de carbono e outros elementos, denominada aço, ocorreu antes mesmo do século XIX, porém com o tempo foram-se aprimorando as técnicas de fabricação, a fim de se adquirir produtos cada vez mais resistentes. Cerca de 75% dos tipos de aços existentes hoje em dia foram desenvolvidos nos últimos 20 anos. [1]

Então, a tendência moderna, no sentido de se utilizar estruturas cada vez maiores, tem levado os engenheiros, projetistas e construtores a escolher, e ter que desenvolver aços de maior resistência, com o intuito de minimizar a espessura empregada. Entram neste caso, os chamados aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) (*High Strength Low Alloy*), de modo a evitar estruturas cada vez mais pesadas.

O presente trabalho é voltado para a caracterização de um aço cuja principal utilização é a fabricação de tubos como produto acabado.

Existem dois objetivos em projeto com a produção de tubos: a linha denominada "*LinePipe*" cuja principal função dos tubos (dutos condutores nesse caso) é de condução, seja de óleo, gás, minérios, ou petróleo, e a linha "*OCTG (Oil Country Tubular Goods)*" que são os tubos destinados à construção

de colunas tubulares, tanto em terra (*onshore*), quanto no oceano (*offshore*), para exploração e obtenção de petróleo. Em ambos os casos, a obtenção de estruturas com propriedades mecânicas equivalentes ou até mesmo mais elevadas, e que exijam menores espessuras, por exemplo, significam obras concluídas com menor peso total e consequentemente redução significativa nos custos.

2.1 GENERALIDADES AÇO ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA

Os Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) são aqueles que apresentam baixíssimo teor de carbono, sendo este entre 0,05% até 0,25%, e também baixo teor de manganês cujo valor máximo é de 2%. Dentre vários tipos de aços ARBL, está o tipo de ARBL Microligado, o qual possui em sua composição química alguns elementos como o vanádio, nióbio, níquel e/ou titânio em quantidades muito pequenas (por isso, microligados), não passando de 2%, que garantem a sua alta resistência. Segue abaixo um quadro com os elementos presentes e seus respectivos efeitos nas propriedades do aço:

Elementos de liga num aço de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL, BLAR ou HSLA)		
Elemento	Percentagem (%)	Efeito nas propriedades
Cobre	0,2 – 1,5	Melhora a resistência à corrosão atmosférica
Níquel	Ao menos a metade do percentual do cobre	Beneficia a qualidade superficial
Nióbio	0,02	Aumenta o limite de resistência e o limite de escoamento
Nitrogênio	0,003 – 0,012	Contribui para a resistência e pode melhorar a soldabilidade
Vanádio	até 0,12	Melhora a resistência sem reduzir a soldabilidade
OBS: Pequenas quantidades de cálcio, terras raras e zircônio podem estar presentes para controle da forma de inclusões de sulfetos (globulização)		

Figura 1 - Elementos e Efeitos nas Propriedades do Aço ARBL [7]

A grande vantagem na produção de Aços ARBL Microligados está na obtenção de alta resistência através do processo de fabricação em si (os elementos adicionados já no processo conferem alta dureza ao aço), isto é, não há a

necessidade de se fazer tratamentos térmicos para melhorar seu desempenho. A resistência mecânica neste tipo de aço é influenciada principalmente pelo refino do grão ferrítico, em menor proporção pelos precipitados, o endurecimento por solução sólida e o encruamento [14]. Quando estão em sua condição de laminados, apresentam propriedades semelhantes aos aços normalizados ou revenidos. [9]

Por esta composição, adquire-se um aço com uma ótima relação entre propriedades mecânicas do material, resistência à corrosão e boa soldabilidade [13]. Além disso, os Aços ARBL apresentam temperatura de transição dúctil-frágil muito baixa e elevada tenacidade à fratura [7]. Desta forma, passou-se a construir estruturas de peso e custo reduzido apresentando a mesma resistência. Claro que por outro lado existem algumas desvantagens como a maior dificuldade de fabricação e custos de fabricação levemente superiores. Porém, trata-se de desvantagens que quando comparadas aos benefícios obtidos, não são relevantes.

Devido às aplicações, esses tubos necessitam de parâmetros bastante severos em relação a propriedades mecânicas, pois estão sempre atuando sob alta tensão (grandes profundidades), e também parâmetros severos em termos de resistência à corrosão, uma vez que o objetivo é que permaneçam localizados em determinados lugares por períodos de tempo excessivamente longos, ambientes esses que podem ser bastante susceptíveis à corrosão.

Atualmente, a tentativa de aumento nos graus (elevação da relação entre o Limite de Escoamento e o Limite de Resistência à tração, sem perder ductilidade) dos aços de tubos, cujo grau convencional era o X-52, tem recebido bastante interesse. Foram-se então, inovando os processos de fabricação, bem como processos de laminação e tratamentos termomecânicos posteriores. Hoje já se possuem aços de grau X-80, o qual é a matéria-prima dos Tubos API 5L X80, objeto de estudo deste trabalho. [5]

2.2. AÇO MICROLIGADO E UTILIZAÇÃO EM TUBOS API 5L X80

Os aços microligados são atualmente os de maior importância para a fabricação de tubos. Elementos de liga adicionados a um aço não têm efeito proporcional à quantidade adicionada, isto é, caso seja adicionada uma quantidade incorreta, os efeitos desses elementos podem ser prejudiciais ao aço.

Cada elemento adicionado tem uma função e sabendo-se os parâmetros que devem ser atingidos, fazem-se os cálculos para solucionar qual a melhor quantidade de elementos microligantes a serem adicionados. Elementos de liga em pequenas concentrações dissolvem-se na ferrita, e em altas concentrações formam-se carbonetos de liga.

No caso da preparação do aço, durante as etapas de resfriamento, a decomposição da austenita em outras fases é influenciada pelos elementos de liga de duas diferentes formas: há o caso do Ni, P, Si e Cu, os quais ficam em solução sólida na ferrita, têm baixa solubilidade nos carbonetos e inclusive na cementita, e outros casos como Cr, Mn, Mo, Nb, Ti, W e V que se precipitam como carbonetos de liga. Neste último caso, quando as quantidades adicionadas são relativamente altas, os elementos que não conseguem passar da austenita para os carbonetos, ficam em solução sólida na fase ferrítica. Para elevar-se a ductilidade do material faz-se endurecimento por fina precipitação de carbonetos, e posterior refino de grão da ferrita.

Estes elementos tornaram-se extremamente importantes em termos de certificação. Devido a suas importantes colaborações nas propriedades dos aços, as normas API 5L⁽¹⁾ e API 5CT⁽²⁾ exigem quantidades mínimas de cada elemento na composição do aço utilizado para a produção dos tubos.

A norma API 5L especifica necessidades aos fabricantes de tubos em dois diferentes níveis, chamados de PSL1 e PSL2, para a fabricação de tubos de transporte. São determinados valores de todas as propriedades mecânicas e

¹ American Petroleum Institute Specification for Line Pipe

² American Petroleum Institute Specification for Casing and Tubing

de composição química para cada grau de aço. Dentre as especificações, o nível PSL1 requer parâmetros mais brandos do que o nível PSL2. Para o nível PSL2, exige-se uma determinada composição química para os aços. Exemplificando, a composição química requerida para um aço grau X80 em tubos soldados é igual a presente na tabela 1 (para tubos de espessura menor que 25,00mm). Para tubos com espessura maior que 25,00mm, deve-se levar em conta os critérios dos níveis PSL1 e PSL2, ou outra composição química permitida deverá ser discutida e acordada entre o fabricante e consumidor.

No caso dos tubos API 5L X80, como as especificações são muito rigorosas, esses são classificados apenas segundo o nível PSL2.

Dois cálculos obtidos através da composição química são parâmetros essenciais para a análise das propriedades mecânicas do aço e principalmente em sua soldabilidade. Se a quantidade de carbono for igual ou menor a 0,12%, o cálculo a ser realizado é de Carbono Equivalente Pcm (CE_{Pcm}), conforme a equação 1:

$$CE_{Pcm} = \%C + \%Si/30 + \%Mn/20 + \%Cu/20 + \%Ni/60 + \%Cr/20 + \%Mo/15 + \%V/10 + 5xB$$

Equação 1

Já se a quantidade de carbono for superior a 0,12%, o cálculo a ser estabelecido é o de Carbono Equivalente IIW (CE_{IIW}) pela equação 2:

$$CE_{IIW} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15$$

Equação 2

% Máxima									
C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	CE	CEpcm
0,12	0,45	1,85	0,025	0,015	a	a	a	0,43	0,25

Tabela 1 – Composição química para aço grau X80, segundo norma API 5L PSL2

a) A soma de V, Nb e Ti não pode exceder o valor de 0,15%

2.3 CORROSÃO

Além de todas as propriedades mecânicas que devem ser garantidas, outro aspecto muito importante, e objetivo principal de avaliação deste presente trabalho, é a corrosão do aço utilizado para a fabricação de tubos API 5L X80.

Investimentos altíssimos são realizados em tubos nas obras de exploração de petróleo, ou em obras de condução de óleos e gases. A garantia de longevidade dos tubos dessas obras é parâmetro essencial requerido pelos clientes, uma vez que, se houver a necessidade de manutenção em um período curto de tempo, gastar-se-ia muito dinheiro e tempo. Uma vez que a corrosão dos aços é um dos principais fatores que afetam e comprometem as propriedades funcionais dos tubos, ela deve ser muito bem conhecida e estudada no planejamento da obra.

Esta preocupação é ainda maior em obras *offshore*, onde o ambiente tem uma ação corrosiva mais intensa, e também em obras destinadas à condução de algumas substâncias ácidas.

2.3.1 ÁGUA DO MAR

O fator primário que determina a ação corrosiva da água do mar é a sua salinidade, cuja magnitude permanece aproximadamente constante ao longo dos oceanos, variando apenas ao longo dos mares, conforme presente na tabela 2. [15]

Local	Salinidade (%)
Oceano Atlântico	3,54
Oceano Pacífico	3,49
Mar Mediterrâneo	3,7-3,9
Mar Vermelho	>4,1
Mar Báltico	0,2-0,5
Mar Cáspio (Golfo de Karabaguz)	1,0-1,5

Tabela 2 – Salinidade em Oceanos e Mares [15]

A água do mar, porém, não é um meio simplesmente composto por sais. É um meio corrosivo extremamente complexo, composto por diferentes tipos de sais, matéria orgânica viva, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição.

Além disso, os mares e oceanos apresentam variações enormes na temperatura e alguns deles estão dispostos a agentes de poluição [15]. Justamente por estes motivos é que é tão difícil de obter resultados laboratoriais próximos à realidade que ocorre com os tubos já no local onde são instalados. [22]

Dependendo ainda de cada projeto, principalmente naqueles de exploração de petróleo *offshore*, dentro de uma mesma obra os tubos podem ficar localizados em diferentes meios. Segundo a figura 2, pode-se analisar que numa obra de exploração de petróleo, alguns tubos ficarão em níveis de água considerados baixos, enquanto outros poderão ficar em profundidades enormes. Hoje, já se fala em explorações a sete mil metros de profundidade, onde a pressão é até 700 vezes maior do que a do ambiente em que vivemos.

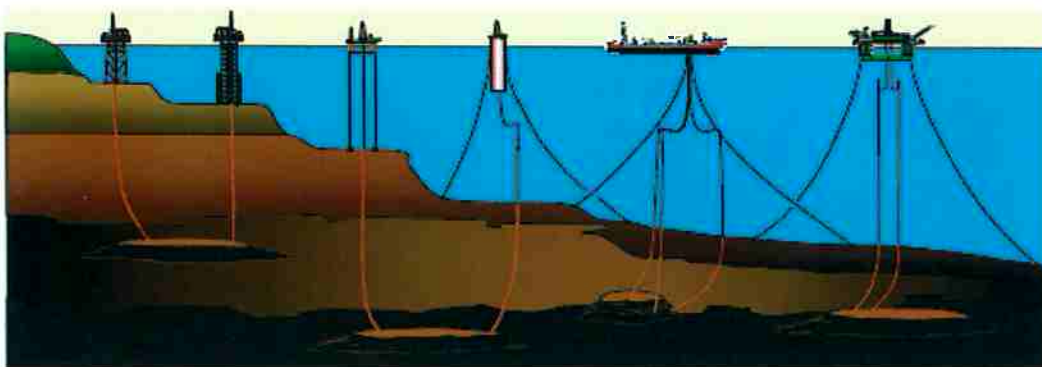


Figura 2 – Representação Esquemática de Obras de Exploração de Petróleo [17]

A *Minerals Management Service (MMS)*, órgão federal situado nos EUA que controla as fontes de gás natural, de óleo e de outras fontes minerais [16], faz uma classificação que divide as profundidades da água do mar em duas: de 1.000 pés a 5.000 pés, isto é, de aproximadamente 300 metros a 1.500 metros de profundidade, denominada *Deepwater* – Água Profunda; já acima de 5.000 pés (1.500 metros) classifica-se como *Ultra-Deepwater* – Água ultra-profunda. Porém, existem diversas classificações quanto a esses números, e as mesmas podem modificar ao longo do tempo e conforme cada interesse. Por exemplo, outra classificação de empresas mais voltadas a perfuração de poços,

classifica de *Ultra-Deepwater* profundidades próximas de 1.000 metros, ou maior. [17]

2.3.2 PRÉ-SAL E SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO

A descoberta do pré-sal, a intenção de sua exploração pela Petrobras, e as dificuldades para tal, já forçam o Brasil a investir massivamente em pesquisas que facilitem a exploração num futuro próximo, para que se torne possível a fabricação de equipamentos em geral, os quais precisam ser importados atualmente pelo setor de energia, e principalmente para dar suporte para se minimizar os prejuízos de centenas de milhões de dólares contabilizados hoje em dia pela indústria do petróleo em função dos efeitos da corrosão e deterioração dos equipamentos [19].

A chamada camada pré-sal é uma faixa que se estende ao longo de 800 quilômetros entre os Estados do Espírito Santo e Santa Catarina, abaixo do leito do mar, e engloba três bacias sedimentares (Espírito Santo, Campos e Santos). O petróleo encontrado nesta área está a profundidades que superam os 7 mil metros, abaixo de uma extensa camada de sal que, segundo geólogos, conservam a qualidade do petróleo [38].

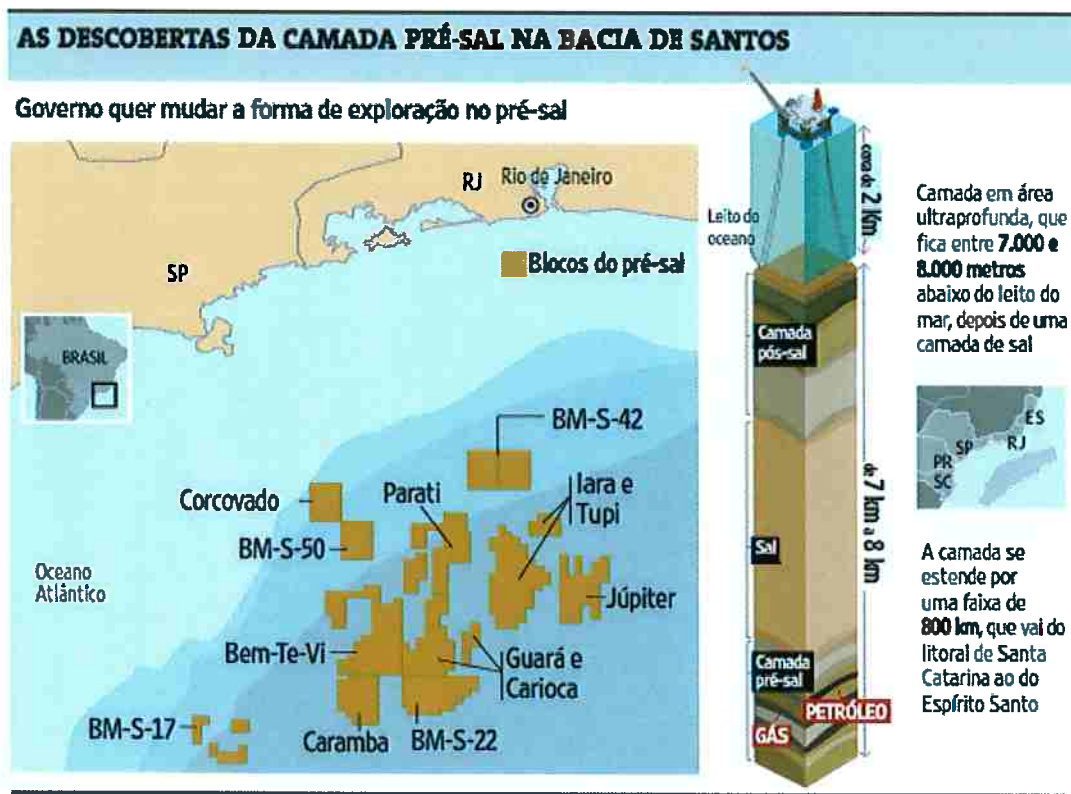


Figura 3 – As Descobertas da Camada Pré-sal na Bacia de Santos [38]

Um dos principais componentes que influenciam gravemente a corrosão nesses meios, e foco de estudo por esse trabalho, é o ácido sulfídrico (H_2S), cujo impacto é muito forte na danificação dos equipamentos por onde passa o petróleo. Quanto maior concentração desse ácido, somado ao menor valor de pH do óleo, ou seja, maior acidez do meio, mais grave é o problema. Com o pré-sal, a quantidade a ser encontrada de H_2S é maior, e assim o problema se agrava, pois os equipamentos estarão extremamente susceptíveis à corrosão. É importante, portanto, estudar o desempenho corrosivo de cada aço frente a presença de H_2S , para então, desenvolver-se novas tecnologias em produto que viabilizem as explorações, e adaptar as atuais para resistirem a trabalhar em meios com pressões muito elevadas, acima de 400 bar [19].

