

BRUNO NAGLE ARMENDRO

Tubo API 5L X80: Desempenho quanto à corrosão na presença de
sulfeto

São Paulo

2013

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

BRUNO NAGLE ARMENDRO

Tubo API 5L X80: Desempenho quanto à corrosão na presença de sulfeto

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof^a Dra. Neusa Alonso-
Falleiros

São Paulo

2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, professora e amiga Professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros por ter me proporcionado a oportunidade de participar deste trabalho e de aprender tudo que sei até o momento sobre o tema desenvolvido e sobre as importantes práticas laboratoriais utilizadas.

Ao técnico do laboratório de corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP e amigo Antonio Lívio da Silva Nunes pelo auxílio fundamental na execução dos procedimentos experimentais e por também contribuir muito com o meu aprendizado das práticas laboratoriais.

Aos meus familiares, em especial minha mãe Maria Aparecida de Campos Nagle por sempre acreditar em mim, por apoiar todas as decisões que tomei e por tornar realidade meu sonho de me tornar engenheiro e aos meus tios-avôs Renato e Dayse Ganzella por também ajudar a realizá-lo.

Aos meus ex-professores, hoje amigos, João Carlos Gazarini Conde, Júlio César Pugin e Sérgio Vilela pelo incentivo dado no passado.

Aos engenheiros Mario Fernando Gonzalez Ramírez e Alexander Hincapie pelo auxílio nas análises feitas no microscópio eletrônico de varredura.

À Pró-Reitoria de Graduação da Universidade de São Paulo e à Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo (FUSP) por acreditar no projeto e fornecer incentivo financeiro ao mesmo.

À TenarisConfab, em especial ao engenheiro Sérgio Seijo Kojima, pelo apoio na execução dos experimentos.

À CBMM pelo Auxílio à Pesquisa fornecido ao projeto "Desenvolvimento de aços ARBL", projeto FUSP número 2125, sob o qual a presente pesquisa foi desenvolvida.

RESUMO

O petróleo, fonte energética surgida em idos da segunda revolução industrial, é atualmente fonte primária de energia quando se considera a matriz energética brasileira e de diversos países ao redor do planeta. Tal fato aliado à má distribuição de suas reservas em relação aos países do globo torna seu preço hipersensível à oscilação da demanda e a querelas geopolíticas. Por essa razão, nos últimos anos, fortes investimentos têm sido destinados à busca de fontes energéticas capazes de suprir parte da demanda alimentada pelos derivados do petróleo. Dentre essas fontes, uma das mais interessantes para esse fim atualmente é o gás natural. No Brasil, tal aspecto tem sido demonstrado de forma concreta já que fortes investimentos estão sendo feitos em sua prospecção e na construção de gasodutos como o gasoduto Brasil-Bolívia que, com aproximadamente 3150 km de extensão (2593 deles em solo brasileiro) (1), demandou investimento próximo de US\$ 2 bilhões (US\$ 1,6 bilhões no Brasil e US\$ 400 milhões na Bolívia) (2).

O exemplo antes mencionado demonstra não só a relevância do gás natural como fonte energética, mas também a importância do papel dos gasodutos – por meio dele, faz-se o transporte de gás natural entre a região produtora e a região consumidora fornecendo energia para termoeletricas, indústrias, automóveis. Com base nisso e nos eventuais prejuízos humanos e ambientais envolvidos, pode-se afirmar que a ocorrência de falha em um gasoduto é algo inadmissível. A ocorrência de falha em gasoduto apresenta diversas motivações – um exemplo é a fragilização por hidrogênio.

A fragilização por hidrogênio é caracterizada pela penetração de hidrogênio atômico (H) na matriz metálica constituinte da tubulação e acúmulo em sítios preferenciais. Nelas, os átomos reagem quimicamente formando moléculas de gás hidrogênio (H₂) que pressionam a matriz circundante gerando núcleos de trincas. A alta pressão suportada pela tubulação aliada a esses núcleos torna o material mais suscetível a romper, ou seja, torna o material mais frágil. A fragilização por hidrogênio ainda não apresenta um mecanismo que a descreve de forma totalmente correta; as teorias que melhor se aproximam disso indicam que H é gerado pela corrosão do material.

Com base nisso, o presente estudo investigou a resistência à corrosão de duas regiões de um aço alta resistência baixa liga (ARBL) empregado na fabricação de gasodutos (tubo classificado pela norma API 5L como grau X80) em meio de ácido acético (0,5% em massa), naturalmente aerado, desaerado e desaerado contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S), uma das substâncias constituintes do gás natural; as regiões investigadas foram o metal base (MB) e a região do cordão de solda (RCS). Por meio de ensaios de polarização linear, concluiu-se que durante a execução deles a velocidade com que as duas regiões corroem permanece constante com o tempo de imersão (de até 8h) para as condições naturalmente aerada e desaerada com H_2S ; para a condição desaerada, há alteração significativa nos primeiros minutos do ensaio provavelmente em virtude de irregularidades presentes no material e da manutenção ineficaz da desaeração. Além disso, notou-se que a condição aerada é a mais agressiva para as duas regiões seguida da condição desaerada com H_2S , fato indicador da capacidade do H_2S de acelerar a corrosão; a maior capacidade de corroer da solução naturalmente aerada é justificada pelo maior teor de gás oxigênio (O_2) nela presente .

Por fim, constatou-se também que, para qualquer condição de aeração, a RCS é mais resistente à corrosão que o MB devido à presença, em maior quantidade, de determinados elementos químicos em sua composição. A análise da morfologia de corrosão mostrou que a corrosão ocorre de modo uniforme e preferencialmente em interfaces metal/inclusão.

Palavras-chave: ARBL, tubo API 5L X80, polarização linear, H_2S .

ABSTRACT

The oil, energy source that appeared in the second industrial revolution, is primary energy source of the energy matrix of various countries including Brazil. This fact coupled with its unequal distribution around the world make its price sensitive to demand oscillation and geopolitical issues. Therefore, significant investments have been made in search in alternative energy sources to supplement the demand for petroleum derivatives; among these sources, the natural gas stands out. In Brazil, it is demonstrated by strong financial support in prospecting and construction of pipelines such as Brazil-Bolivia which has about 3150 km (2593 km in Brazil) (1) and cost roughly 2 billion of dollars (US\$ 1,6 billion in Brazil and US\$ 400 million in Bolivia) (2).

The example mentioned before shows the importance of natural gas as energy source and pipelines; the pipeline has an important role: it transports natural gas from producing area to consumers providing energy to the thermoelectric, industries, cars. Given this and damage related to environment and humans pipelines failure is unacceptable. Pipelines failure is generated by several factors such as hydrogen embrittlement for example.

Hydrogen embrittlement is characterized by penetration of atomic hydrogen (H) in metallic matrix and accumulation in tensioned regions. In these regions atoms react chemically and molecules of hydrogen gas (H_2) are formed. These molecules press the metallic matrix generating cracks that make the material more brittle with the operating pressure of pipelines. The mechanisms of the hydrogen embrittlement are not fully understood; the existing theories indicate that H is formed by corrosion of the material.