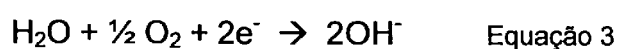
2.3.3 MECANISMO DE CORROSÃO EM AMBIENTE MARÍTIMO

Em águas do mar, o processo corrosivo é eletroquímico e notam-se com mais frequência as formas de corrosão uniforme, por placas e por pite. São inúmeros fatores que podem ocasionar a corrosão por pite em materiais metálicos expostos ao ambiente marítimo, e todos eles estão presentes no mar, como os sais, substâncias contaminantes, e os fatores metalúrgicos como defeitos superficiais e segregações, além de possíveis falhas locais em películas protetoras. [15]

Nas áreas de imersão, há fatores fundamentais que influenciam na corrosão: a presença de cobre e íons de cobre (Cu^{2+} e Cu^+), locais de deposição de sólido e áreas de estagnação. Estes fatores em conjunto criam uma condição perfeita para desenvolver-se a corrosão, uma vez que íons de cobre propiciam a corrosão galvânica, e as áreas de estagnação com os sólidos depositados promovem áreas com diferenças em termos de aeração, propiciando a corrosão em fresta. [15]

Muitas vezes, quando há a necessidade de se juntar dois metais diferentes, propicia-se a corrosão galvânica, uma vez que se resulta uma pilha galvânica entre os metais e a água do mar, promovendo corrosão localizada próxima às regiões de acoplamento de forma a gerar enormes perfurações nos equipamentos. [15]

A taxa de corrosão que ocorre nos equipamentos é influenciada por uma série de fatores, sendo eles de natureza química como a presença de gases dissolvidos, salinidade e pH, os fatores físicos como velocidade, temperatura e pressão, e ainda os fatores biológicos que podem influenciar. Como será visto mais adiante neste trabalho, a presença de gás oxigênio eleva consideravelmente a taxa de corrosão, pois em contato com o metal, o gás sofre redução enquanto o metal sofre oxidação:



Em ação contrária está o valor de pH das águas do mar, o qual está na faixa de 7,2 a 8,6. Quando o $\text{pH} < 5$, pode-se ter uma ação mais corrosiva da água do mar. [15]

2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

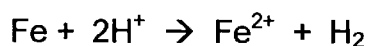
A indústria nacional brasileira de tubos expandiu-se muitíssimo nos últimos anos e com a descoberta de novas fontes de petróleo, a tendência é que essa ascensão se mantenha [21]. Frente a este cenário, a garantia de obtenção de produtos com qualidade para condução e exploração, é fator cada vez mais essencial para que se possa garantir a não ocorrência de acidentes naturais, bem como evitar-se gastos de manutenção [20]. Atualmente, a nucleação e propagação de trincas em tubos de aço quando expostos a fluidos contendo H_2S tem resultado em falhas catastróficas [23, 26]

2.4.1 CONTAMINAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Todo aço carbono, utilizado na fabricação de tubos para transporte de óleo e seus derivados, estão sempre expostos a fluidos. Isso pode resultar na fragilização por hidrogênio (*“hydrogen embrittlement”*) e consequentemente na fratura induzida por hidrogênio – HIC (*“hydrogen induced cracking”*), onde a trinca se propaga na direção longitudinal ao material. O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e altamente danosas [24]. O hidrogênio possui alta solubilidade no metal em estado líquido, levando a grandes concentrações no metal solidificado, sendo que ele provém quase sempre da reação do metal com umidade ou matérias orgânicas.

O hidrogênio pode ser absorvido pelo aço durante diversos processos tanto na fabricação dos tubos, quanto já quando estão em uso. O hidrogênio penetra nos metais na forma atômica, e devido a seu pequeno volume é capaz de se difundir rapidamente na malha cristalina, mesmo em temperaturas relativamente baixas [24]. A principal fonte de hidrogênio, por exemplo, na

produção do aço, é a atmosfera do forno e nos processos de adicionar outros elementos de liga ao aço. Outra grande fonte de contaminação pode ocorrer durante o processo de soldagem, fato este mais ligado ao objetivo de estudo desse trabalho, uma vez que os tubos API 5L X80 são soldados pelo processo de arco submerso. A maior parte do hidrogênio absorvido durante o processo de soldagem pode ser removido por um resfriamento lento, ou pós-aquecimento a 250-550°C. Em serviço, a absorção de hidrogênio ocorre principalmente devido à decapagem ácida, em que o hidrogênio é gerado pela ação de ácido clorídrico ou sulfídrico sobre o metal conforme a equação 4. [22, 17]



Equação 4

Dependendo da solução presente e de características superficiais, átomos de hidrogênio formados pelo processo de corrosão eletroquímica podem se recombinar para formar hidrogênio molecular, o qual sai do aço através de bolhas. Porém, em outras determinadas circunstâncias onde o hidrogênio se depara com outros elementos como enxofre (S), fósforo (P) ou estanho (Sn), a recombinação pode ser retardada. [17, 22]

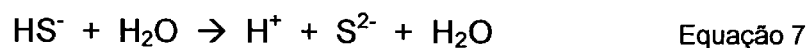
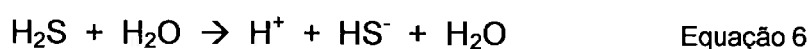
Uma vez produzido na superfície do metal, ele se difunde para seu interior na forma atômica, e no interior do metal ele retorna à forma molecular, provocando elevadas pressões internas que levam à ruptura do metal. Pressões essas que agem por si só, não dependendo de fatores externos, tendo-se então, a fratura induzida por hidrogênio (*HIC – hydrogen induced cracking*). [22, 24]

2.4.2 MECANISMOS DE FRATURA

A fratura induzida por hidrogênio (HIC) está mais associada com o interior dos tubos e principalmente com o meio que está sendo transportado. Existem três tipos de mecanismos de falhas que podem ser encontrados: o primeiro é mais comum em aços com muitas inclusões, e ocorre quando hidrogênio recombinado na forma de H_2 , geralmente em inclusões de MnS , atinge valores de pressões altíssimos e origina a trinca; o segundo é visto mais comumente

na zona termicamente afetada (ZTA) dos tubos, quando a trinca se forma perpendicularmente a alguma tensão residual aplicada; por último, e que será estudada mais especificamente no item 1.5 é corrosão sob tensão assistida por sulfeto – *Sulphide Stress Cracking* (SSC). [24]

A introdução de hidrogênio no aço é resultado da corrosão do aço em ambientes ácidos contendo H_2S , conforme descrito pelas equações 5, 6, 7 e 8:



O hidrogênio formado deve recombinar-se formando H_2 , ou então será absorvido pelo aço e se difundirá pelo mesmo. [24]

2.4.3 EFEITO DE ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS

Em vista de diminuir a susceptibilidade do aço à absorção de hidrogênio, muitos elementos de liga ajudam nesse caso. Elementos como o nióbio (Nb), vanádio (V), titânio (Ti) e molibdênio (Mo) precipitados na forma de carbonetos, ajudam a diminuir a permeabilidade de hidrogênio [24]. Esses carbonetos atuam também na forma de controlar e impedir o progresso das trincas, pois possuem um campo de tensão ao seu redor que interage com a trinca, interrompendo-a. [24]

Na ausência de H_2S , estudos [Kawashima, A., Hashimoto apud Ellina Lunarska, p.722, 22] revelam que a quantidade de hidrogênio absorvida é ínfima e incapaz de causar algum mecanismo de fratura, quando o valor de pH da solução é maior ou igual a 4. Algumas mudanças na concentração de H_2S (até 0,1 mol/L) em soluções de pH 4,67, apresentaram apenas uma pequena mudança na absorção de hidrogênio. Porém, em água destilada e em solução

3% NaCl saturada com H_2S , a temperatura ambiente, mostra que a quantidade de hidrogênio absorvida varia bastante com a concentração de H_2S vigente. [22]

Estudo realizado por Lima, Kellen Rose [20] compara a corrente de permeabilização de hidrogênio em aços API 5L X70 e X80, conforme exposto no gráfico 1. O que se pode concluir é um desempenho mais satisfatório do aço API 5L X80, uma vez que o hidrogênio consegue se difundir menos nesse aço, diminuindo assim a susceptibilidade a uma fragilização por hidrogênio.

Nenhum elemento foi apontado pelos autores [20] como razão de originar menor ou maior permeabilidade do hidrogênio nos aços API X70 e X80, porém deve-se levar em consideração o teor de nióbio (Nb) de cada um dos aços, o qual é maior no aço API X80, apresentado um teor de 0,073% em massa enquanto o aço API X70 possui 0,055% de Nb.

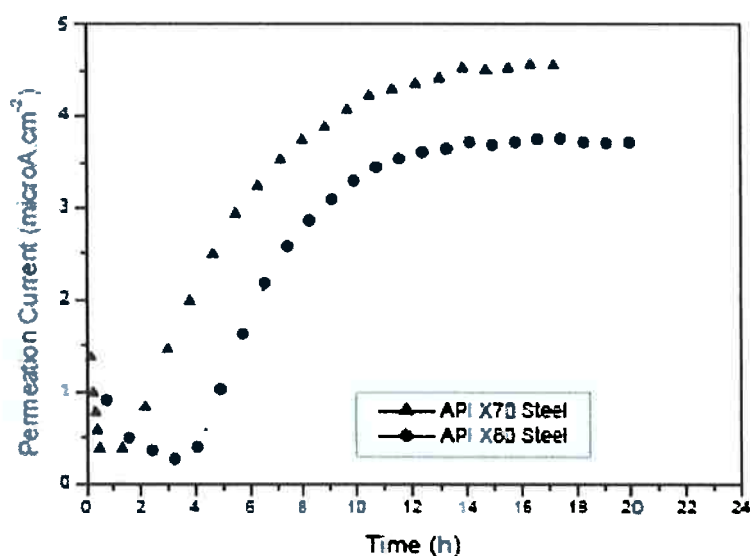


Gráfico 1 – Permeabilização de corrente de hidrogênio para aço API-X70 e API-X80 [20]

2.5 CORROSÃO SOB TENSÃO

Assim como já dito, os locais onde os tubos serão alocados e por onde permanecerão trabalhando por um longo período, é extremamente ácido. Ainda

mais, ultimamente vem-se descobrindo a existência de poços cada vez mais fundos, e conseqüentemente são ambientes cada vez mais ácidos. Desta forma, a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) é fator relevante nas reações corrosivas, podendo-se originar outros mecanismos de corrosão. Na presença simultânea de tensões nas tubulações e hidrogênio, têm-se a corrosão sob tensão. Ainda mais especificamente, quando há presença do H_2S , ocorre a corrosão sob tensão assistida por sulfeto – SSC (*"Sulfide Stress Cracking"*). [25]

No caso da corrosão sob tensão, há uma ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo, ocasionando fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e da corrosão [28]. As tensões aplicadas são decorrentes de condições operacionais como, por exemplo, pressurização dos equipamentos, fato este muito comum em ambientes profundos, como já visto no tópico sobre o pré-sal, por exemplo. Na ausência de ambientes corrosivos, havendo apenas a atuação de tensões, os aços costumam fraturar após altas taxas de deformação, em valores de tensão maiores que o limite de escoamento (zona de deformação plástica). Já quando há a ação simultânea dos dois fatores, o aço se rompe ainda na zona elástica de deformação, em valores abaixo de seu limite de escoamento [28]. Um fator característico da corrosão sob tensão, é que praticamente não se observa perda de massa no material, o qual se mantém aparentemente em bom estado até ocorrer a fratura. [28]

Em geral, o processo de corrosão sob tensão é composto por uma nucleação de trinca e sua respectiva propagação, e a fratura dos aços ARBL em ambientes com H_2S é dependente de sua susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, onde a evidência de penetração do hidrogênio é obtida da presença de micro trincas secundárias [31]. Os principais sinais de que uma corrosão sob tensão está ocorrendo são o aparecimento de trincas paralelas, ortogonais a tensão principal aplicada, as quais crescem ortogonalmente até a superfície do material, originando uma fratura do tipo frágil, mesmo quando se tratam de materiais dúcteis. [32]

Na indústria química e petrolífera, os aços ARBL são expostos a diferentes concentrações de soluções aquosas de H_2S e têm sofrido, muito comumente, falhas [5]. Fato esse que deve ser evitado ao máximo, pois cada falha de um equipamento em operação pode gerar prejuízos econômicos exorbitantes, além de provocar impactos ambientais gravíssimos.

O mecanismo da corrosão sob tensão por sulfeto de hidrogênio (H_2S) é entendida pela ação de dois fenômenos simultâneos, numa única reação global:



Primeiramente o enxofre combina-se com o ferro formando sulfeto ferroso (FeS) e há a formação de hidrogênio atômico, resultante da formação do FeS e sua difusão no reticulado do ferro, formando em seguida o H_2 , causador da fragilização por hidrogênio. [2]

Conforme o hidrogênio vai atingindo todas as partes do aço, até mesmo em situações onde não há a presença de grande tensão aplicada, há a fragilização do material, de forma a causar uma redução extremamente brusca na ductilidade do aço. [2]

A presença de compostos a base de enxofre (neste caso o H_2S) aceleram a fragilização por hidrogênio, pois retardam a formação de hidrogênio molecular, aumentando desta forma o tempo de permanência do hidrogênio atômico sobre a superfície do material. [10]

2.5.1. EFEITO DE ELEMENTOS DE LIGA

O enxofre (S) tem uma forte tendência para segregar em inclusões não metálicas, contornos de grão e precipitados de segunda fase. Inclusões de S assumem diferentes composições e morfologias dependendo da composição do aço e histórico de laminação. Quando o teor de enxofre diminui, (i) a tendência para formar inclusões globulares aumenta, (ii) o espaçamento inter espacial entre inclusões aumenta, e (iii) o tamanho das inclusões é reduzido. Pelo decréscimo do teor de enxofre no aço, a absorção do hidrogênio no aço pode ser reduzida e o número de trincas internas nucleadas é reduzido. Muitos

autores têm observado que colocando o nível de S no aço a baixos valores (inferior a 0,005%), as resistências tanto à HIC quanto à SSC podem ser melhoradas. [29]

Um estudo prévio [29], mostrou que é possível melhorar a resistência ao H₂S em ligas com alto enxofre, em torno de 0,025%, pela adição de elementos de liga como o Cu, Cr, Ni, Al e Mo. Foi observado que a adição de Mo parece ser um método disponível para fazer aços microligados resistentes ao H₂S. [29]

Molibdênio tem sido frequentemente encontrado como elemento que melhora tanto a resistência à HIC e à SSC de aços microligados. A melhora da resistência ao H₂S foi atribuída à formação de carbonetos de Mo durante revenimento. [29]

Da mesma maneira que é importante saber a resistência dos materiais ao fenômeno de SSC, é importantíssimo conhecer os fatores metalúrgicos, os quais são inúmeros, que influenciam esse comportamento nos aços e caracterizam a susceptibilidade do aço a esses causadores de falhas. Por isso neste trabalho, será feita a caracterização de uma amostra de tubo API 5L X80, a fim de se iniciar a compreensão da influência de cada fator metalúrgico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, foram utilizados corpos-de-prova de uma amostra de aço que atende a norma API 5L PSL2 Ed.2004, cujo grau é X80. Essa amostra é proveniente de usina siderúrgica nacional, e foi fornecida pelo professor Fernando José Gomes Landgraf. Importante parâmetro a ser sabido para avaliação de todas as características do aço segue, conforme a tabela 3, a composição química da chapa em estudo segundo certificado pela própria usina.



Figura 4 – Amostra de Aço API 5L X80

Tabela 3 – Composição Química da Chapa de Aço (Conforme Certificado da Usina)

C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	V	Nb	Ni	Ti	Cu
0,0679	0,193	1,83	0,00192	0,0243	0,189	0,245	0,0263	0,064	0,0165	0,0137	0,0115

3.2 MÉTODOS

Da amostra disponibilizada para este estudo (figura 4), foram retirados corpos-de-prova (CP) para os diferentes ensaios, a fim de realizar a caracterização do aço. Para a retirada dos corpos-de-prova, existiu ajuda do setor de usinagem da empresa TenarisConfab e também do laboratório de usinagem da Escola Politécnica da USP (PMT).

Na figura 5, estão presentes as amostras utilizadas para análise química de verificação e exames metalográficos. Já na figura 6 estão os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa.



Figura 5 – Amostra para Análise Química de Verificação



Figura 6 – Corpos-de-Prova para Ensaio de Perda de Massa e Exames Metalográficos. As dimensões destes corpos-de-prova cúbicos variaram de 1,0 a 1,6 cm de lado.

3.2.1 ANÁLISE QUÍMICA DE VERIFICAÇÃO

Primeiramente, como preparação do corpo-de-prova para análise química de verificação, uma das superfícies foi fresada para a realização do ensaio. Essa análise foi feita utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica, da marca ARL 3460 Metals Analyzer (figura 7), e foi realizada no setor de Laboratório da empresa TenarisConfab. Esta técnica engloba uma série de métodos que se baseiam na emissão de radiação característica de elementos químicos em contato com fontes térmicas ou elétricas. Estas fontes excitam os elétrons a níveis maiores de energia que a energia do Estado Fundamental. Ao retornar ao seu estado fundamental, esses elétrons antes excitados, emitem uma

radiação característica de comprimento de onda, a qual é específica para cada elemento químico. Desse modo então, pode-se obter uma análise quantitativa de cada elemento.



Figura 7 - Espectrômetro de Emissão Óptica para Análise Química. Equipamento pertencente à TenarisConfab

3.2.2 EXAMES METALOGRÁFICOS

A metalografia é uma etapa importante para a caracterização do material, pois revela a microestrutura do mesmo, que é um dos parâmetros mais importantes para o desenvolvimento dos materiais metálicos, e, em especial, dos aços para a fabricação de tubos para oleodutos e gasodutos, facilitando o entendimento das propriedades mecânicas de um aço.