According this, this study investigated the resistance to corrosion of the base metal (MB) and weld region (RCS) of a high-strength low-alloy (HSLA) steel used in a pipeline (X80 steel, classified by the API 5L standard) in three types of aqueous solution of acetic acid (CH_3COOH) 0,5% by weight: naturally aerated, non-aerated and non-aerated with hydrogen sulphide (H_2S); H_2S is a substance present in the natural gas. Through the linear polarization, it was found that the two regions are eroded with constant velocity during the execution of linear polarization for naturally

aerated and non-aerated with H_2S aqueous solution. For non-aerated aqueous solution variation was observed at the beginning of the linear polarization possibly due to heterogeneities in the material and loss of non-aeration. Moreover, it was noted that naturally aerated aqueous solution is more corrosive than others due to oxygen (O_2). The non-aerated with H_2S aqueous solution is more corrosive than non-aerated; in others words, H_2S increases the power of corrosion.

Finally, it was also found that RCS is more resistant to corrosion than MB for all aqueous solutions used; This is justified by larger amount of certain chemical elements in RCS. The morphology of corrosion was examined and showed that uniform corrosion is predominant. The corrosion occurs preferentially in metal/inclusion interface.

Key words: HSLA, API 5L X80 pipe, linear polarization, H_2S .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos gasodutos existentes, em construção e em análise no Brasil (6)	4
Figura 2 - Localização das termoeletricas a gás natural em operação no Brasil em setembro de 2003 (6)	5
Figura 3 - Conformação da chapa - aquisição do formato da letra U (19).....	18
Figura 4 - Equipamentos utilizados no processo SAW (20)	19
Figura 5 - Esquema representativo do processo U-O-E de produção do tubo com costura (21)	19
Figura 6 - Esquema geral da associação entre um potenciostato e seus eletrodos.	23
Figura 7 - Amostra de tubo X80 recebida em doação: cortes longitudinais.....	25
Figura 8 - Amostra selecionada para esta pesquisa.....	25
Figura 9 - Peça longitudinal contendo cordão de solda e resultado do corte transversal.....	25
Figura 10 – Resultados dos exames micrográficos do metal base (MB) e da região do cordão de solda (RCS).....	31
Figura 11 - Imagens da morfologia da corrosão do MB e da RCS para as condições estudadas – Aumento de 100x. Nota-se a presença de riscos de lixa #600 nas condições des aeradas (figuras b, c, e, f).....	42
Figura 12 - RCS após imersão em solução de ácido acético 0,5% em massa des aerada – Aumento de 100x. Nota-se maior ataque da ZAC, comparativamente à solda propriamente dita.	43
Figura 13 - Imagens produzidas por elétrons retroespalhados das superfícies das amostras após imersão em soluções de ácido acético. As letras denotam regiões das superfícies analisadas por EDS – os espectros produzidos estão presentes nas imagens a seguir.	46
Figura 14 - Composição química da inclusão A	47
Figura 15 - Composição química da inclusão B	47
Figura 16 - Composição química da inclusão C	48
Figura 17 - Composição química da inclusão D	48
Figura 18 - Composição química da inclusão E	49
Figura 19 - Composição química da inclusão F.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química típica do gás natural (4).....	2
Tabela 2 – Consumo energético de gás natural registrado no Brasil entre os anos de 2002 e 2011 (5).....	3
Tabela 3 - Propriedades mecânicas para tubos PSL 1 (graus A25 a X70) (15).....	14
Tabela 4 - Propriedades mecânicas para tubos PSL2 (graus B a X80) (16)	15
Tabela 5 - Composição química do MB e do cordão de solda do tubo de aço API 5L X80 disponível para estudo.	24

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Ensaio realizado com solução de ácido acético naturalmente aerada e amostras de MB	33
Gráfico 2 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada e amostras de MB.....	33
Gráfico 3 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada com injeção de H_2S e amostras de MB	34
Gráfico 4 - Ensaio realizado com solução de ácido acético naturalmente aerada e amostras da RCS.....	35
Gráfico 5 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada e amostras de solda.....	35
Gráfico 6 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada com injeção de H_2S e amostras de solda.....	36
Gráfico 7 – Curvas médias obtidas a partir das expostas nos Gráficos de 1 a 6	36
Gráfico 8 - Valores médios de R_p para amostras de MB e RCS considerando-se todas as condições estudadas	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL).....	7
2.2 NORMA API 5L.....	11
2.3 PROCESSO PRODUTIVO DE TUBOS API 5L.....	18
2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	20
2.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO	21
2.6 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO.....	22
3. OBJETIVOS	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 MATERIAIS.....	24
4.2 MÉTODOS.....	24
4.2.1 PREPARAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA.....	24
4.2.2 EXAMES METALOGRAFICOS	26
4.2.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR: DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO	26
4.2.4 EXAME DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRA APÓS IMERSÃO NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE AERAÇÃO	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 EXAMES METALOGRAFICOS.....	28
5.2 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO.....	32
5.3 MORFOLOGIA DE CORROSÃO.....	39
6. CONCLUSÕES	50
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS.....	52

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Desde o momento histórico em que o modo de produção capitalista passou a utilizar a indústria como um dos principais pilares para sua manutenção e desenvolvimento, recursos naturais capazes de gerar grandes quantidades de energia passaram a ter *status* de grande importância no cenário econômico mundial. Ao processo de definição da indústria como elemento fundamental para a sustentabilidade do capitalismo, dá-se o nome de revolução industrial.

Didaticamente, ela está dividida em três partes sendo que, em pelo menos duas delas, nota-se a presença de uma determinada fonte de energia responsável por fomentar, juntamente com a matéria prima e a mão de obra, as atividades industriais. Na primeira revolução industrial, que se estendeu em termos aproximados de 1760 a 1860, a principal fonte energética era o carvão mineral; um dos fatores que motivou o uso dessa fonte energética nesse primeiro momento, foi a presença abundante desse combustível fóssil na Inglaterra – país em que a revolução ocorreu em um primeiro momento (3) - além do tipo de tecnologia utilizada no maquinário industrial do contexto - o motor a vapor.

Com o tempo, a necessidade da tecnologia que serve de base para o maquinário tornar-se mais eficiente, ou seja, produzir mais manufaturados consumindo menos energia e aumentando a lucratividade do processo, estimulou o desenvolvimento de novos maquinários e a descoberta de combustíveis com maior poder calorífico; surgem então os motores a explosão seguidos dos motores elétricos e passa-se a explorar, como fontes de energia para os processos produtivos, o petróleo e a energia elétrica.