A amostra disponível (figura 5) foi primeiramente dividida em dois corpos-de-prova distintos, a fim de analisar-se a microestrutura na direção longitudinal à laminação da chapa de aço, e também na direção transversal, conforme esquematizado na figura 8.

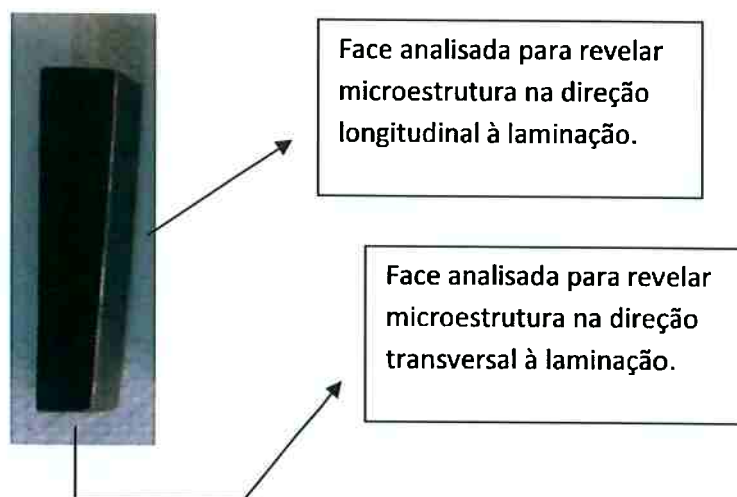


Figura 8 – Faces Utilizadas para Exames Metalográficos

Já na fase de preparação, as amostras foram submetidas ao processo de lixamento com o objetivo de eliminar as imperfeições da superfície da amostra tais como, oxidação, rebarbas, arranhados profundos. O lixamento foi realizado utilizando-se um equipamento automático rotativo (figura 9). Iniciou-se o lixamento com a lixa de granulometria 100, seguida pelas lixas 220, 320, 400, 600 e 1200. As amostras foram rotacionadas 90° antes de iniciar cada uma das etapas de lixamento, até verificar-se a total remoção dos riscos causados pelo lixamento anterior. Todo o processo de lixamento foi feito sob refrigeração com água. Em seguida, partiu-se para o polimento das amostras, a qual foi realizada com panos especiais, colados a pratos giratórios (figura 10), com pasta de diamante de 6, 3 e 1 micron. Durante o polimento, as amostras foram refrigeradas com a utilização de álcool. As amostras ainda foram polidas em outro pano especial, com a utilização de abrasivo (alumina) de granulometria de 0,3 micron.

Nesta fase do procedimento, as amostras já sem apresentar nenhum risco na superfície preparada, foram examinadas em Microscópio Óptico (MO), representado pela figura 11, com aumento de 100x para análise de inclusões, as quais serão mais bem discutidas em resultados e discussões.

Posteriormente, as amostras receberam ataque químico, feito por imersão da amostra, durante um período de aproximadamente 10 segundos, para que houvesse a revelação da microestrutura. O reagente utilizado foi o NITAL (solução de ácido nítrico em álcool etílico), com 3% de HNO_3 .

Logo após atacadas, foram encaminhadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca JEOL, modelo JSM-6360, na TenarisConfab, representado pela figura 12. Foram utilizados vários aumentos (100x, 200X, 500X e 1000x) e foram geradas fotomicrografias, que estão apresentadas mais adiante.



Figura 9 – Lixa Automática. Equipamento pertencente à TenarisConfab.



Figura 10 – Politrizes para o Polimento das Amostras. Equipamento pertencente à TenarisConfab.



Figura 11 – Microscópio Óptico (MO). Equipamento pertencente à TenarisConfab.



Figura 12 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Equipamento pertencente à TenarisConfab.

3.2.3 PERDA DE MASSA

Foram realizados ensaios de perda de massa para determinação da velocidade de corrosão ao longo do tempo de imersão. Foram ensaiados, portanto, diversos corpos-de-prova que apresentavam o formato aproximado de um cubo (representados pela figura 6); a área geométrica variou de 11 a 22 cm². Os tempos de imersão utilizados foram da ordem de horas, sendo o tempo máximo de 24h.

Para cada tempo verificado, dois corpos-de-prova eram submetidos ao ensaio. Porém, antes do ensaio de fato, há também a preparação destes corpos-de-prova, a qual consta em lixamento de todas as superfícies até a lixa 600, inclusive imediatamente antes de se iniciar o ensaio, para garantir a remoção de qualquer óxido ou impureza que possa estar presente. Após o último lixamento os corpos-de-prova são submetidos a um banho de álcool etílico em ultra som e, em seguida, secos com jato de ar quente.

Para validação do ensaio, faz-se a medição da área total inicial (área lateral total, mais duas vezes a área das bases) de cada corpo-de-prova, bem como

se faz uma medição de sua massa inicial em balança analítica com precisão de 0,0005g.

Paralelamente à preparação das amostras, prepara-se a solução, onde as mesmas serão imersas. A primeira solução utilizada foi de 0,5% de ácido acético. Esta solução passou por quatro diferentes tratamentos, a fim de se verificar o efeito do teor de oxigênio dissolvido e da presença de H_2S sobre a corrosão do aço.

Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 1L, preenchido com 800mL da solução, onde eram imersos dois corpos-de-prova. Os erlenmeyers estavam ligados a um sistema de injeção de gases e era fechado de modo a impedir vazamentos ou entradas indesejadas de gases ou ar. Os primeiros ensaios foram realizados na solução simplesmente pura de 0,5% de ácido acético. Em seguida, a solução de ácido acético foi desaerada com gás inerte¹ N_2 por uma hora ainda sem o corpo-de-prova e depois de imerso o corpo-de-prova, a solução ainda foi desaerada por mais trinta minutos. O terceiro procedimento visava ainda analisar a influência do oxigênio na corrosão, então antes da imersão do corpo-de-prova, foi injetado gás O_2 na solução por um período de 30 minutos. Por último, a fim de analisar o desempenho corrosivo em meio contendo H_2S , o ácido acético foi desaerado por 1h antes da introdução dos corpos-de-prova, e após sua introdução a desaeração prosseguiu por mais 30min, quando se interrompeu a injeção de N_2 e passou-se a injetar H_2S por 20 minutos, a uma vazão de 100mL/min, que é a mesma vazão utilizada para a injeção de N_2 . Estes procedimentos foram baseados na norma da NACE TM0177 [26], que utiliza estes eletrólitos na avaliação da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão na presença de sulfeto.

O excesso de H_2S é introduzido é injetado em dois vasilhames ligados em série, que contêm solução de 30% de soda cáustica ($NaOH$), de modo a permitir a sua neutralização. Acompanha-se a neutralização do H_2S pela coloração da solução de $NaOH$, que se torna amarela e pela diminuição do pH.

¹ A desaeração foi realizada com Nitrogênio ou Argônio conforme a disponibilidade do gás no laboratório no momento do ensaio. Em cada resultado apresentado é mencionado o gás utilizado.

Os tempos de imersão utilizados foram: 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 8 horas, e até 24 horas.

Ao final de cada tempo, os corpos-de-prova foram retirados, lavados em água corrente, limpos com uma escova macia para remoção de possíveis produtos de corrosão aderidos e secados cuidadosamente. Faz-se, então, uma nova medição para a coleta dos dados de área total final e massa final. Com esses parâmetros obtidos, é possível traçar uma curva de perda de massa em função do tempo, e assim analisar a velocidade de corrosão da amostra, fato esse que será melhor abordado mais adiante.

Como parâmetro auxiliar, fez-se a medição do pH de cada solução com o tempo de ensaio.



Figura 13 - Sistema de injeção de gás, erlenmeyer contendo corpos-de-prova e vasilhames de NaOH utilizados nos ensaios de perda de massa.

3.2.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram usinados com forma de cilindros com cerca de 1cm de altura e área da base de 1 cm². Em seguida, foram embutidos em baquelite expondo a seção transversal. 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 e quente; em seguida, foram imersos no eletrólito para a realização do ensaio.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados para as mesmas condições do eletrólito da perda de massa, ou seja: Aeração natural; Aeração forçada, com injeção de O₂ puro; Desaeração com N₂ puro; Desaeração com N₂ puro seguida da injeção de H₂S. A vazão e o tempo de injeção dos gases foram os mesmos empregados na perda de massa.

3.2.4.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

O corpo-de-prova era imerso numa célula eletroquímica, tipo balão volumétrico, com cerca de 700ml de eletrólito.

Para estes ensaios foi utilizado um potenciostato PAR 273A da Princeton Applied Reserch, conectado a um microcomputador 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).

A polarização teve início após 5 minutos de imersão, partindo-se de 300 mV abaixo do potencial de corrosão estabelecido (E_{corr}), realizando uma varredura contínua, com término em 200 ou 300 mV acima do E_{corr} . Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s. A temperatura de ensaio foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Ao final dos ensaios os corpos-de-prova foram lavados

com água destilada e deionizada e então, secos com álcool etílico absoluto e ar seco e quente. Ao final dos ensaios, os corpos-de-prova foram examinados no Microscópio Óptico (MO) e no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3.2.4.2 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

O método da Resistência de Polarização (R_p) utiliza o mesmo arranjo experimental anterior, com mesmos corpos-de-prova e célula eletroquímica.

A polarização, neste caso, inicia-se numa sobretensão catódica de 20mV e prossegue com velocidade de varredura de 1 mV/s até uma sobretensão anódica de 20 mV, sendo registrados os valores de potencial de eletrodo aplicado (E) em função da densidade de corrente (i).

A determinação foi feita para as mesmas condições anteriores, e em função do tempo de imersão.

O valor de R_p foi obtido tomando-se o coeficiente angular da equação de reta apresentada pelos pares de pontos (E, i). A equação de reta foi obtida por regressão linear.

O valor de R_p é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão do material e esta relação é obtida a partir da derivada da equação de Buttlar-Volmer no ponto do E_{corr} . A equação 10 apresenta esta relação:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

Equação 10

onde: β_a e β_c são os declives Tafel para as reações anódica e catódica, respectivamente e, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão [36].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

A tabela 4 apresenta os valores dos teores dos principais elementos químicos da amostra utilizada neste trabalho, analisada por espectrometria. Como o objetivo deste trabalho não visa a comparação entre materiais em relação à composição química, esta informação consta apenas para caracterização do material utilizado. A composição química do aço é um dos parâmetros a ser analisado para constatação e verificação da norma e grau do aço.

C	S	N	Al	Si	P	Ti	V
0,08242	0,00638	0,01301	0,02011	0,20602	0,02058	0,01409	0,02703
Cr	Mn	Ni	Cu	Nb	Mo	B	CE
0,19478	1,8355	0,01538	0,00842	0,06334	0,26259	0,00046	0,214

Tabela 4 – Análise Química da Amostra do Aço

Conforme a composição química especificada para aço X80 da norma API 5L, presente na tabela 1, pode-se verificar que, de fato, o aço em questão atende à composição química de um aço X80. O teor de carbono está abaixo de 0,12%, a composição de enxofre (S) encontra-se abaixo de 0,015%, o teor de manganês (Mn) menor que 1,85% e todos outros elementos também dentro dos valores especificados.

Como o teor de carbono é menor que 0,12%, o CE foi calculado segundo a equação 1 e seu resultado é 0,214%.

4.2 EXAMES METALOGRAFICOS

Com o objetivo de caracterização da amostra de aço, foram feitas análises através de imagens obtidas por MO e MEV. Sem ataque às amostras, pôde-se observar o nível de inclusões do material, e após o ataque e revelada a microestrutura, pôde-se analisar as fases presentes no aço em questão.

4.2.1 ANÁLISE DAS INCLUSÕES

Após preparação das amostras, conforme explanado no item 3.2.2, foram registradas duas fotos com 100x de aumento para revelar o nível de inclusões presente no material. A figura 14 trata-se da análise de inclusões na direção transversal à laminação, cujo objetivo é apenas exploratório. Já com a figura 15, na qual está presente o nível de inclusões na direção longitudinal à laminação do aço, pode-se obter mais conclusões sobre o material.

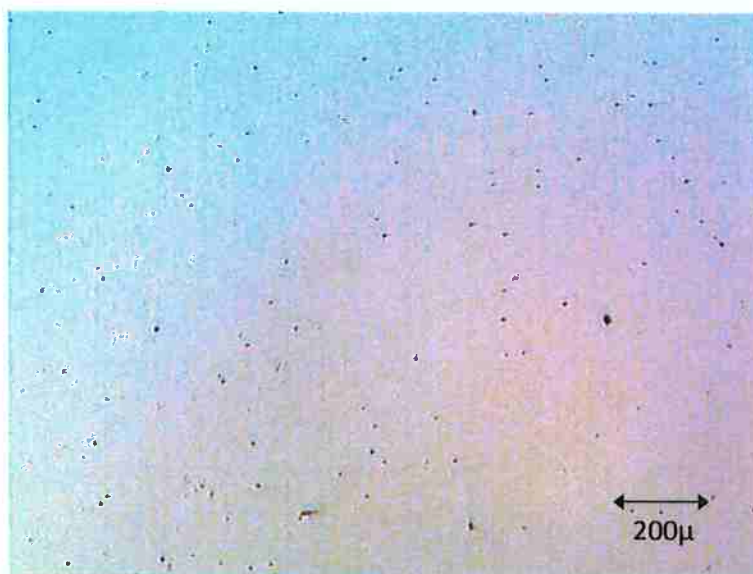


Figura 14 – Análise de Inclusões na Direção Transversal à Laminação. Aumento de 100x.

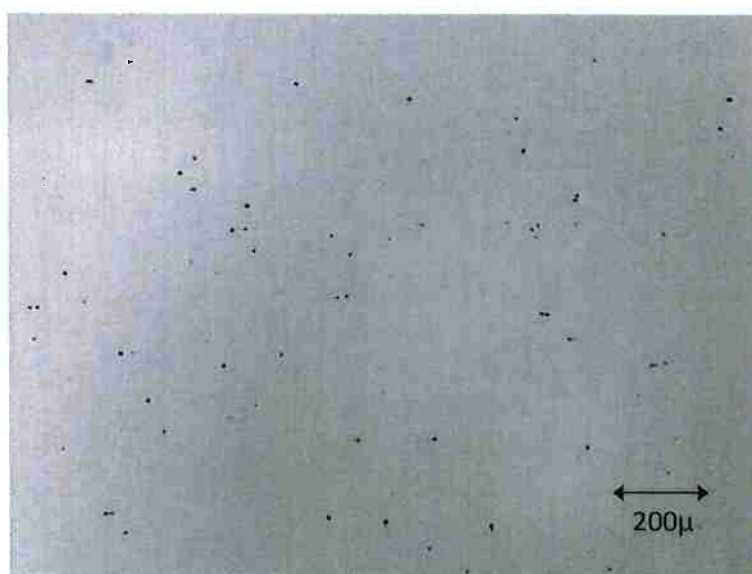


Figura 15 – Análise de Inclusões na Direção Longitudinal à Laminação. Aumento de 100x.

Segundo a classificação utilizada pela TenarisConfab [37], podemos concluir que o aço em estudo é considerado pertencente à classe D por se tratar de um tipo de inclusão de óxido globular e número 2 referente à quantidade de inclusões existentes, conforme comparado com a figura 16. Trata-se de um alto nível de inclusões, o que pode caracterizar ao material maior probabilidade de sofrer processos de fragilização e corrosão.

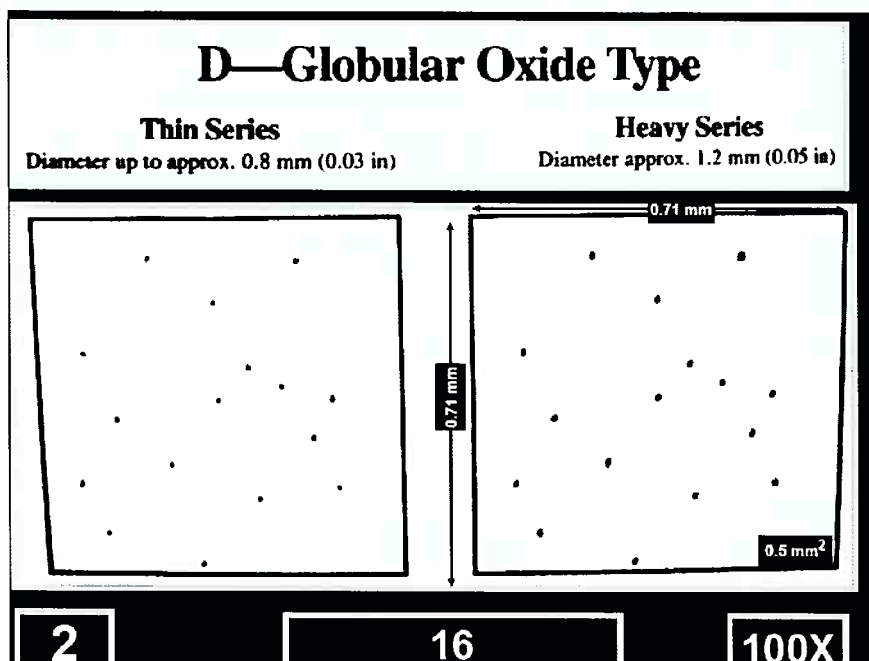


Figura 16 – Classificação do nível de Inclusões [37]

4.2.2 EXAMES DA MICROESTRUTURA

As microestruturas desse aço foram analisadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com aumentos de 200x, 500x e 1000x, na direção transversal e longitudinal à laminação do aço. Foram feitos registros fotográficos próximos à superfície externa, centro e próxima à superfície interna da amostra.

É de extrema importância essa análise para compreenderem-se as características de formação desse aço, suas propriedades mecânicas e auxiliar na compreensão de suas características quanto à corrosão.

Figura 17 – Análise
Microestrutural na Direção
Longitudinal à Laminação do
Aço. Aumento de 200x.
Ataque Nital 3%.

A microestrutura é composta
pelas fases ferrita (fase cinza
escuro) e perlita (fase cinza
claro).