Tais fatos imprimem sobre o processo de revolução industrial mudanças tão profundas que, a partir desse momento considera-se que um novo processo de revolução está ocorrendo. Surge então a segunda revolução industrial, que se estendeu de 1860 a 1900 e que teve como países de destaque França, Alemanha, Itália, Bélgica, Holanda, Estados Unidos e Japão. (3)

Apesar de, atualmente, a terceira revolução industrial – processo em que a presença da informática gerou grandes alterações na atividade industrial e no modo de produção capitalista – estar em franco processo de ocorrência ainda nota-se a

presença marcante de elementos da segunda revolução industrial tais como o uso do petróleo.

A presença do petróleo durante a segunda e a terceira revolução industrial demonstra sua importância como fonte de energia e, aliada a sua má distribuição geográfica, permite considerá-lo recurso natural estratégico no atual panorama. Por isso, verifica-se frequentemente nações detentoras de grandes reservas se valerem de tal fato para promoverem, por exemplo, oscilações de preço com o objetivo de pressionar a economia de outras menos abastadas. Para evitar que problemas como o mencionado se manifestem, muitos países tem se dedicado a buscar fontes energéticas que se apresentem viáveis para suprir parte da demanda por petróleo no presente e, se possível, substituí-la no futuro.

Dentre estas fontes energéticas, cita-se o gás natural; o gás natural é uma das alternativas de maior destaque no Brasil atualmente, fato que se demonstra por meio da crescente participação dele na matriz energética nacional. A Tabela 1 apresenta sua composição química.

Tabela 1 - Composição química típica do gás natural (4)

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA	VOLUME (%)
Metano	CH ₄	> 85
Etano	C ₂ H ₆	3 – 8
Propano	C ₃ H ₈	1 – 2
Butano	C ₄ H ₁₀	< 1
Pentano	C ₅ H ₁₂	< 1
Dióxido de carbono	CO ₂	1 – 2
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	< 1
Nitrogênio	N ₂	1 – 5
Hélio	He	< 0,5

No ano de 2012, sua participação na matriz energética do Brasil foi estimada em 10% do total (5), o que corresponde a cerca de três vezes o valor de sua participação em 1990 – aproximadamente 3,1% do total. Além desse, outro fato que

confirma o incremento de importância do gás natural nos últimos anos se relaciona, conforme mostra a Tabela 2, ao aumento do seu consumo.

Tabela 2 – Consumo energético de gás natural registrado no Brasil entre os anos de 2002 e 2011 (5)

Ano	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Consumo em tep*	10070	10880	12185	13410	14384	15502	16652	15307	16887	18695

tep = tonelada equivalente de petróleo (massa de combustível capaz de liberar conteúdo energético análogo ao da queima de 1 tonelada de petróleo)

Devido, como foi mencionado, ao aumento de sua relevância nos últimos anos, a não ocorrência de falhas em seu processo de produção e de transporte tornou-se imprescindível. O transporte de gás natural da sua fonte até os pólos consumidores é feito por meio de uma extensa malha de tubulações (formadas por aços especiais, tais como o ARBL) conhecidas por gasodutos. A seguir, tem-se nas Figuras 1 e 2, uma representação dos gasodutos e das usinas termoelétricas por eles supridos no Brasil.

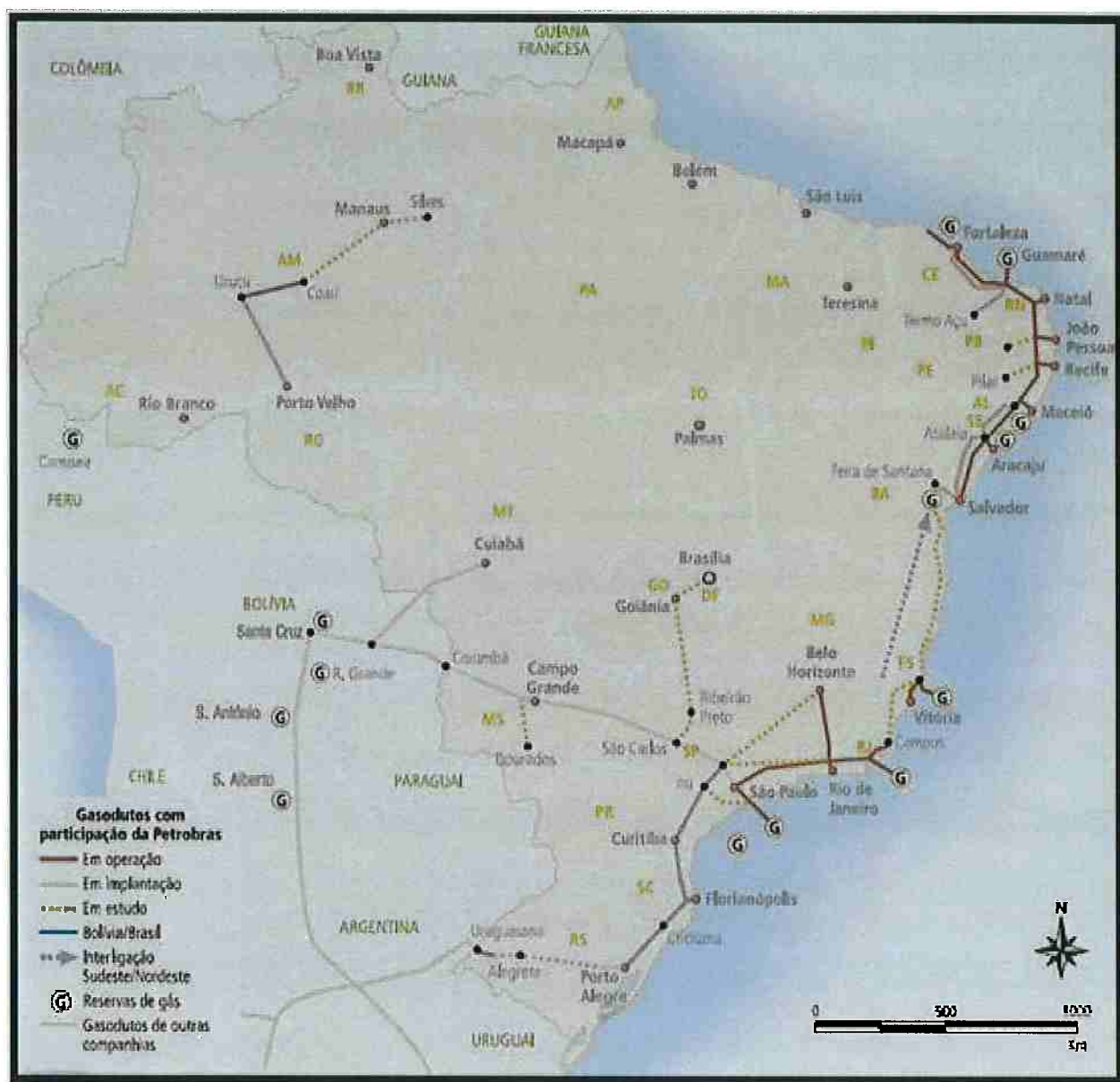


Figura 1 - Representação dos gasodutos existentes, em construção e em análise no Brasil (6)