Percebe-se a disposição
longitudinal dos grãos, de
acordo com o sentido da
laminação.

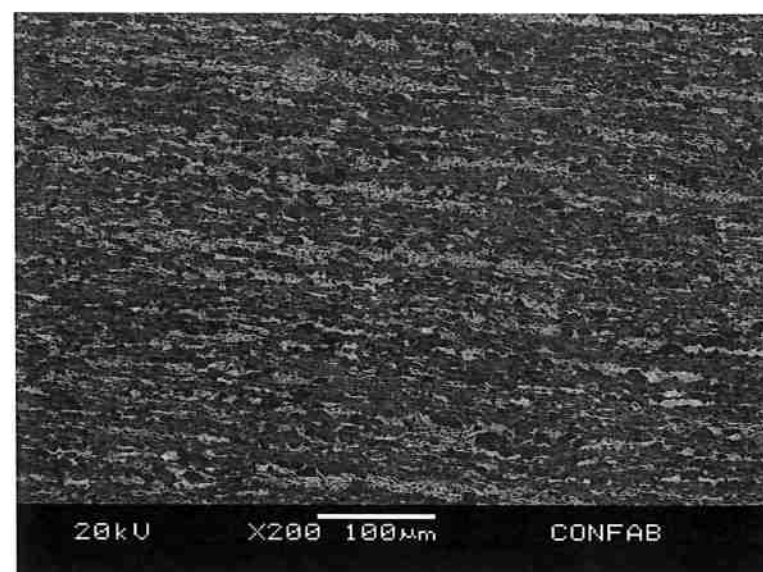
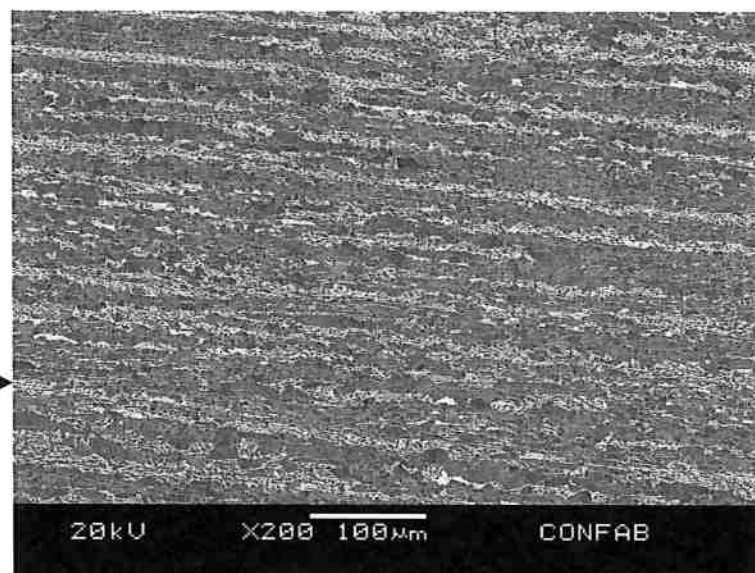
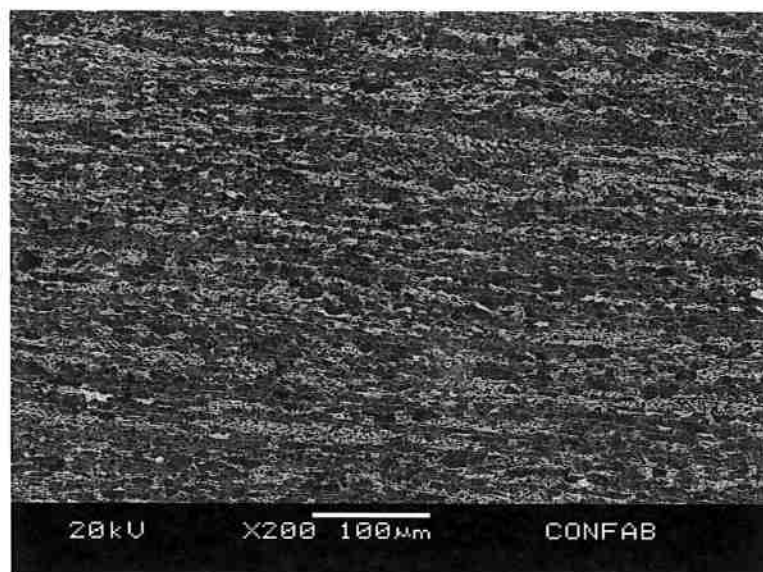
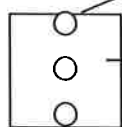


Figura 18 – Análise
Microestrutural na Direção
Longitudinal à Laminação do
Aço. Aumento de 500x.
Ataque Nital 3%.

A microestrutura é composta
pelas fases ferrita (fase cinza
escuro) e perlita (fase cinza
clara).

Percebe-se a disposição
longitudinal dos grãos, de
acordo com o sentido da
laminação.

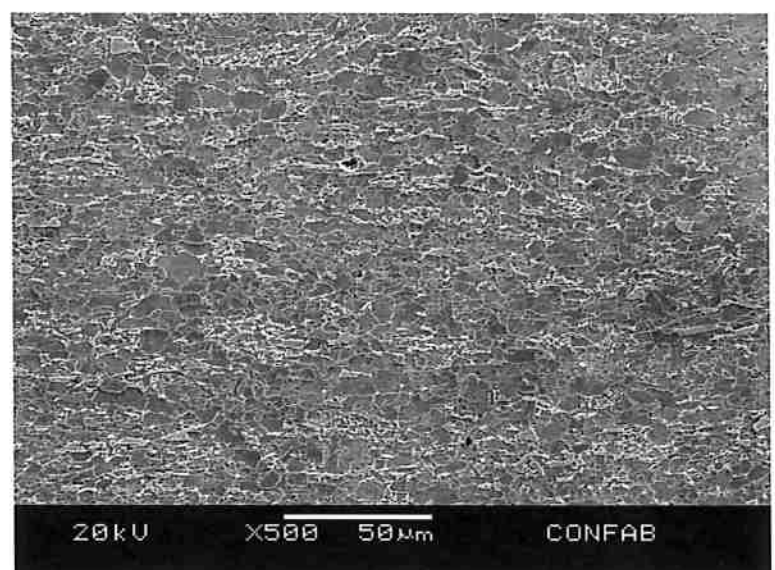
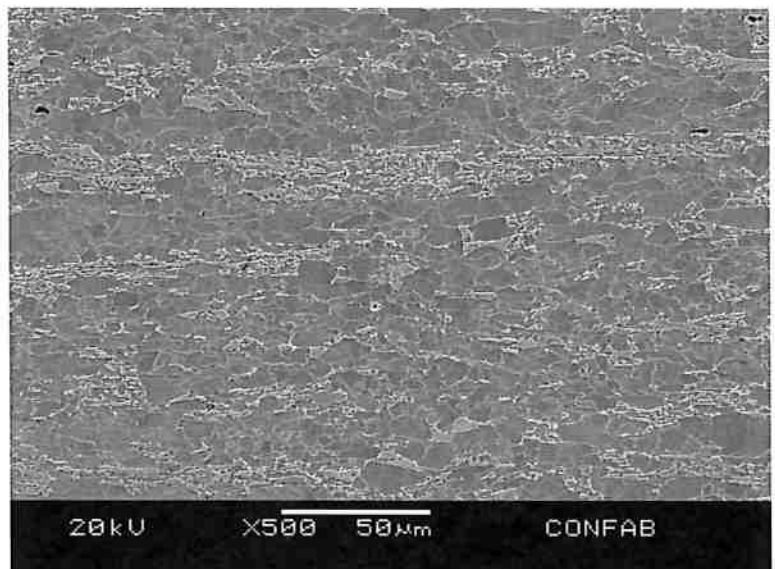
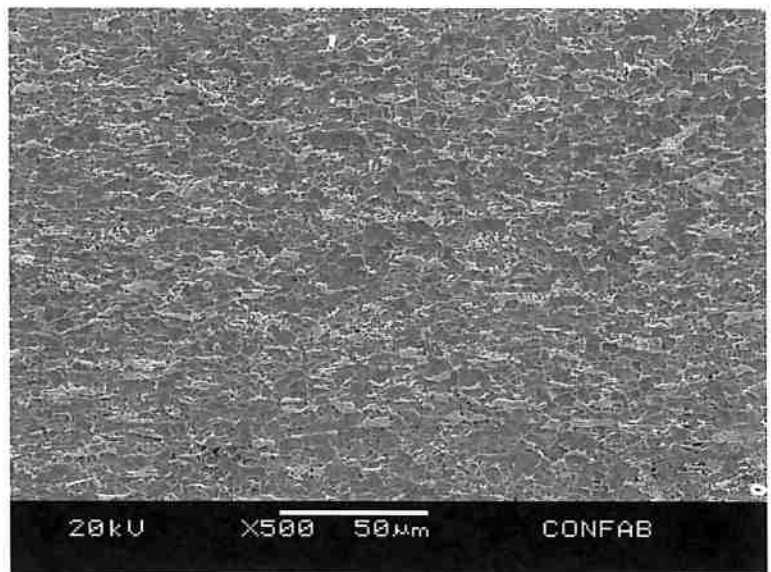
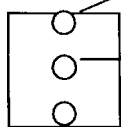


Figura 19 – Análise
Microestrutural na Direção
Longitudinal à Laminação do
Aço. Aumento de 1000x.
Ataque Nital 3%.

A microestrutura é composta
pelas fases ferrita (fase cinza
escuro) e perlita (fase cinza
clara).

Percebe-se a disposição
longitudinal dos grãos, de
acordo com o sentido da
laminação.

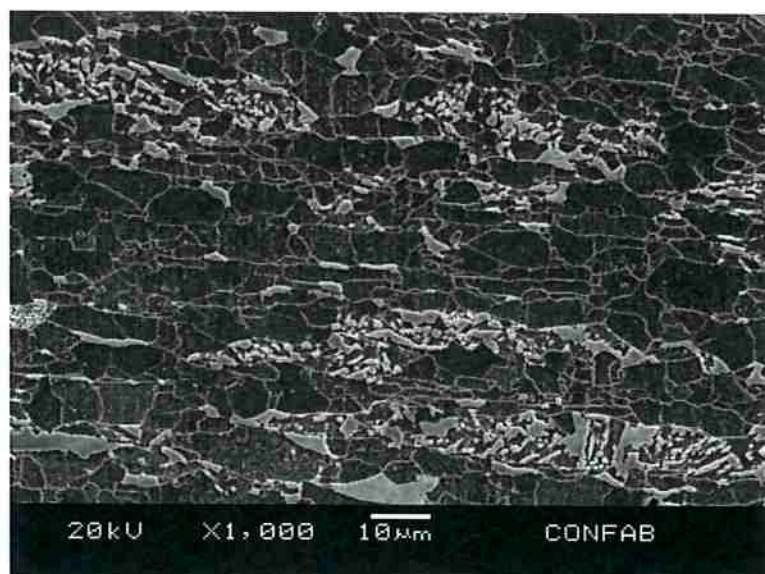
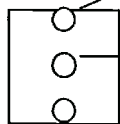


Figura 20 – Análise
Microestrutural na Direção
Transversal à Laminação do
Aço. Aumento de 200x.
Ataque Nital 3%.

A microestrutura é composta
pelas fases ferrita (fase cinza
escuro) e perlita (fase cinza
clara).

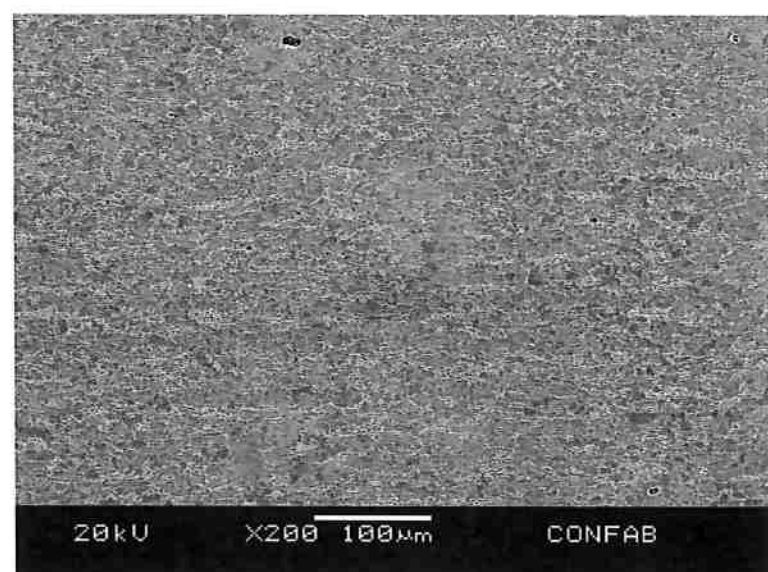
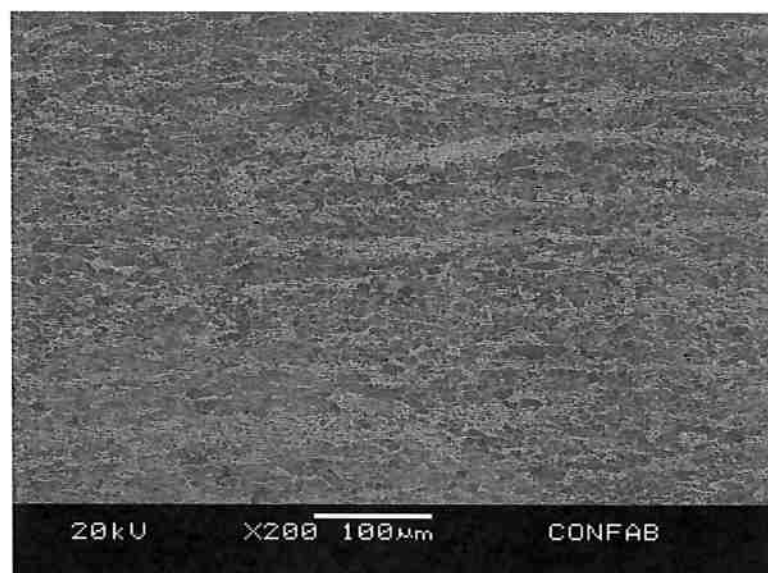
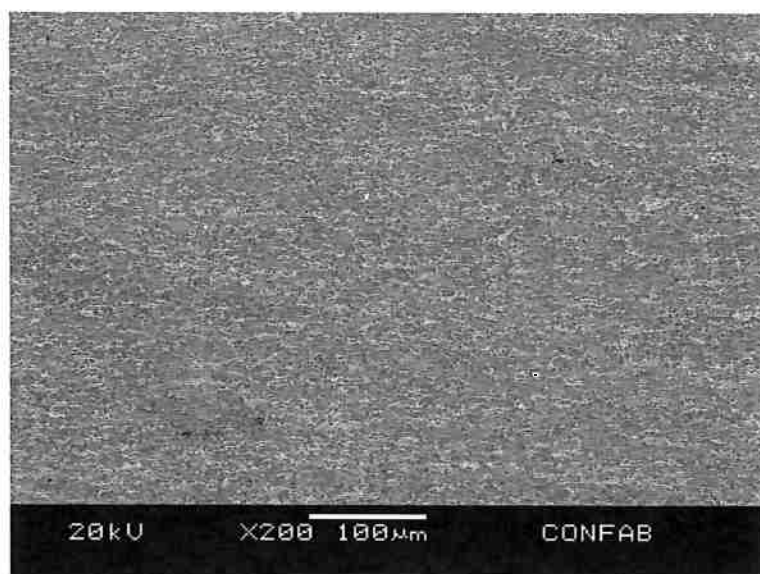
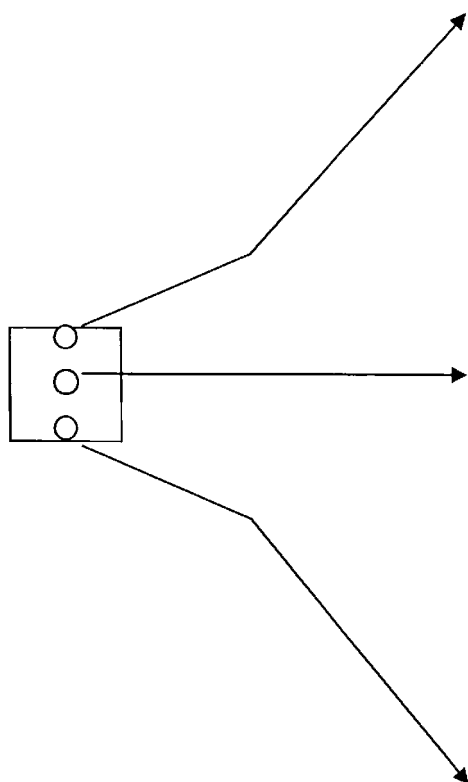


Figura 21 – Análise
Microestrutural na Direção
Transversal à Laminação do
Aço. Aumento de 500x.
Ataque Nital 3%.

A microestrutura é composta
pelas fases ferrita (fase cinza
escuro) e perlita (fase cinza
clara).