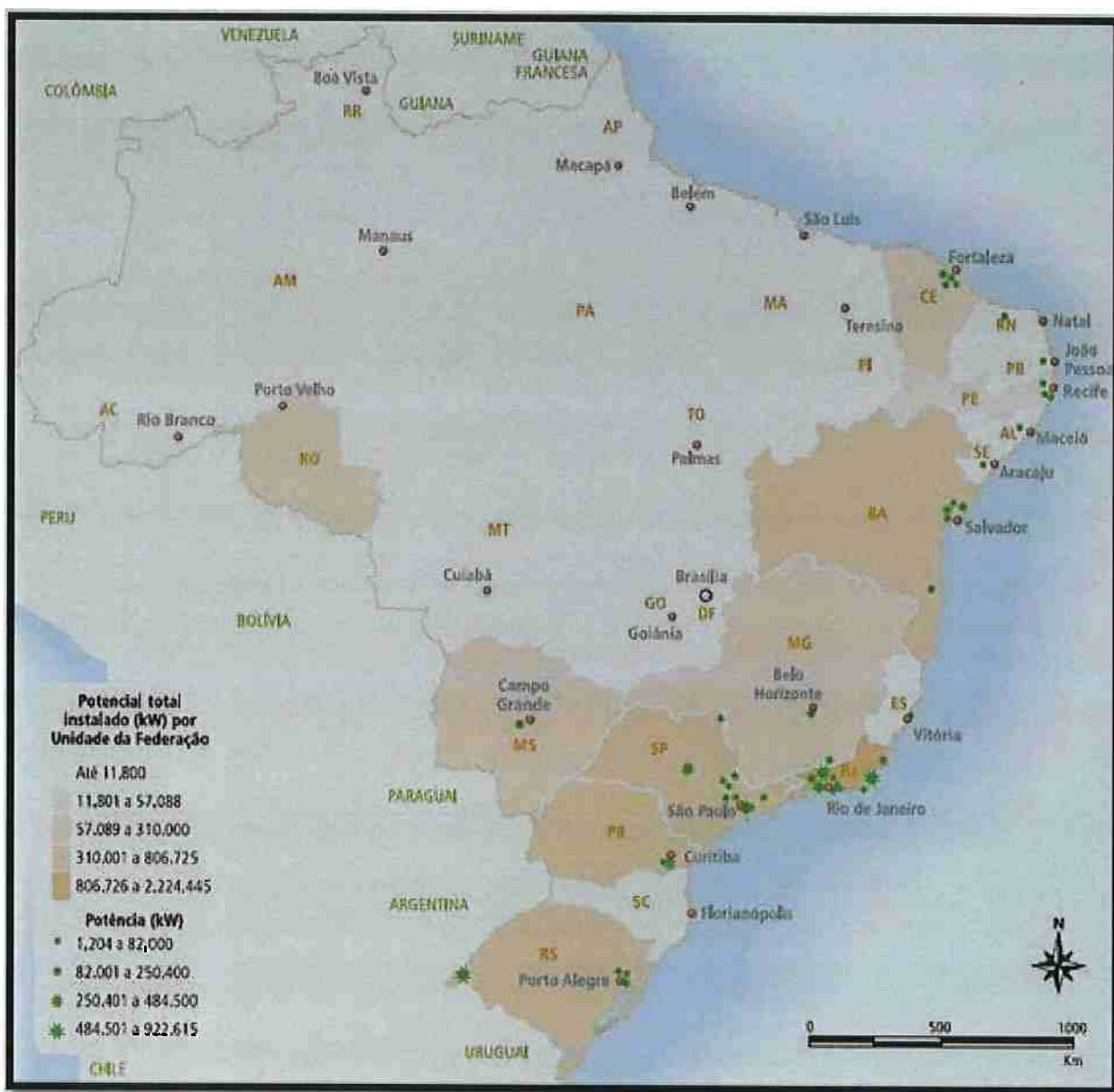


Figura 2 - Localização das termoeletricas a gás natural em operação no Brasil em setembro de 2003 (6)

Como é possível observar, qualquer falha existente em um dos pontos dessa extensa rede implica em geração de grandes prejuízos, já que, por exemplo, milhares de kWh de energia deixariam de ser produzidos por algumas das termoeletricas existentes – daí o caráter imprescindível da sua não ocorrência. Dentre as falhas possíveis de afetarem tubos integrantes de um gasoduto, tem-se a Fragilização por Hidrogênio. Sinteticamente, esta consiste da elevação do caráter frágil do tubo por penetração, em sua estrutura, de H atômico proveniente do sulfeto de hidrogênio constituinte do gás natural.

Apesar de serem encontradas várias publicações sobre o assunto, ainda há necessidade de mais pesquisa para o conhecimento completo dessa fragilização. Daí o motivo pelo qual a Fragilização por Hidrogênio foi um dos temas motivadores da presente pesquisa. A Fragilização por Hidrogênio só ocorre se houver um fornecimento de hidrogênio atômico. Nos ambientes dos gasodutos, tem-se a umidade que, por si só, provoca a corrosão do ferro com formação de gás hidrogênio. A presença de H_2S vem agravar o problema, pois permite a absorção, pelo aço, de parte do hidrogênio atômico formado. Dado que a primeira etapa da Fragilização por Hidrogênio é a etapa da corrosão do aço, o presente trabalho se propõe a estudar a resistência à corrosão de um tubo de aço API 5L X80, na região do cordão de solda (RCS) e no metal base (MB), em meio de ácido acético sem e com injeção de H_2S .

Dispondo-se dos resultados da resistência à corrosão (velocidade, morfologia de corrosão e sítios preferenciais) em meios sem e com a presença de H_2S , pode-se discutir o efeito do sulfeto como agente corrosivo e, posteriormente, como agente causador da Fragilização por Hidrogênio.

Deve-se destacar que o presente trabalho de formatura faz parte de um projeto desenvolvido no Lab H_2S do PMT que tem entre seus objetivos o desenvolvimento de aços ARBL. Como esse projeto vem sendo desenvolvido desde 2010, parte dos resultados aqui apresentados como trabalho de formatura já resultaram em três publicações, onde o autor principal é o autor deste trabalho de formatura. Tais publicações são:

- 1) Armendro, B. N.; González-Ramírez, M. F.; Alonso-Falleiros, N. Resistência à corrosão em meio contendo sulfeto de hidrogênio de um aço classe API 5L X80. 2010. São Paulo, Universidade de São Paulo. Banner exposto no 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo. Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=1466&numeroEdicao=18>>.
- 2) Armendro, B. N. et al. Corrosão de um tubo API 5L X80 em meio contendo sulfeto de hidrogênio. 2011. Texto enviado como pré-requisito para

participação no 66º Congresso da ABM. Disponível em:
<<http://www.abmbrasil.com.br/trabalhos/sessaoTecnica/capas/17732.htm>>

- 3) Armendro, B. N. et al. Avaliação da corrosão em região soldada e no metal base de tubo API 5L X80 em meio contendo sulfeto de hidrogênio. Revista Tecnologia em Materiais, Metalurgia e Mineração. v. 9, n. 3, p. 220 – 227, 2012. Disponível em:
<<http://tecnologiammm.com.br/files/v9n3/v9n3a07.pdf>>

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL)

Aços ARBL (também conhecidos, em inglês, como High Strength Low Alloy Steels) são aços que apresentam quantidade reduzida de elementos de liga – daí o motivo de também serem conhecidos como aços microligados. Quando comparados aos aços convencionais, são dotados de maior resistência mecânica, suportando tensões elevadas a baixas temperaturas – sua resistência à tração varia entre 410 e 550 MPa, aproximadamente. (7)

Por essa razão, as estruturas por eles constituídas podem ser formadas de componentes mais finos em comparação com os de aço convencional e suportar solicitações idênticas; assim, os equipamentos consomem, ao serem construídos, menor quantidade de material, o que os torna mais leves e minimiza seu custo de transporte. (8)

Conforme se comentou anteriormente, aços ARBL contêm elementos de liga que são a eles adicionados com o objetivo de alterar sua microestrutura, tornando-os adequados para determinadas aplicações. Dentre os diversos elementos de liga presentes em aços ARBL, citam-se principalmente manganês, cobre, níquel, nióbio, vanádio, cromo, molibdênio, titânio e boro.

O Mn promove endurecimento da liga por solução sólida; por demandar boa soldabilidade, aços ARBL apresentam teor reduzido de C. Embora essa diminuição seja necessária para tal fim, ela implica em perda de resistência mecânica; a fim de evitar esta perda, adiciona-se Mn - graças ao mecanismo de endurecimento a ele

inerente, sua adição mantém a resistência mecânica do material em patamar adequado.

Embora a adição de Mn seja necessária, conforme o nicho de aplicações dos aços ARBL, limitações são impostas a ela; um exemplo disso relaciona-se ao emprego de aço ARBL na construção de gasodutos – para tal, o aço deve ser pouco susceptível à fragilização por hidrogênio, característica que demanda adição de, no máximo, 1,2% de Mn aproximadamente. Vale salientar que Mn adicionado nesta quantidade deve estar associado a teores de S entre 0,001 e 0,005% - caso contrário, forma-se sulfetos de manganês alongados na região central do material, o que resulta em espaçamentos na microestrutura (9) capazes de acumular moléculas de H_2 e, assim, desencadear o trincamento.

A obtenção de teores de S tão baixos quanto os apontados acima demanda aparato técnico presente apenas em algumas plantas do planeta, ou seja, a adição de Mn limitada a 1,2% impõe severas restrições ao fabrico do material. Motivado por essa querela, elaborou-se estudo recente (10) em que se propõe como teor máximo de Mn cerca de 0,3%; a adição desse teor possibilita a presença de S em percentuais de até 0,006% sem risco de segregação na região central. Para compensar a perda de resistência mecânica agregada a essa medida, realiza-se a adição de elementos como Cu, Nb e Mo. (10)

A partir da discussão anterior, pode-se inferir que baixo teor de S constitui pré-requisito fundamental para a fabricação de aços ARBL; além das razões antes enumeradas, a diminuição da ductilidade, da tenacidade e da soldabilidade do material conforme o seu teor é aumentado também o justificam. Outro aspecto prejudicial a ele associado se relaciona à diminuição da qualidade da superfície do aço, principalmente nos que possuem baixo teor de C e Mn; por essas razões, há um limite máximo de teor especificado para os aços em geral. Normalmente, S ocorre nos aços na forma de inclusões de sulfetos; vale salientar que o S é o elemento químico com maior tendência a se segregar nos aços quando comparado a todos os outros neles presentes. (11)

O Si, assim como o Mn, é utilizado como desoxidante; também é capaz de aumentar a dureza da ferrita sem implicar em perda de ductilidade da mesma.

Presente em teores superiores a 0,2%, o Cu eleva a resistência à corrosão atmosférica; em meios com pH superior a 4,5, inibe a penetração de H na matriz metálica em que está presente.

O Ni, combinado com o Cr, torna a liga metálica mais resistente ao impacto e à fadiga além de elevar sua temperabilidade. (11)

Quando adicionado em pequenas quantidades, o Nb aumenta o limite de escoamento por meio do refino dos grãos do material; de forma menos intensa, Nb também promove a elevação do limite de resistência à tração. Desse modo, verifica-se que a adição de 0,2% de Nb em aço carbono acrescenta ao limite de escoamento de 70 a 100 MPa. Apesar disso, o emprego do Nb para esse fim deve ser cuidadoso, já que pode implicar em perda de tenacidade do material. (11)

O V, ao se dissolver na ferrita, promove o refinamento da microestrutura do aço. Ao se dissolver na austenita, aumenta a temperabilidade do aço e a dureza a temperaturas elevadas.

O Cr eleva a resistência à corrosão e oxidação, a temperabilidade, a resistência a abrasão e a alta temperatura juntamente com o Mo. Também pode ser usado, assim como o Ni, como promotor de aumento de tenacidade e ainda como elemento endurecedor do aço. (11)

O Mo mantém a temperabilidade do aço estabelecida dentro de limites especificados além de promover, quando presente com teores entre 0,15% e 0,3%, uma diminuição da fragilização do material devido a tempera; também é responsável por retardar a transformação da austenita em perlita e por elevar a força necessária para deformar o material. (11)

O Ti atua como desoxidante e como limitador do crescimento de grãos; por se combinar com O e N muito facilmente, aumenta a eficiência do B presente no aço em termos dos seus efeitos como elemento de liga.

O Al é utilizado principalmente como desoxidante e como inibidor do crescimento de grãos de austenita em aços reaquecidos. Ti, V e Zr também podem ser empregados para esse fim, mas o Al acaba sendo preferido já que eles geram

efeitos adversos sobre a temperabilidade do aço por produzirem carbonetos muito estáveis, difíceis de serem dissolvidos na austenita antes da tempera. (11)

Mais eficiente em aços baixo carbono, o B aumenta a temperabilidade do aço; seu teor varia de 0,0005% a 0,003%. Além desses elementos químicos, outros podem estar presentes no aço, não por que foram adicionados de forma intencional, mas por estarem presentes nas matérias primas utilizadas em sua síntese; esses elementos químicos são conhecidos como elementos residuais sendo S (mencionado anteriormente) e P os principais. (11)

O P aumenta a resistência e a dureza do aço, mas reduz drasticamente sua tenacidade e ductilidade; é responsável também por elevar a tendência do aço a se fragilizar após o processo de tempera. (11)