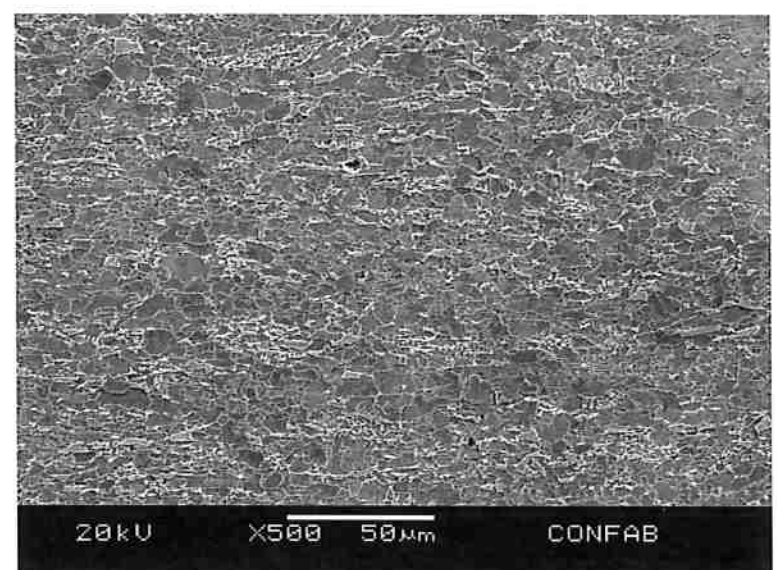
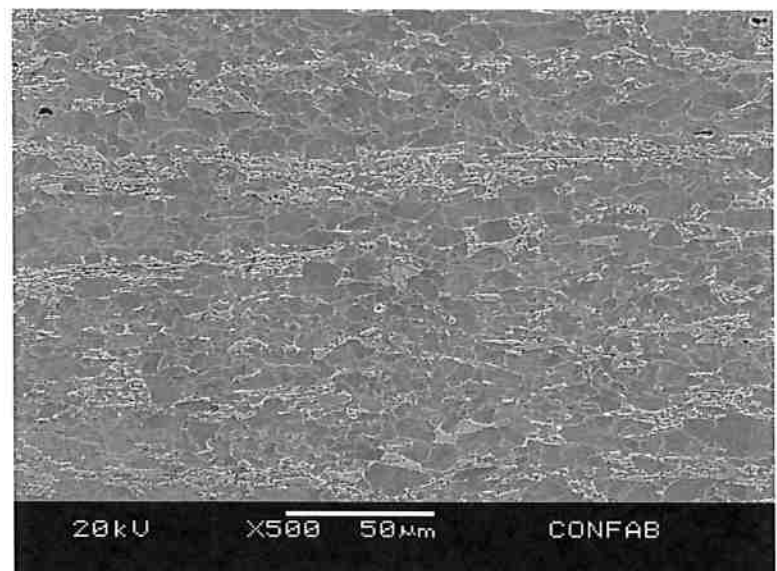
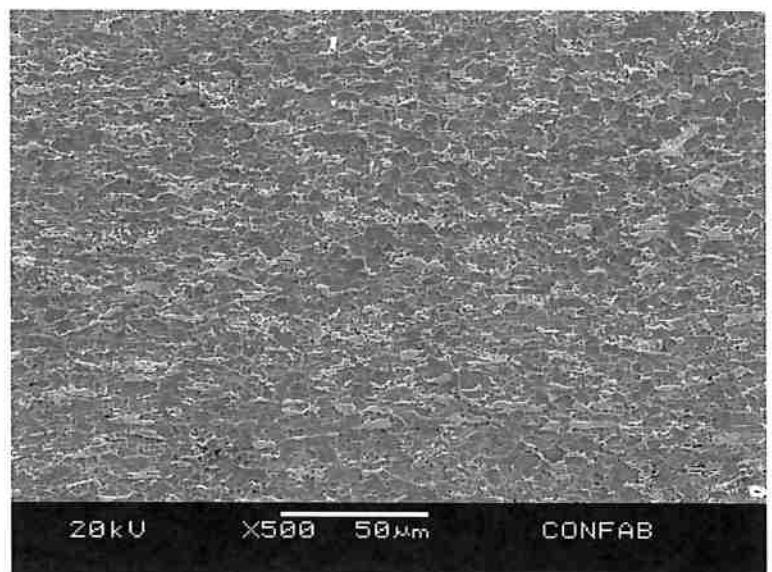
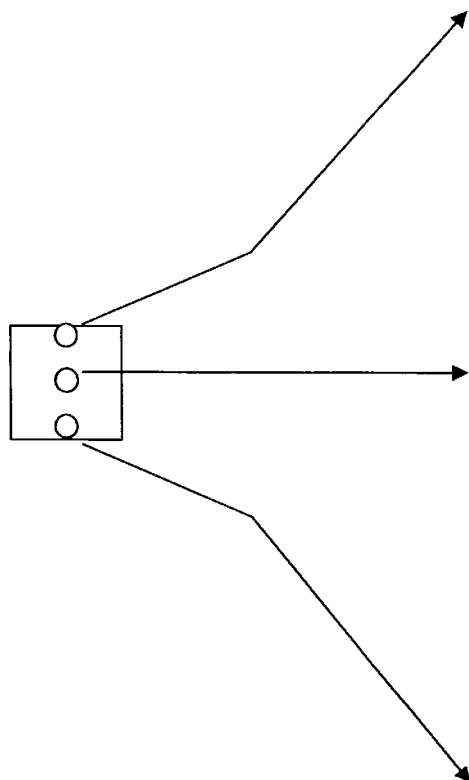
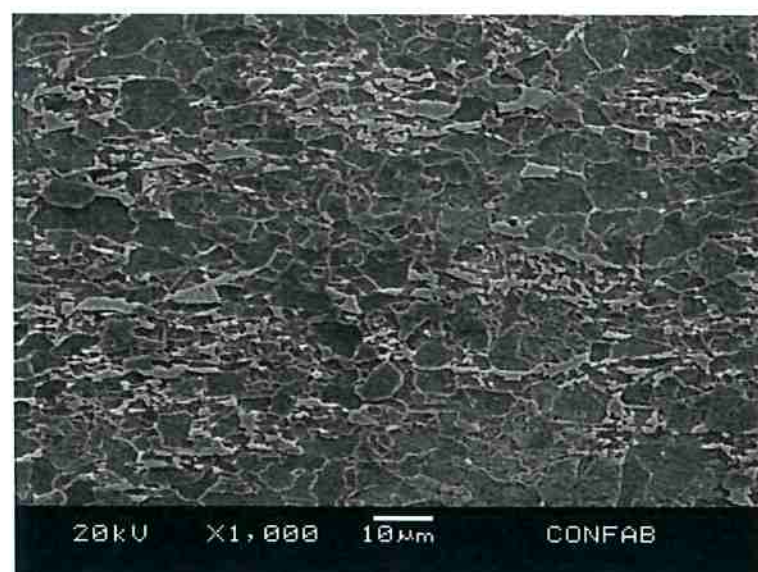
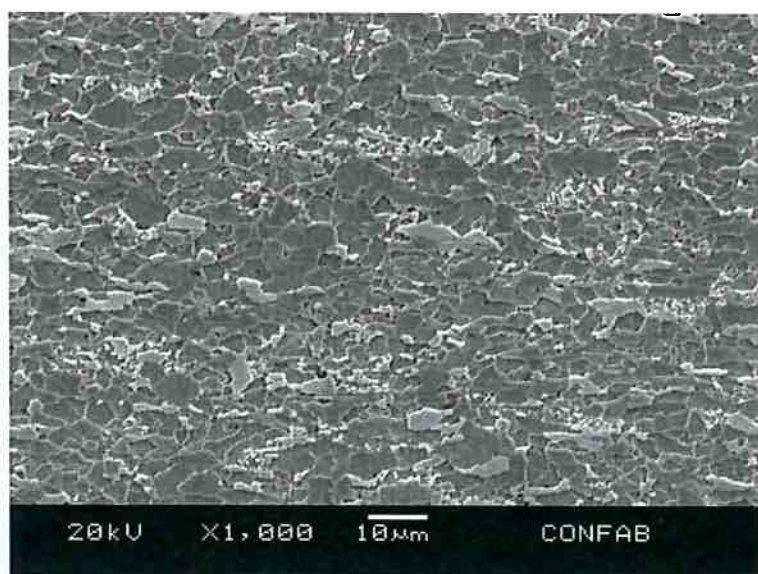
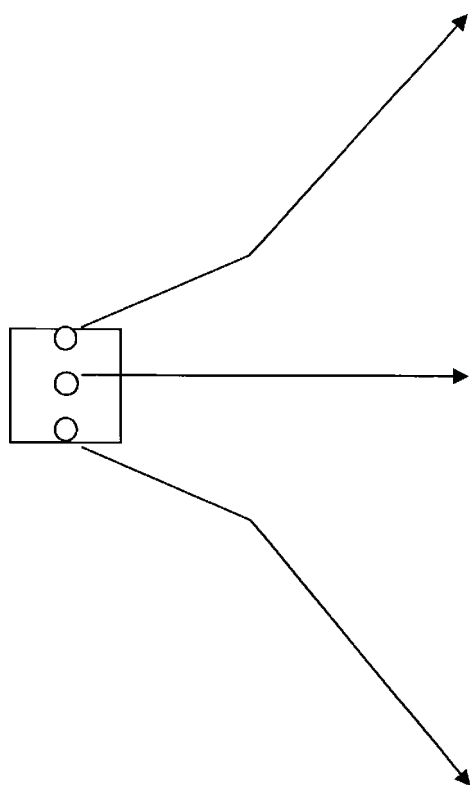


Figura 22 – Análise
Microestrutural na Direção
Transversal à Laminação do
Aço. Aumento de 1000x.
Ataque Nital 3%.

A microestrutura é composta
pelas fases ferrita (fase cinza
escuro) e perlita (fase cinza
clara).



De um modo geral, a microestrutura do material do estudo é constituída por grãos de ferrita e perlita deformados segundo o sentido da laminação. A observação das três regiões, com diferentes aumentos, não indicou diferenças significativas de microconstituintes, tamanho de grão ou distribuição dos microconstituintes ao longo da espessura da placa. Ou seja, considera-se neste trabalho, que a placa é homogênea ao longo da espessura.

4.3 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Como já descrito no item 3.2.3, foram realizados ensaios de perda de massa em um mesmo meio, porém em quatro diferentes situações, e será mostrado e discutido o comportamento corrosivo de cada situação em relação à perda de massa.

4.3.1 SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO

Dois corpos-de-prova para cada tempo de imersão foram submetidos aos ensaios. Os pontos referentes aos dois corpos-de-prova estão presentes no gráfico 2, bem como a reta obtida por regressão linear.

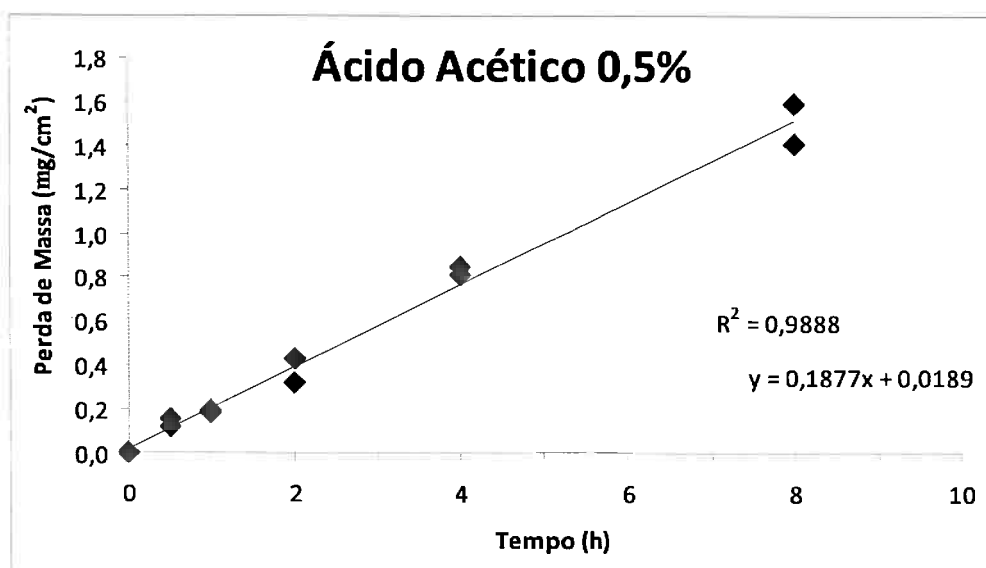


Gráfico 2 – Ensaio de Perda de Massa, Solução 0,5% Ácido Acético

4.3.2 SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO DESAERADA COM INJEÇÃO DE ARGÔNIO

A fim de analisar o comportamento corrosivo do aço em uma solução sem a presença de oxigênio, borbulhou-se gás inerte argônio (Ar) visando minimizar o teor de oxigênio da solução. O gráfico 3 mostra a comparação entre as duas ocasiões.

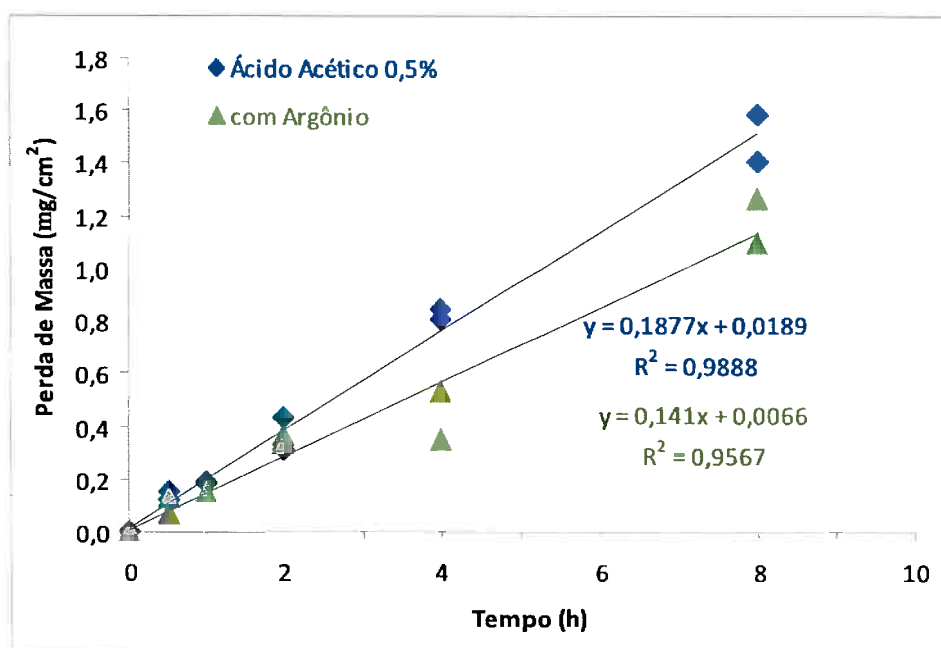


Gráfico 3 - Comparativo entre a perda de massa em 0,5% ácido acético (mesmo resultado do Gráfico 2 e com injeção de argônio). Nota-se a diminuição da perda de massa devido à remoção de oxigênio pelo argônio.

4.3.3 SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO COM INJEÇÃO DE OXIGÊNIO

Buscando-se analisar de fato o efeito do oxigênio na corrosão do aço, fez-se a injeção de O_2 na solução para a saturação do meio ácido. Os resultados comparativos encontram-se no gráfico 4.

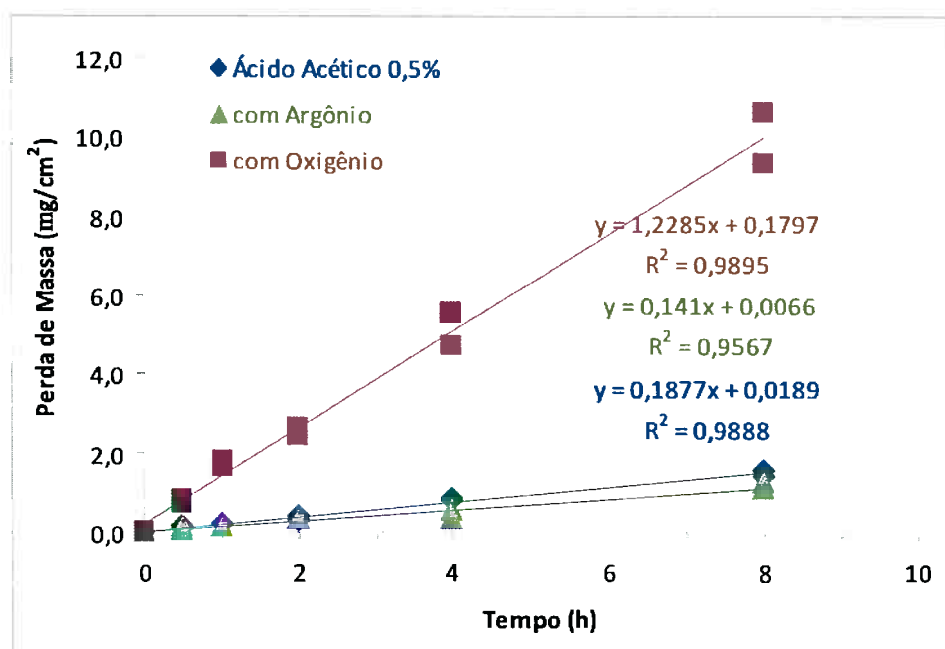


Gráfico 4 – Perda de massa para o aço em estudo em 0,5% ácido acético com injeção de argônio para desaeração e com injeção de gás oxigênio. Nota-se um acentuado aumento da corrosão do aço para o caso aerado.

Como o comportamento da perda de massa em função do tempo é linear, pode-se obter facilmente a velocidade de corrosão, em cada caso, através do cálculo do coeficiente angular das retas. Os valores para cada situação encontram-se na tabela 5.

Eletrólito	r (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	i (A.cm ⁻²)
0,5% Ácido Acético	0,19	2,E-04
0,5% Ácido Acético com injeção de Argônio	0,14	1,E-04
0,5% Ácido Acético com injeção de Oxigênio	1,23	1,E-03

Tabela 5 – Taxa de corrosão (r) do aço obtida por perda de massa e convertida para densidade de corrente de corrosão (i). Na conversão foi utilizado o valor de 1 Faraday = 96485 C e 56g para a massa molecular do Fe.

Os resultados encontrados e relatados mostram a grande influência do teor de oxigênio na velocidade de corrosão, uma vez que quando se compara a solução sem oxigênio, a velocidade tem magnitude de uma ordem de grandeza a menos do que a solução com injeção de oxigênio (tabela 5).

A corrosão do Fe (no presente caso, aço) pode ser controlada em meio ácido pela reação catódica do hidrogênio somada à reação catódica do oxigênio. A reação de oxigênio inicia-se em potenciais elevados e, na medida em que se diminui o potencial, atinge da densidade de corrente limite. No caso desaerado o controle predominante é o de hidrogênio, mas no caso aerado, ocorre a predominância do controle por oxigênio devido ao elevado valor da densidade de corrente limite. A figura 23 também mostra a elevada intensidade da corrosão na presença de oxigênio.



Figura 23 - Aspecto da solução de ácido acético após ensaios de perda de massa com injeção de O_2 , da esquerda para direita, por tempos de 30min, 1h, 2h, 4h e 8h. Nota-se que para o tempo de 8h a solução apresentou coloração marrom, típica da presença de Ions de ferro. No caso dos ensaios sem injeção de O_2 , as soluções utilizadas, mesmo após 8h de imersão, mantiveram-se incolores, isto é, sem nenhuma alteração da cor devido a dissolução do aço.

Outro parâmetro analisado no ensaio de perda de massa é o valor de pH. Pôde-se perceber que o pH não varia consideravelmente para tempos de imersão curtos (30 minutos, 1 hora e 2 horas), porém quando o processo corrosivo se dá por tempos mais longos, como 4h e 8h, sua variação já é significativa. Os respectivos resultados e potenciais de equilíbrio das reações de hidrogênio e oxigênio estão apresentados na Tabela 6. Na presença de oxigênio, a reação catódica gera OH^- , aumentando o pH da solução.

Condição	pH	EH+/H ₂ , V	EO ₂ /OH ⁻ , V	EH+/H ₂ , V,ECS	EO ₂ /OH ⁻ , V,ECS
4h - pH inicial	2,91	-0,172	1,048	-0,413	0,798
4h - pH final	3,55	-0,209	1,011	-0,45	0,761
8h - pH inicial	2,89	-0,171	1,048	-0,412	0,799
8h - pH final	3,75	-0,221	0,999	-0,462	0,749

Tabela 6 – Variação do pH durante ensaio de perda de massa com injeção de O_2 e respectivos potenciais de equilíbrio das reações de hidrogênio e oxigênio. Para a conversão foi utilizado o valor de +0,241V para o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

A variação de pH altera a posição das reações catódicas levando a uma taxa de corrosão variável em função do tempo de imersão. Apesar disso, a perda de massa apresentou variação linear da perda de massa com o tempo, podendo-se considerar a taxa de corrosão constante para os tempos de imersão ensaiados.

4.3.4 SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO DESAERADO E COM INJEÇÃO DE H_2S

Buscando-se aproximar mais o trabalho presente ao seu objetivo final, foi fundamental o ensaio de perda de massa utilizando-se a mesma solução, desta vez com a injeção do gás sulfídrico H_2S , e assim começar a entender o efeito dessa substância na corrosão dos aços, já que é muito presente nos ambientes em que produtos finais feitos (ex: tubos de aço) deste material são submetidos.

Para analisar o efeito apenas desse gás em específico, a solução foi desaerada por 30 minutos com gás nitrogênio (N₂) e então se injetou o H₂S por 20 minutos. Porém, com esse procedimento, após 10 horas de ensaio, a solução apresentou a coloração branca (turva), o que revela a presença de gás oxigênio na solução. Na presença de oxigênio forma-se enxofre puro (S), conforme equação 11. [38] No presente caso, o enxofre precipitou-se na forma de finas partículas, semelhante a um talco, tornando a solução esbranquiçada.



Logo, outro procedimento foi adotado, isto é, a amostra foi desaerada por 1 hora com N₂, inseriu-se os corpos-de-prova na solução, desaerou-se por mais 30 minutos com N₂, e então injetou-se o H₂S por 20 minutos. Nesse caso, foram realizados ensaios até o tempo de 24 horas, permanecendo a solução incolor até o término do ensaio. Logo que se retirava o corpo-de-prova, com a entrada de ar, a solução tornava-se imediatamente turva.

No gráfico 5 podemos analisar a comparação entre os valores de perda de massa em função do tempo para cada situação.

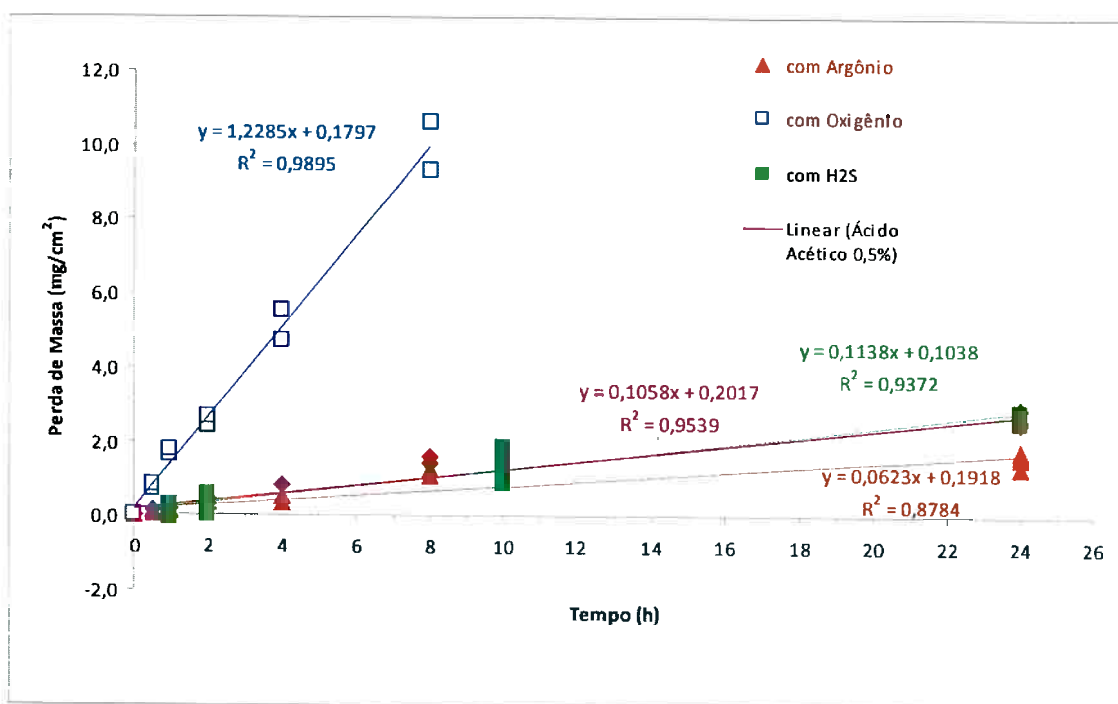


Gráfico 5 – Perda de massa para o aço em estudo em 0,5% ácido acético com injeção de argônio para desaeração, com injeção de gás oxigênio, e desaerado seguido de injeção de H₂S. Nota-se pouca diferença entre o caso com injeção de H₂S e o caso da solução apenas com Ácido Acético.

As amostras submetidas ao ensaio de perda de massa com injeção de H₂S, e que tiveram o problema de contaminação com oxigênio, apresentavam regiões de coloração esbranquiçada e regiões de coloração escura ao término do ensaio. Estas amostras foram levadas ao MEV¹ onde se pode constatar a formação de enxofre na superfície, conforme já comentado, devido a presença de oxigênio (figuras 24 e 25).

¹ Estes exames e análises foram realizados pelo Mestre em Engenharia Mario Fernando González Ramírez, pesquisador do PMT/USP.



Figura 24 – Exame em MEV, com Aumento de 1200x, da Superfície da Amostra Submetida a Ensaio de Perda de Massa por 2 horas em solução 0,5% Ácido Acético, desaerada com gás Nitrogênio e Injeção de H_2S , no qual a solução apresentou-se turva durante o ensaio, devido a contaminação com oxigênio do ar. A análise por EDS mostrou tratar-se de cristais de enxofre (figura 25).

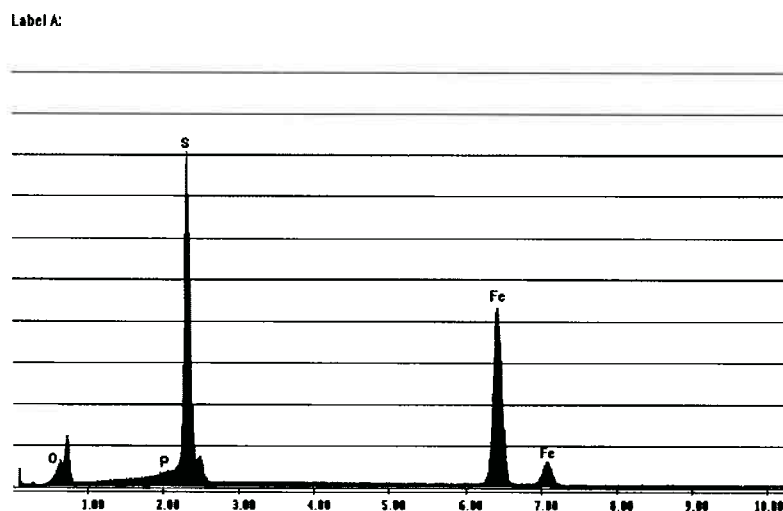


Figura 25 – Análise Química por EDS da Superfície da Amostra Submetida a Ensaio de Perda de Massa por 2 horas em solução 0,5% Ácido Acético, desaerada com gás Nitrogênio e Injeção de H_2S .

Pico de Enxofre: Revela a veracidade da equação 11.

Por sua vez, corpos-de-prova submetidos ao ensaio de perda de massa por 1h, onde a solução não se apresentou turva (portanto sem contaminação de oxigênio) também foram examinados em MEV¹ (figuras 26 a 30). Neste caso, os produtos de corrosão ocorreram na forma de películas relativamente finas, aderentes e de cor escura. Nos exames em MEV pode-se observar a ocorrência de corrosão localizada, na forma de pites, o que é um ponto de particular importância quando se deseja que o material tenha resistência à corrosão sob tensão. As análises por EDS mostraram a presença de enxofre em alguns pontos, provavelmente devido aos produtos escuros formados na superfície, os quais devem ser do tipo sulfeto de ferro.



Figura 26 – Exame em MEV, com Aumento de 40x, da Superfície da Amostra Submetida a Ensaio de Perda de Massa por 1 hora em solução 0,5% Ácido Acético, desaerada com gás Nitrogênio e Injeção de H₂S. Esta superfície apresentou produto de corrosão fino e aderido, na forma de uma mancha preta.

¹ Estes exames e análises foram realizados pelo Mestre em Engenharia Mario Fernando González Ramírez, pesquisador do PMT/USP.

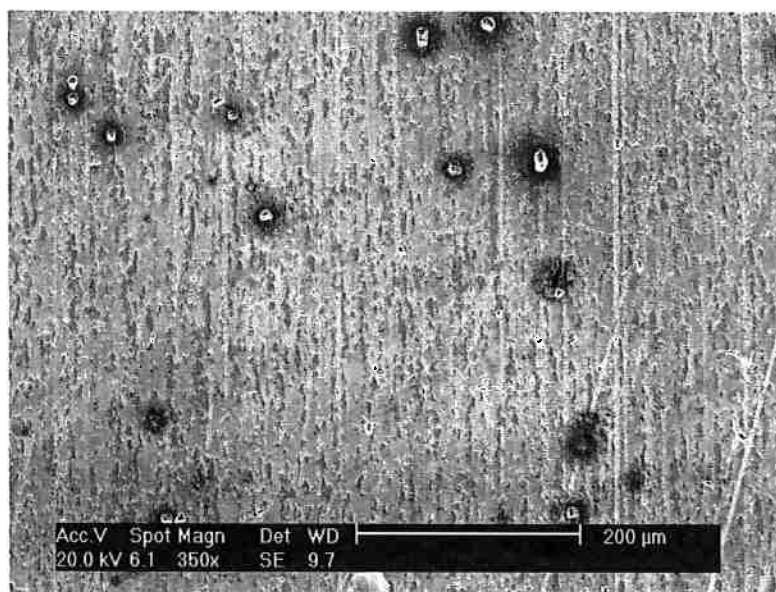


Figura 27 – Exame em MEV da mesma superfície anterior com maior aumento (350x). Nota-se a presença de pites dispersos em toda a superfície.

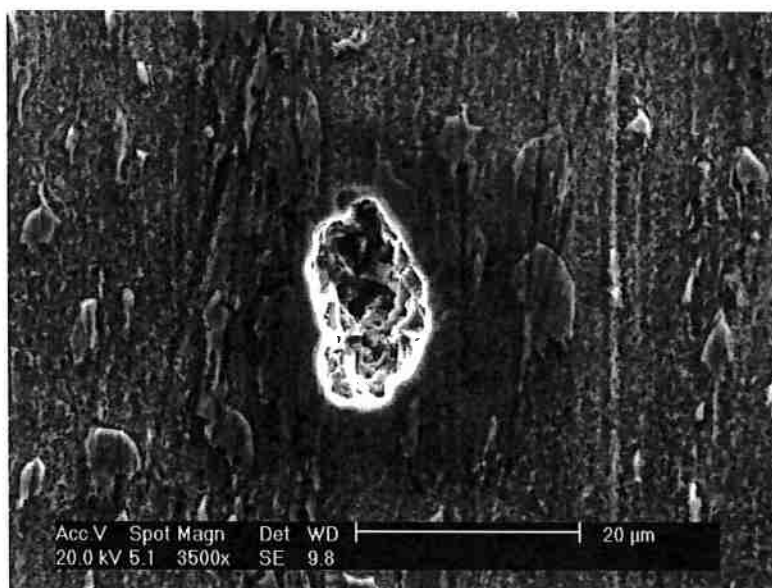


Figura 28 – Detalhe da figura anterior, mostrando um dos pites (aumento: 3500x).



Figura 29 – Outro detalhe da superfície após perda de massa por 1 hora de imersão mostrando um pite (aumento: 6500x).

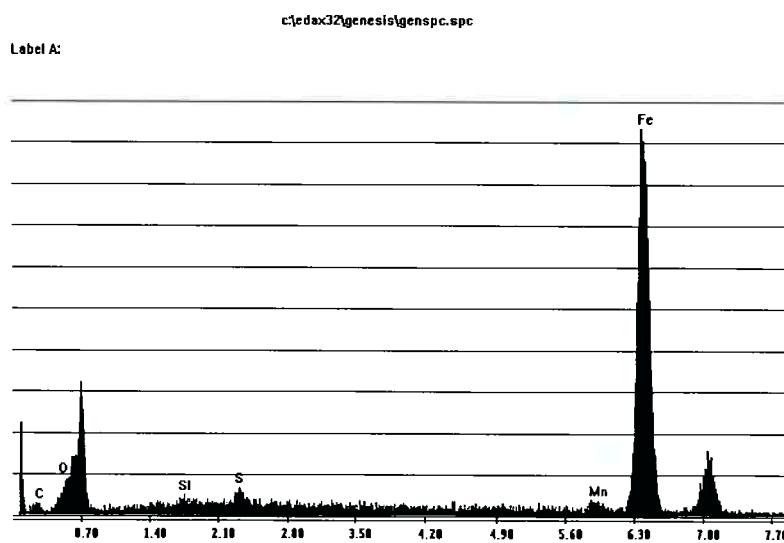


Figura 30 – Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora das figuras anteriores. Nota-se a presença de enxofre, neste caso, evidenciando que o produto formado deve ser do tipo sulfeto de ferro.

MORFOLOGIA DA CORROSÃO NA AUSÊNCIA DE H₂S

Conforme comentado acima, na perda de massa com injeção de H₂S foi observada uma densidade de pites relativamente grande. Disto surgiu a necessidade de se examinar a superfície do material ensaiado nas mesmas condições, mas na ausência de H₂S, a fim de se verificar se o agente causador dos pites é realmente o íon sulfeto.

A superfície do corpo-de-prova submetido a ensaio de imersão por 1h em solução desaerada e sem a presença de H₂S foi examinado por MEV e foram feitas análises químicas por EDS. As figuras 31 a 34 revelam os resultados encontrados.

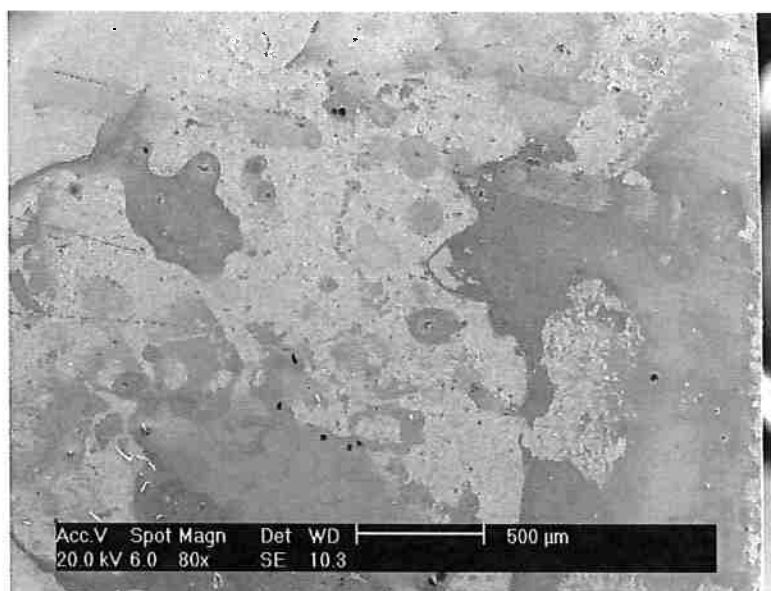


Figura 31 – Exame com MEV da superfície do corpo-de-prova submetido a ensaio de imersão por 1h, sem presença de H₂S. Aumento de 80x.

Nesta condição a superfície também apresentou manchas, mas não são escuras como as encontradas no caso com a presença de H₂S.