Existem diversos tipos de aços ARBL, cada um deles destinados a uma determinada aplicação; pode-se destacar como aspecto comum a todas elas a elevada resistência mecânica que elas exigem. As aplicações contemplam, por exemplo, navios, edifícios, pontes, guindastes, torres de transmissão, antenas e estruturas tubulares. (12)

O desenvolvimento de aços ARBL teve início no ano de 1936, quando se efetuaram pequenas adições de Nb em aços ferrítico-perlíticos a fim de endurecê-los; no contexto, a adição retornou resultados satisfatórios, mas devido ao alto custo de obtenção de Nb tornou-se apenas um experimento. Alguns anos mais tarde, em meados de 1960, a crise econômica em vigência no período (e o conseqüente barateamento da obtenção de Nb) combinada com a necessidade de aços com maior resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade estimulou a retomada do antigo experimento. (13)

Com o decorrer do tempo, novas exigências em relação aos aços ARBL surgiram e, com isso, passou-se a adicionar novos elementos químicos ou diferentes teores dos antes adicionados. A substituição do rebitamento pela soldagem como processo de junção de peças de aço, por exemplo, exigiu liga com melhor conformabilidade e soldabilidade em relação àquelas que existiam até o momento. Para obter o material desejado, diminuiu-se o teor de C e manteve-se o de Mn, mantendo a resistência mecânica e elevando a conformabilidade. (13)

Outro exemplo representativo da forma como o desenvolvimento dos aços ARBL interagiu com o tempo está fortemente relacionado ao exemplo anteriormente comentado; com o uso da solda como técnica de junção, numerosas falhas por fratura frágil passaram a ocorrer. Notou-se então que era necessário que o aço constituinte dos materiais unidos por solda apresentasse maior tenacidade e baixa temperatura de transição de impacto; para isso, diminuiu-se ainda mais o teor de C, manteve-se o teor de Mn e, após o desenvolvimento de processos de normalização de aços, adicionou-se Al e N para refinar grãos. (13)

Assim, conforme se pode perceber a partir do que foi anteriormente descrito, o processo de desenvolvimento dos aços ARBL atualmente empregados ocorreu por meio de dois processos paralelos: necessidade de materiais com propriedades novas e satisfação delas por meio das alterações impostas sobre a composição química e processamento. (13)

2.2 NORMA API 5L

A API (American Petroleum Institute) é uma associação comercial estadunidense que estuda e normatiza temas relacionados à exploração de petróleo e gás natural, dentre os quais dados estatísticos sobre as operações das indústrias petroleiras dos Estados Unidos, incluindo o fornecimento e a demanda por diversos produtos, as importações e exportações, as atividades de perfuração de poços petrolíferos e custos além de análises econômicas e testes toxicológicos. (14)

Dentre os diversos campos da indústria petroleira e de gás natural abrangidos pelas normas da API citam-se principalmente os seguintes:

- equipamentos de produção;
- segurança e combate a incêndio;
- manual de medição;
- equipamentos de segurança e anti-poluentes;
- sistemas de despressurização;
- material para treinamento;
- vasos e tanques;
- controle de processos;
- equipamentos mecânicos;
- instalações e equipamentos elétricos;
- estruturas offshore;
- válvulas e cabeças de poços;
- equipamentos de perfuração;
- tubos plásticos;

- produção submarina;
- inspeção de equipamentos.

Para efeito ilustrativo mencionam-se, por exemplo, as normas API RP 520 e API RP 14E; a primeira regulamenta o emprego de válvulas de segurança e discos de ruptura em uma planta de separação óleo/água/gás; a norma API RP 14E fornece orientações que devem ser consideradas na construção de sistemas de bombeamento e no cálculo de perda de carga de tubulações em plataforma de produção de petróleo *off-shore*.

Da mesma forma que para os temas antes mencionados, a API também normatiza a fabricação de tubos de aço para linhas de transmissão de petróleo e gás natural – a regulamentação dessa atividade é feita pela norma API 5L. Nela, os tubos de aço são descritos de acordo com duas divisões; a primeira os segmenta em dois grupos de acordo com o nível de especificação deles. Assim, o primeiro grupo é designado como PSL 1 (PRODUCT SPECIFICATION LEVEL 1) e o segundo grupo como PSL 2; para que um tubo de aço se enquadre no grupo PSL 2 por exemplo, ele obrigatoriamente deve apresentar níveis determinados de C equivalente, tenacidade, máximo limite de escoamento e resistência à tração. (15)

O grupo PSL 1 e PSL 2 apresentam aspectos comuns e diferentes entre si sendo que normalmente os aspectos comuns são omitidos nas obras em que eles são tratados ao passo que os aspectos que os diferenciam são destacados. Além das especificações que, em geral, caracterizam os dois grupos, o comprador de produtos abrangidos por eles pode exigir especificações complementares inerentes a cada grupo conforme seu interesse.

A segunda divisão segmenta os tubos tratados pela norma em grupos também chamados de graus. Assim, citam-se como graus tratados pela norma API 5L os seguintes: A25, A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70 e X80; (15) atualmente, de acordo com a 44ª edição da norma (de abril de 2008), os recém desenvolvidos graus X90, X100 e X120 também passaram a ser abrangidos por ela. (16) As duas divisões se interceptam: assim, o grupo PSL 1 contém tubos de aço com graus de A25 a X70; PSL 2 de B a X80. (15)

Diversos critérios, a serem detalhados a seguir, fomentam a classificação em graus. As letras A, B e X e os números que as sucedem, por exemplo, relacionam-se

ao limite de escoamento do aço aos quais eles se associam – assim, as letras A e B são atribuídas a aços caracterizados por baixos valores de limite de escoamento e a letra X associa-se a aços dotados de limite de escoamento elevado. (17) Já os números representam o valor, em ksi, do limite de escoamento do tubo, ou seja, um tubo de aço grau X80 apresenta um limite de escoamento de 80 ksi (aproximadamente 550 MPa). Importante destacar que os graus atribuídos a um tubo podem não se enquadrar entre os antes mencionados, isto é, se uma determinada aplicação exigir, graus intermediários podem ser criados. (18)

Dentre os critérios que determinam essa classificação figuram, além do limite de escoamento:

- composição química do tubo, que deve ser descrita em termos dos teores dos elementos químicos C, Mn, P, S, Cr, Nb, Cu, Mo, Ni, Si, Ti, V, B (exceto se a análise a quente indicar teor inferior a 0,001% - nesse caso a determinação do teor de B é dispensada) e qualquer outro elemento de liga adicionado durante a produção de aço exceto no caso de adição voltada para desoxidação. (15)

- valor máximo de C equivalente; o C equivalente é um parâmetro empírico calculado de acordo com as seguintes expressões: (15)

$$CE(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B$$

para casos em que a liga metálica contém no máximo 0,12% C e no mínimo 0,001% B – para teores inferiores, o termo relacionado ao B deve ser considerado nulo, ou seja: (15)

$$CD(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15}$$

Nas fórmulas mencionadas Pcm e IIW são referências relacionadas aos locais dos quais essas fórmulas são extraídas; assim Pcm faz referência à obra de Y. Ito & K. Bessyo, “Weldability Formula of High Strength Steels Related to Heat Affected Zone Cracking,” publicada no Journal of Japanese Welding Society no ano de 1968 e IIW é a sigla de International Institute of Welding.