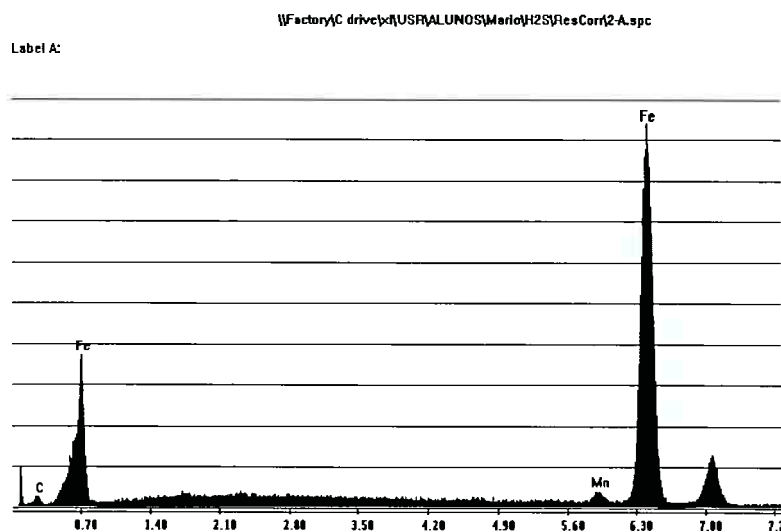


Figura 32 – Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora da figura anterior.

Na superfície indicou-se predominância de Fe. Nota-se também um pico de Mn no espectro.



Figura 33 – Outro detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H_2S (aumento: 350x).

Também foram observados alguns pites, no entanto, em número muito menor do que o observado para a condição com H_2S (figura 27). Quando da presença de H_2S , os pites foram facilmente observados, enquanto no presente caso houve necessidade de se procurar com mais atenção para que se localizassem

os pites. As figuras 33 e 34 mostram que a densidade de pites é bem menor comparativamente à figura 27.

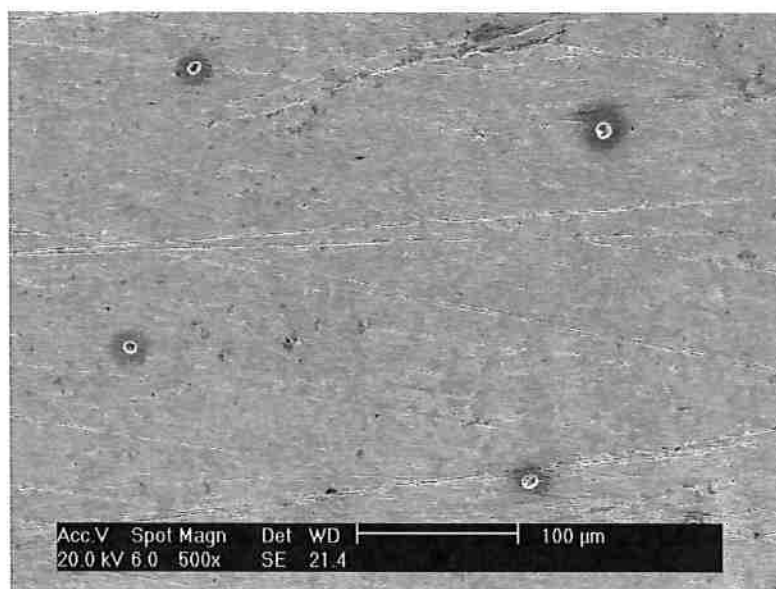


Figura 34 – Mais um detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H₂S (aumento: 500x).

Também em seu aspecto, os pites diferiram daqueles encontrados na presença de H₂S. Nesse último caso, os pites geralmente foram mais profundos (figura 28).

Já no caso sem H₂S, foram encontradas evidências da nucleação de pites a partir das inclusões. A análise por EDS indicou que tais inclusões eram de óxido de silício e óxido de alumínio. As figuras 35 e 36 mostram que a corrosão ocorre ao redor das inclusões, e na medida em que esta corrosão se acentua, a inclusão pode cair deixando o aspecto de pites observado.

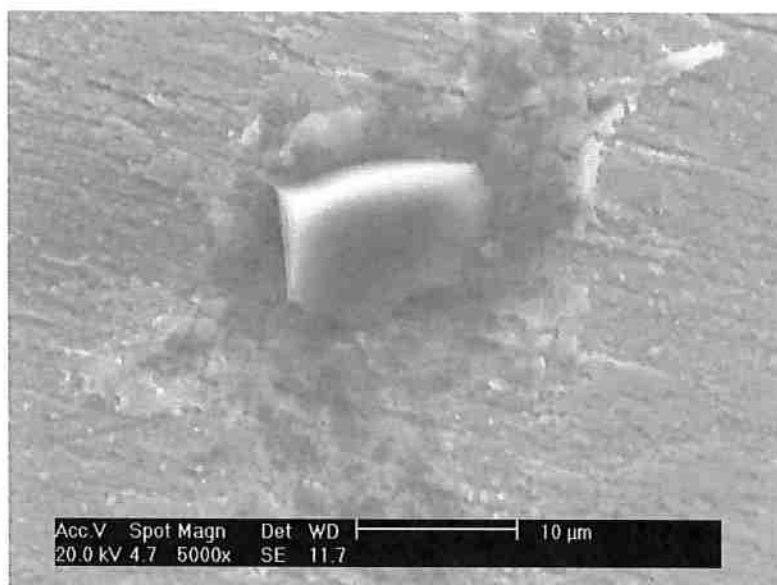


Figura 35 - Mais um detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H₂S (aumento: 5000x). Nota-se a corrosão ao redor da inclusão, que após sua queda, pode assumir o aspecto dos pites observados. A inclusão neste caso é de óxido de silício (Figura 38).



Figura 36 - Mais um detalhe da superfície após ensaio de imersão por 1 hora sem H₂S (aumento: 3500x). Nota-se a ocorrência de corrosão ao redor das inclusões. A inclusão neste caso é de óxido de alumínio (Figura 37).

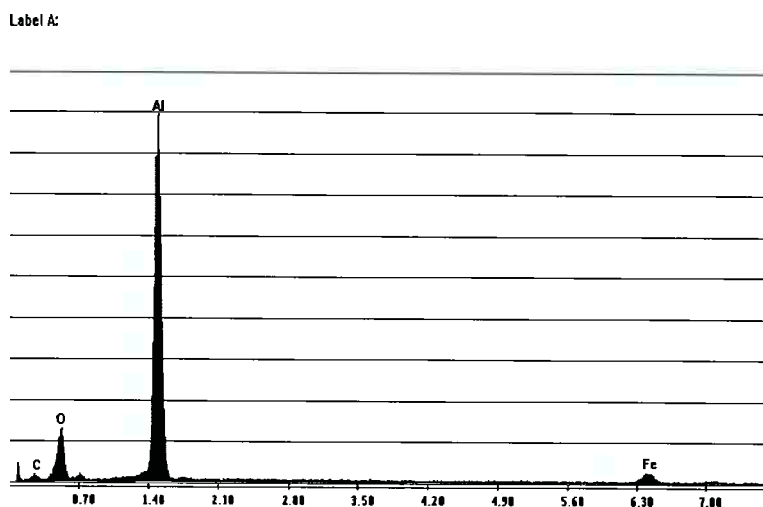


Figura 37 – Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora sem presença de H_2S .

Nota-se presença de inclusões de óxido de alumínio.

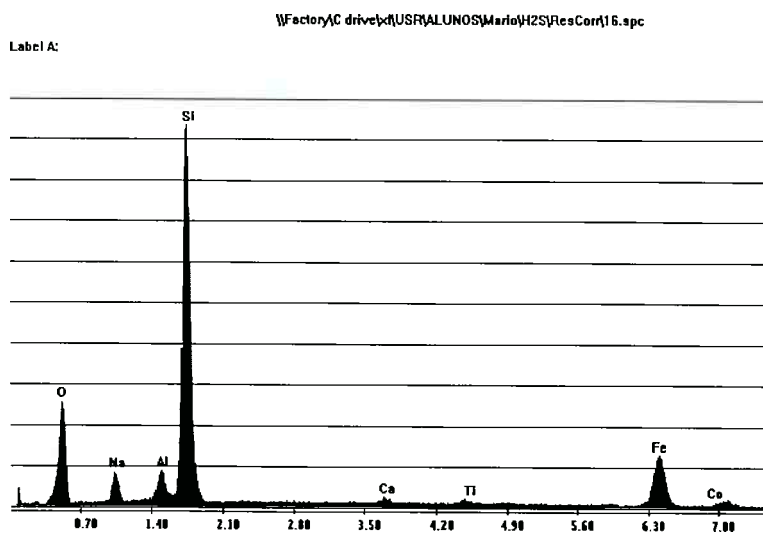


Figura 38 – Um dos EDS realizados na superfície do corpo-de-prova ensaiado por 1 hora sem presença de H_2S .

Nota-se presença de inclusões de óxido de silício.

As evidências anteriores mostram que na presença de H_2S o sulfeto é o agente causador dos pites, enquanto que na ausência de H_2S , os sítios de pite são preferencialmente as interfaces das inclusões.

4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A fim de continuar a avaliação do aço em questão quanto a seu desempenho corrosivo, foram levantadas curvas de polarização desse material, seguindo o mesmo raciocínio utilizado no ensaio de perda de massa, ou seja, os ensaios foram realizados num mesmo eletrólito (solução 0,5% ácido acético), estando esse em quatro diferentes condições. Desta forma, pode-se avaliar com mais detalhe a influência de cada contaminante (oxigênio e sulfeto) no processo corrosivo dos aços API 5L X80.

4.4.1 CURVA DE POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO

Para analisar a curva de polarização na solução simplesmente natural de 0,5% Ácido Acético, realizou-se o primeiro ensaio e obteve-se a curva do gráfico 6.

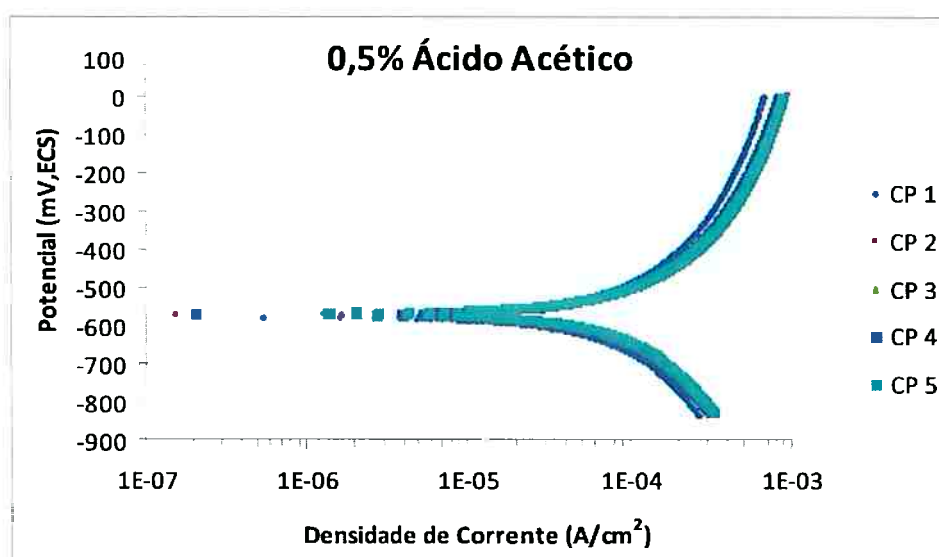


Gráfico 6 – Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em solução 0,5% ácido acético. (Cinco Ensaios)

O sistema é bastante representativo, uma vez que as curvas (obtidas de ensaios em 5 diferentes corpos-de-prova) estão bastante próximas, e o comportamento é de corrosão uniforme. No trecho catódico tem-se, além da participação da reação de oxigênio, a reação de hidrogênio, que para pH de aproximadamente 2,9, fornece potencial de equilíbrio de -412 mV,ECS (Tabela 6), portanto, acima do potencial de corrosão (E_{corr}) apresentado nas curvas de polarização. No trecho anódico, a densidade de corrente aumenta continuamente, mas logo apresenta polarização por concentração.

4.4.2 CURVA DE POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO DESAERADA COM GÁS INERTE ARGÔNIO

A fim de minimizar a presença de qualquer contaminante, a solução nesse caso foi desaerada conforme já explanado no item 3.2.4, e obteve-se a curva do gráfico 6.

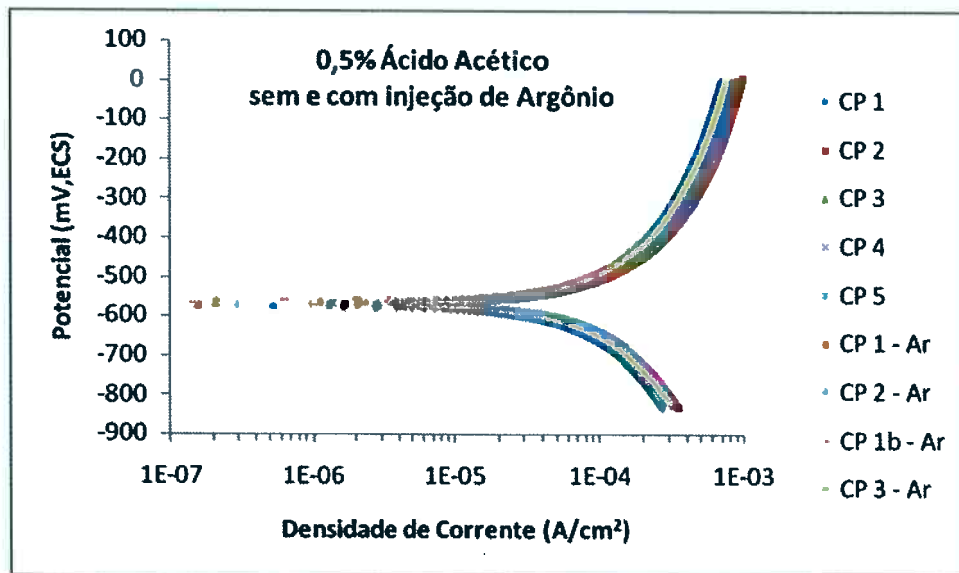


Gráfico 7 - Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em 0,5% ácido acético *com injeção de argônio*. Também estão apresentadas a curvas anteriores, na condição de aeração natural.

No gráfico 7, têm-se as mesmas curvas do gráfico 6 mais as curvas obtidas com a injeção de argônio. Nota-se que as curvas continuam sobrepostas, sem nenhuma diferença significativa no comportamento catódico ou anódico.

4.4.3 CURVA DE POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO AERADA COM GÁS OXIGÊNIO

O efeito do oxigênio pode ser estudado com sua injeção na solução e realização do ensaio, caracterizado pelas curvas de polarização do gráfico 8.

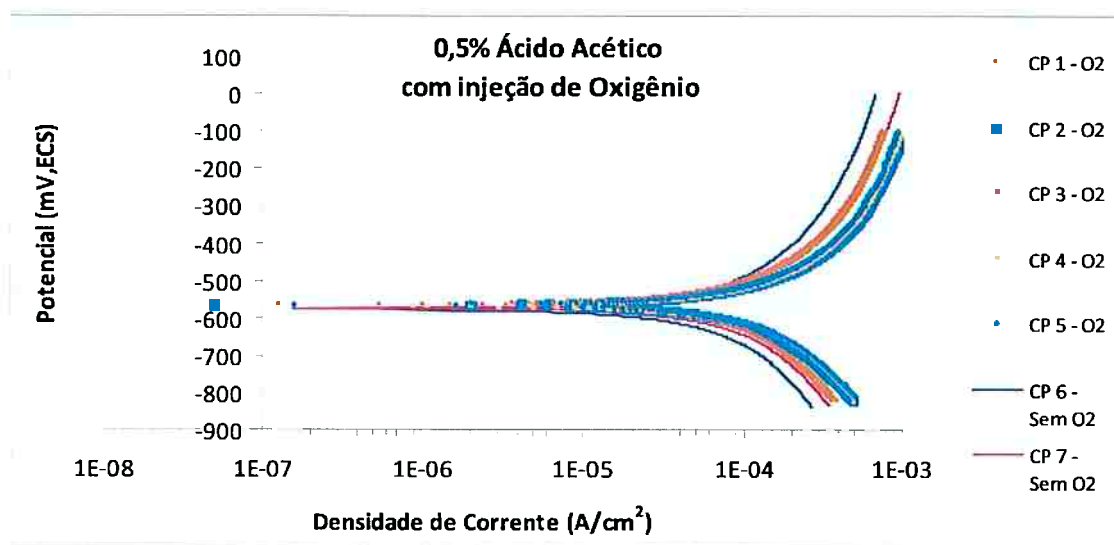


Gráfico 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em 0,5% ácido acético com injeção de oxigênio.

Comparando-se as curvas representadas por CP1–O₂ a CP5–O₂ com as curvas CP6 e CP7–Sem O₂ não são encontradas diferenças significativas entre as curvas. Isto é, observa-se o mesmo comportamento das curvas das condições anteriores: a corrosão é uniforme, com polarização por concentração no trecho anódico.

4.4.4 CURVA DE POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO DESAERADA E COM INJEÇÃO DE H₂S

Atendendo ao objetivo do trabalho, com a injeção de H₂S na solução, pode-se analisar o real efeito deste contaminante no desempenho corrosivo, através das curvas de polarização do gráfico 9.