Em geral, o seu valor máximo é:

a) determinado por meio de acordo entre fabricante e consumidor em casos envolvendo tubos de grau X80 e tubos sem costura de todos os graus com espessura maior que 20,3 mm; (15)

b) CE (Pcm) = 0,25% ou CD (IIW) = 0,43% para casos que não são abrangidos pelo item acima. (15)

- Propriedades referentes a tensões suportadas para tubos PSL 1 (com graus de A25 a X70) devem estar em conformidade com a Tabela 3 e para tubos PSL 2 (com graus de B a X80), em conformidade com Tabela 4.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas para tubos PSL 1 (graus A25 a X70) (15)

Grau	Limite Convencional de Elasticidade (Mínimo)		Limite de Resistência à Tração (Mínimo)		Alongamento em 2 polegadas (50,8 mm), mínimo, percentual
	Psi	MPa	Psi	MPa	
A25	25000	172	45000	310	a
A	30000	207	48000	331	a
B	35000	241	60000	414	a
X42	42000	290	60000	414	a
X46	46000	317	63000	434	a
X52	52000	359	66000	455	a
X56	56000	386	71000	490	a
X60	60000	414	75000	517	a
X65	65000	448	77000	531	a
X70	70000	483	82000	565	a

em que:

- “a” é o alongamento mínimo obtido para 50,8 mm através da seguinte expressão:

$$e = 1,944 \times \frac{A^{0,2}}{U^{0,9}}$$

onde A é a área de aplicação de tensão e U é o valor mínimo do limite de resistência a tração, ambas em unidades do sistema internacional. (15)

Tabela 4 - Propriedades mecânicas para tubos PSL2 (graus B a X80) (16)

Grau	Limite Convencional de Elasticidade (Mínimo)		Limite Convencional de Elasticidade (Máximo)(b)		Limite de resistência à tração (Mínimo)		Limite de resistência à tração (Máximo)(c)		Alongamento em 2 polegadas (50,8 mm) (Mínimo, Percentual)
	Psi	MPa	Psi	MPa	Psi	MPa	Psi	MPa	
B	35000	241	65000	448	60000	414	110000	758	a
X42	42000	290	72000	496	60000	414	110000	758	a
X46	46000	317	76000	524	63000	434	110000	758	a
X52	52000	359	77000	531	66000	455	110000	758	a
X56	56000	386	79000	544	71000	490	110000	758	a
X60	60000	414	82000	565	75000	517	110000	758	a
X65	65000	448	87000	600	77000	531	110000	758	a
X70	70000	483	90000	621	82000	565	110000	758	a
X80	80000	552	100000	690	90000	621	120000	827	a

em que:

- “a” é o alongamento mínimo obtido para 50,8 mm através da seguinte expressão:

$$e = 1,944 \times \frac{A^{0,2}}{U^{0,9}}$$

- “b” é o máximo limite de escoamento de um grau intermediário deve ser o máximo do grau seguinte

- “c”: todos os graus intermediários apresentam 110 ksi (758,4 MPa)

Para tubos de graus intermediários entre X42 e X80, esses parâmetros devem ser estabelecidos entre fabricante e comprador; (15) vale salientar que os

parâmetros mencionados, apesar de determinados por meio de acordo entre comprador e vendedor, devem apresentar valores coerentes em relação aos apresentados nas Tabelas 3 e 4.

- resultados obtidos em testes de achatamento:

a) Para tubos de aço costurados por meio de solda elétrica com graus superiores a A25 e tubos de aço costurados por meio de solda a laser menores que 9 polegadas, os testes devem ser executados conforme as seguintes informações:

1) Para tubos de aço com grau X60 ou superior e com parede de espessura igual ou maior que 12,7 mm, achatar dois terços do diâmetro externo original – o teste será aceito caso não ocorra abertura da solda; para tubos com graus e espessuras diferentes das mencionadas, achatar metade. A aceitação do teste também dependerá da não abertura da solda devido à execução do teste. (15)

2) Para tubos em que a razão Diâmetro/Espessura é maior que 10, achatar continuamente um terço do diâmetro externo original; se não houver rachaduras ou quebras além da soldadura, o teste é aceito. (15)

3) Para tubos em que a razão Diâmetro/Espessura é menor que 10, achatar continuamente até que as paredes opostas se encontrem; a aceitação do teste dependerá do não aparecimento de evidências de laminação ou metal queimado durante sua aplicação. (15)

b) Para tubos soldados com grau A25, o teste deve ser realizado por meio de achatamento de três quartos do diâmetro externo original; sua aceitação depende do não rompimento da solda. O teste também pode ser executado por meio de achatamento contínuo de 60% do diâmetro externo original; nesse caso, a aceitação está vinculada a ocorrência, devido ao teste, de rachaduras ou quebras além da solda. (15)

- resultados obtidos em testes de dobramento

A forma como a dobra é executada está definida na norma – sempre lembrar que o aproveitamento dos resultados gerados no teste está vinculado ao não aparecimento, em qualquer porção do tubo, de rachaduras ou aberturas no cordão de solda durante a aplicação do teste. (15)

- resultados obtidos em testes executados sobre soldas produzidas por técnicas de soldagem de arco submerso, arco gerado por metal – gás e a laser. (15)

- resultados de testes de tenacidade à fratura: envolve, para tubos PSL 2 , teste conhecido como teste de impacto Charpy ou teste “Charpy V-notch”; para sua realização, é necessária a adoção de uma série de exigências contidas na norma dentre as quais destacam-se:

- * o teste deve ser feito a uma temperatura de 0°C ou a temperaturas mais baixas caso as exigências a seguir sejam atendidas; (15)

- * para amostras de aços de todos os graus exceto X80, a energia mínima média que deve ser absorvida em termos de aquecimento considerando o tamanho total delas deve ser de 27 J se forem transversais e 30 J se forem longitudinais. Para ambos os casos, a norma apresenta aspectos tabelados a serem considerados. Para amostras transversais de aços X80 a energia envolvida deve ser de 68 J e, para amostras longitudinais, de 101 J. Se, mesmo com esses valores, o teste não for aplicável, o fabricante deve calcular novos valores que revertam essa situação. (15)

- * Para aços X80 apenas, a área cisalhada de cada amostra deve ser considerada ou 40% para cada aquecimento presente no teste Charpy e 70% para uma média de todos os aquecimentos, ou 40% para cada aquecimento presente no teste Charpy e 60% para uma média de todos os aquecimentos envolvidos em teste melhor descrito na norma conhecido como “drop-weight tear”. (15)