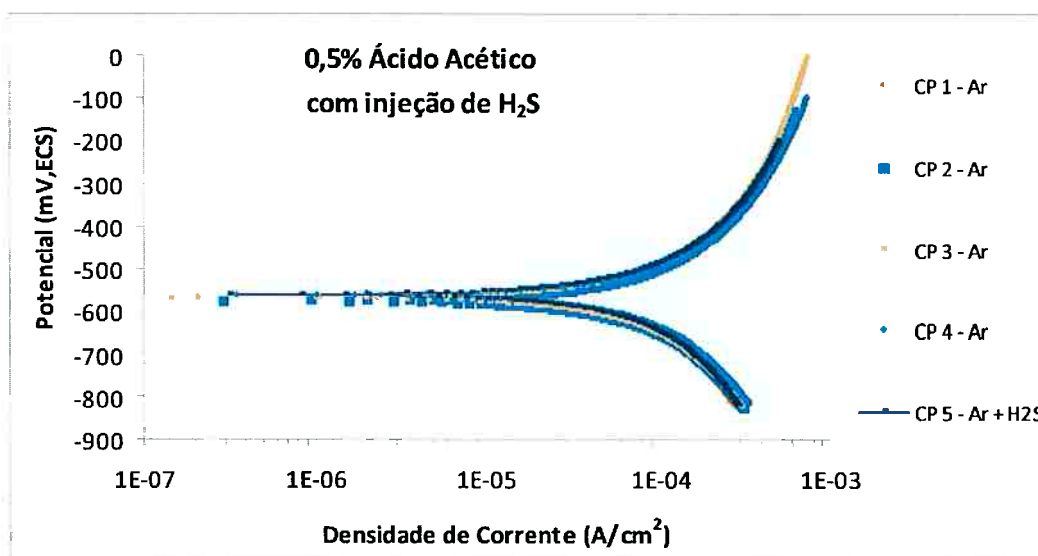


Gráfico 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) em 0,5% ácido acético com injeção de argônio e sulfeto.

Mesmo com a adição do gás H_2S , não se pode verificar a influência desse composto na curva de polarização do aço, uma vez em que a curva representada por CP5–Ar+ H_2S fica sobreposta com as curvas representadas por CP1–Ar a CP4–Ar.

4.5 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO (RP)

4.5.1 MEDIÇÃO DE RP EM SOLUÇÃO 0,5% ÁCIDO ACÉTICO NATURALMENTE AERADA E DESAERADA COM INJEÇÃO DE H_2S PELO MÉTODO DA POLARIZAÇÃO LINEAR

Continuando com o objetivo de estudar o comportamento corrosivo do aço, foram realizadas medidas da RP, pelo método da polarização linear.

O valor de RP é uma forma de medir a resistência à corrosão, sendo que valores altos de RP indicam uma baixa taxa corrosiva do material, e valores baixos de RP mostram que a taxa corrosiva no material está alta.

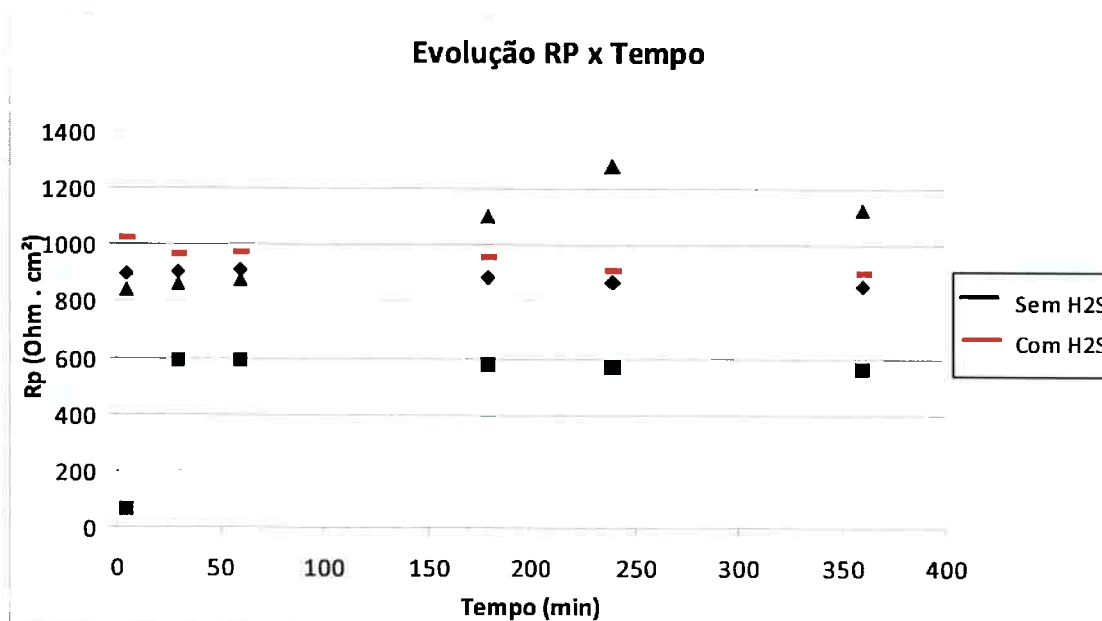


Gráfico 10 – Análise dos Valores de Resistência de Polarização (RP) em função do tempo, para as condições sem H₂S e com H₂S.

Os valores de RP foram determinados em função do tempo de imersão para duas condições: Solução 0,5% ácido acético naturalmente aerada e desaerada com injeção de H₂S. O gráfico 9 apresenta os resultados obtidos. Nota-se que não há uma tendência de RP em função do tempo de imersão para a condição sem H₂S. Os resultados se mantêm dentro de um intervalo de RP relativamente grande: 600 a 1200 Ohm.cm², com poucos valores fora deste intervalo. Quando há injeção de H₂S os valores não se alteram.

Se for considerado que não houve variação de RP, conclui-se que a velocidade de corrosão não se altera com o tempo de imersão tanto na presença quanto na ausência de H₂S. Isto está de acordo com os resultados de perda de massa onde foram obtidas retas em função do tempo.

Por sua vez, os valores de RP com e sem injeção de H₂S encontram-se no mesmo intervalo, o que mostra que a presença de H₂S não aumenta a taxa de corrosão do aço. Isso também foi observado nos ensaios de perda de massa, onde os valores de velocidade de corrosão foram obtidos com a mesma ordem de grandeza (tabela 5).

Tais resultados mostram que a presença de H_2S não altera a velocidade de corrosão uniforme. O efeito danoso desta substância está no mecanismo da reação de hidrogênio, permitindo a difusão de H para o interior do aço e fragilizando-o.

Além disso, as figuras 27 a 38 mostram que a densidade de pites é maior na presença de H_2S . Os pites podem atuar como concentradores de tensão e dar início à corrosão sob tensão assistida por sulfeto. Dessa forma, o íon sulfeto teria dois efeitos sobre os aços ARBL: a nucleação dos pites e a formação de H com seguida absorção e fragilização do aço.

4.5.2 MEDIÇÃO DE RP UTILIZANDO AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A Resistência de Polarização também pode ser obtida a partir das curvas de polarização potenciodinâmica, considerando-se sobretensões de -20 a +20 mV do potencial de corrosão. Portanto, a fim de comparar o valor de RP na solução de ácido acético em cada diferente tipo de tratamento, foi determinado o valor do RP a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Pode-se considerar que estes valores correspondem à resistência à corrosão do material após 5 min de imersão, pois foi para este tempo de imersão que as curvas foram levantadas. O gráfico 11 apresenta os resultados obtidos.

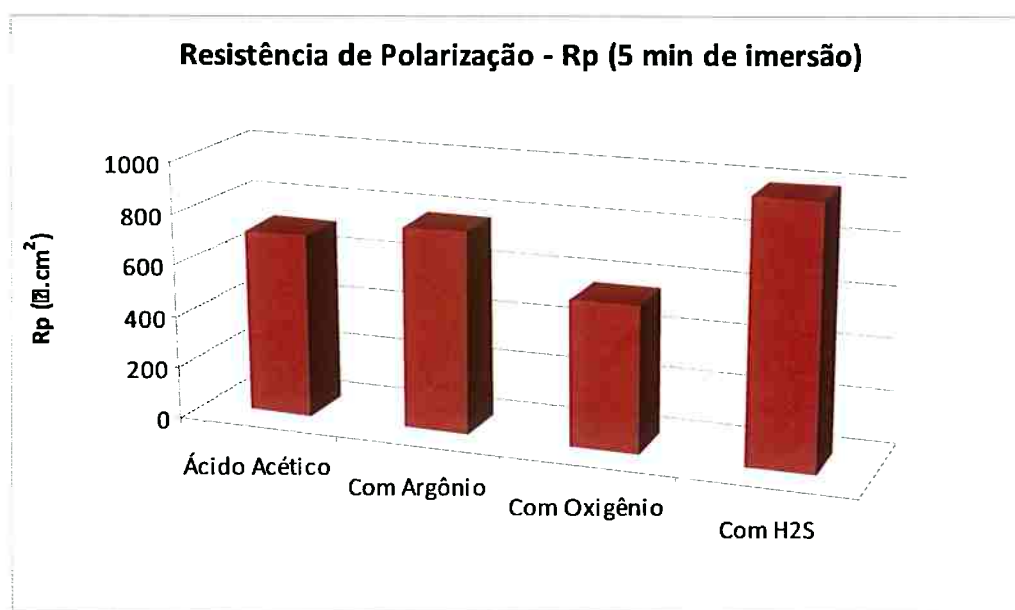


Gráfico 11 – Valores de RP em cada Tratamento da Solução, após 5 minutos de Ensaio.

De fato, o maior valor de RP obtido após 5 minutos de ensaio, é para a situação com injeção de H₂S, ou seja, é a que apresenta menor taxa de corrosão. Já o menor valor de RP obtido é para a solução aerada com oxigênio, a qual possui maior valor de taxa de corrosão. Novamente, observa-se que o efeito deletério do sulfeto não está em acelerar a corrosão. Sua presença, inclusive, acaba por aumentar a resistência à corrosão. Isso pode ser explicado pela formação do fino produto aderente – de coloração escura – que deve agir como barreira mecânica, impedindo a corrosão do material. Para o caso de injeção de oxigênio, a diminuição de RP já era esperada, uma vez que o controle da corrosão passa a ser pela reação catódica de oxigênio.

Deve-se lembrar que o gráfico 11 representa a resistência à corrosão após 5 minutos de imersão e, portanto, deve-se ter cuidado ao se extrapolar o desempenho para longos tempos. Por sua vez, o efeito do tempo de imersão fica claro nos ensaios de perda de massa e acaba por mostrar que na presença de H₂S a taxa média de corrosão não é muito diferente dos meios naturalmente aerado e desaerado, ou seja, o valor de RP obtido após 5 minutos de imersão provavelmente decai até valores próximos das condições desaerada e aerada naturalmente na medida em que se aumenta o tempo de imersão (o gráfico 10

reforça esta explicação, pois pode-se observar uma queda gradual no valor de RP para tempos crescentes).

5. CONCLUSÕES

1. A microestrutura da placa de aço ARBL, examinada em três regiões da espessura, apresentou inclusões de óxidos e estrutura de ferrita e perlita. Não foram observadas variações na distribuição e granulometria dos microconstituintes ao longo da espessura da placa.
2. Através de ensaio de perda de massa foi verificado que a resistência à corrosão da chapa aumenta na seguinte sequência: em solução aerada com oxigênio; em seguida a solução naturalmente aerada e a solução desaerada com injeção de H_2S apresentam praticamente a mesma resistência à corrosão; e a solução que apresenta a maior resistência à corrosão é a desaerada.
3. A determinação da Resistência de Polarização por método de polarização linear em função do tempo de imersão apresentou valores de 600 a 1200 $\Omega.cm^2$ para a condição desaerada. A condição desaerada com injeção de H_2S , apresentou valores no mesmo intervalo, sendo notada uma pequena, mas gradual, queda no valor de RP em função do tempo.
4. A Resistência de Polarização obtida a partir das curvas de polarização potenciodinâmica para as quatro condições do eletrólito mostrou a seguinte sequência de resistência à corrosão: solução aerada com oxigênio, solução naturalmente aerada, solução desaerada, e por último, a solução desaerada com injeção de H_2S apresentou o maior valor de RP, isto é, maior resistência à corrosão.
5. Os exames das superfícies após ensaios de imersão por 1h mostraram que a presença de H_2S aumenta a densidade e profundidade dos pites. Na ausência de H_2S foram encontrados indícios de corrosão por pite nas interfaces de inclusões de óxido de silício e alumínio..

6. RECOMENDAÇÕES

Para futuros trabalhos que visem estudar o processo corrosivo em aços API em geral, recomenda-se análise do efeito da temperatura na corrosão desse aço, uma vez em que esse fato é muito comum nos meios em que os tubos feitos com aço API são submetidos. Em exploração de petróleo, as partes em contato com o mesmo podem chegar a temperaturas muito elevadas, enquanto em outras aplicações, como por exemplo, em dutos de condução de gás em regiões frias, esses tubos podem atingir temperaturas abaixo de 0°C. Então, através da variação da temperatura das soluções, de -20°C a 150°C, os ensaios podem revelar valores diferentes para corrosão de acordo com o meio em que se está estudando e de acordo com a temperatura desse meio.

Para a caracterização completa e investigação da nucleação de pites, recomenda-se que em trabalhos futuros sejam realizados lixamentos e polimentos com pasta de diamante em amostras submetidas a ensaio de imersão por 1 hora (com e sem H₂S) para que se possa identificar, através de exames com MEV, o local de fato onde se nucleou o início da corrosão, isto é, onde foram nucleados os pites.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pinto, Eduardo C. de Oliveira, Manual de Curso Siderurgia II, 2008, pg 15-20.
- [2] Ramírez E., González-Rodríguez J.G., Torres-Islas A., Serna S., Campillo B., Dominguez-Patiño G., Juárez-Islas J.A., Effect of Microstructure on the Sulphide Stress Cracking Susceptibility of a High Strength Pipeline Steel, September 2008, pg. 3534-3541.
- [3] Gyu Tae Park, Sung Ung Koh, Hwan Gyo Jung, Kyoo Young Kim, Effect of Microstructure on the Hydrogen Trapping Efficiency and Hydrogen Induced Cracking of Linepipe Steel, May 2008, pg. 1865-1871.
- [4] Margot-Marette H., Bardou G., Charboner J. C., The Application on the Slow Strain Rate Test Method for the Development of Linepipe Steels Resistant to Sulphide Stress Cracking, 1987, Vol. 27, No. 10/11, pg. 1009-1026.
- [5] Kindlein W., Schilling P. T., Schroeder R. M., Muller I. I., The Characterization of the Sulphide Stress Corrosion Susceptibility of High-Strength Low-Alloy Steels in Standardized Solutions, 1993, Vol. 34, No. 8, pg. 1243-1250.
- [6] Site Infomet, disponível em: <http://www.infomet.com.br>
- [7] http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_10490.htm
- [8] <http://www.estg.ipleiria.pt>
- [9] Ordóñez, Robert Eduardo Cooper, Soldagem e caracterização das propriedades mecânicas de dutos de aço API 5L-X80 com diferentes arames tubulares, 2004, Campinas, SP, Orientador: Roseana da Exaltação Trevisan, Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
- [10] Callister, William D, Ciência e Engenharia de Materiais 5ª.ed. LTC.
- [11] API Specification 5L, 44ª Edition, October 1, 2007.
- [12] API Specification 5CT, 80ª Edition, July 1, 2005.
- [13] Wallner, Cassio, Vida em Fadiga do Aço ARBL com Estrutura Ferrita-Perlita, Novembro, 2007.
- [14] Ramírez, Mario Fernando G., Estudo da Transformação durante o resfriamento contínuo e da microestrutura do aço microalado X80 utilizado na construção de tubos para transporte de gás natural e petróleo.
- [15] Gentil, Vicente, Corrosão, 5ª Edição, LTC, 2007.
- [16] Site <http://www.mms.gov>, 24 de setembro de 2009.

- [17] Offshore Technology Conference, 2005.
- [18] <http://www.bandeiraviva.com.br>, 19 de setembro de 2009.
- [19] <http://www.planeta.coppe.ufrj.br/artigo.php?artigo=1082>, 22 de setembro de 09.
- [20] Lima, Kellen; Bott, Ivani; Gomes, José Antônio, Laboratory Investigation of Environmentally Induced Cracking of API-X70 and X80 Pipeline Steels, June, 2005.
- [21] S.Serna, B.Campillo and J.L Albarrán, Crack Growth in Microalloyed Pipeline Steels for Sour Gas Transport, July, 2004.
- [22] Ellina Lunarska, Hydrogen-Induced Degradation of Low-Carbon Steel, Cap 27.
- [23] McIntyre, Paul, Hydrogen Effects in High Strength Steels, Cap. 29.
- [24] T. Zakroczymski, Hydrogen Effects in High Strength Steels, Cap.11.
- [25] J. K. Patel, A Brief Report on the Influencing Factors on SCC in Buried Pipelines, CBMM, January, 2001.
- [26] NACE Standard TM0177-2005, "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments", NACE, Houston.
- [27] Fundamentos de Corrosão, Cap. 8.1
- [28] J. L Albarrana, L. Martinez, H.F Lopez, Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of microalloyed pipeline steel, July, 1998.
- [29] B. Fang, E-H. Han, M. Elboudjaini, W. Zheng, J. Li and R. W Revie, Stress-Corrosion Crack Initiation of High – Strength Pipeline Steel in Near-neutral pH Environments, 2006.
- [30] IVANI DE S. BOTT, LUIS F.G. DE SOUZA, JOSÉ C.G. TEIXEIRA, and PAULO R. RIOS, High-Strength Steel Development for Pipelines: A Brazilian Perspective.
- [31] A. B. Arabei, Damage to Main Russian Gas Pipelines Caused by Stress Corrosion Cracking, CBMM International Seminar.
- [32] R. W. Revie, Stress Corrosion Cracking on Canadian Pipelines, CBMM International Seminar.
- [33] J. K. Patel, A Brief Report on the Influencing Factors on SCC in Buried Pipelines, CBMM International Seminar.

[34] O. Chevskaia, Y. Morozov, G. Filippov, Effect of Metallurgical Factors on Stress Corrosion Cracking Resistance of Gas Pipe Steels.

[35] <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u440468.shtml>, 15 de setembro de 2009.

[36] Wolyneć, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão;

[37] Chart for Determining the Inclusion Content of Steel. American Society for Testing and Materials (ASTM) Designation: E 45, 1999. ASTM Stock Number: ADJE004502

[38] <http://mattson.creighton.edu/H2S/index.html>, 21 de outubro de 2009.