- resultados de testes suplementares em relação aos testes de tenacidade à fratura: se necessário, o fabricante tem a opção de realizar testes suplementares contidos na norma que complementam o teste anteriormente descrito. (15)

- resultados de exames metalográficos: para tubos de aço PSL 1 com grau maior que X42 soldados por meio de eletricidade, tubos de aços PSL 2 de todos os graus também soldados dessa forma e tubos de aços de todos os graus soldados a laser exige-se o exame metalográfico da região próxima da solda a fim de descobrir se a área do tubo aquecida pelo processo sofreu alguma alteração relevante. O exame deve ser realizado no mínimo uma vez a cada mudança de operação (ou a cada 12 horas no máximo), a cada mudança de tubo envolvido no processo ou ainda

a cada mudança significativa de tratamento térmico fornecido aos tubos. Tubos normalizados são considerados exceções ao que foi comentado. (15)

2.3 PROCESSO PRODUTIVO DE TUBOS API 5L

A produção de tubos API 5L pode ser realizada por meio do processo U-O-E. Nesse processo, chapas de aço sofrem usinagem seguida de pequena prensagem das arestas; são então submetidas à prensagem na parte central da chapa, por meio de prensa hidráulica, em forma de U e, na seqüência, submetidas à prensagem na região superior por meio de prensa hidráulica na forma da letra U invertida. Desse modo, a chapa adquire, em um primeiro momento, o formato da letra U seguido do formato da letra O.



Figura 3 - Conformação da chapa - aquisição do formato da letra U (19)

Já com esse aspecto, a chapa é submetida ao processo de soldagem conhecido por SAW (*Submerged Arc Welding* ou, em português, Soldagem por Arco Submerso), que consiste da união de duas peças por meio da geração de um arco elétrico entre uma haste metálica conhecida como eletrodo e o metal base. Nesse processo, o eletrodo sofre fusão e preenche o espaço existente entre as duas arestas do metal base; conforme se observa no esquema mostrado na Figura 4, sua disposição em bobinas de 30 a 500 kg associada a equipamentos que o retiram dela e promovem sua inserção em meio às regiões do tubo a serem unidas permitem que ele seja alimentado de forma contínua e automática durante o processo. (20)

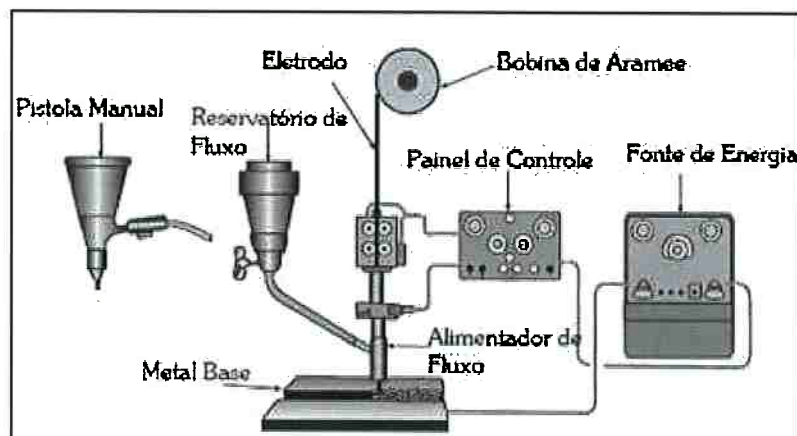


Figura 4 - Equipamentos utilizados no processo SAW (20)

Para evitar danos ao eletrodo e ao metal base e delimitar as posições do material a serem unidas, insere-se entre eles material granulado chamado de fluxo que, por sofrer fusão durante o processo, não permite a visualização direta do arco elétrico formado. Além dessas funções, o fluxo também apresenta outras finalidades como proteger a região soldada de contaminações e isolá-la termicamente aumentando a eficiência com que a soldagem é executada. (20)

Após a soldagem, o tubo passa por um processo de expansão e por ensaios que atestam sua qualidade. A seguir, um esquema presente na Figura 5 resume a trajetória percorrida pelo tubo desde o início até o término do processo produtivo.

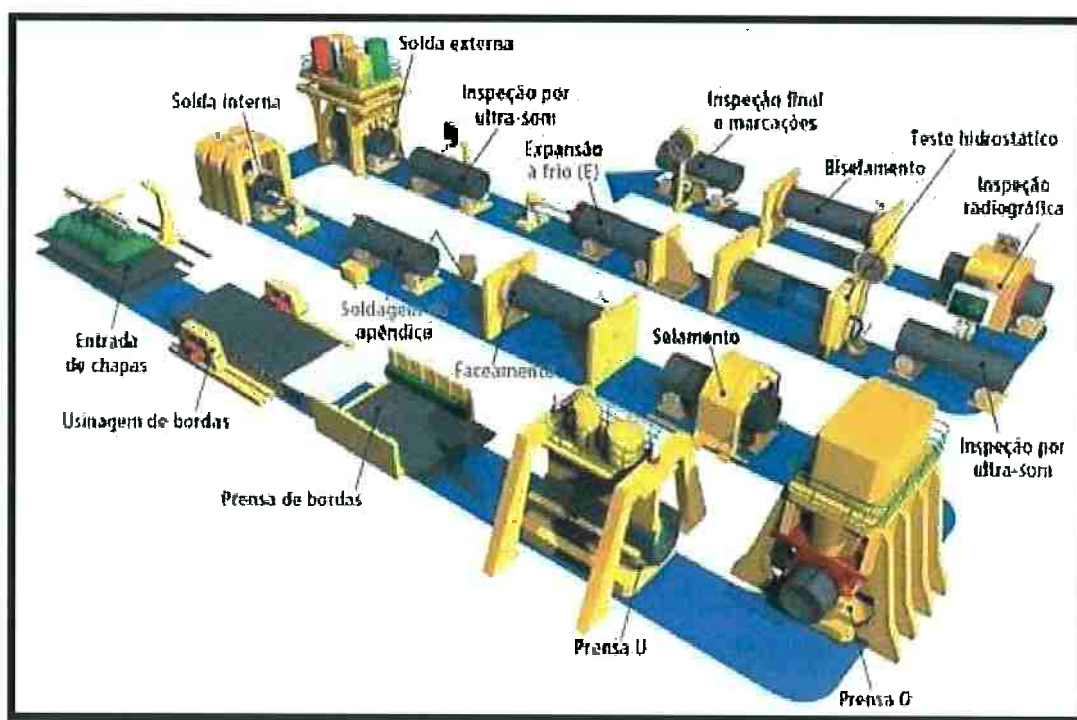


Figura 5 - Esquema representativo do processo U-O-E de produção do tubo com costura (21)

2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O hidrogênio (H) é um elemento químico presente com muita frequência nos diversos ambientes de trabalho dos quais o aço é constituinte. Em geral, átomos de H presentes nesses ambientes na forma atômica se combinam e formam bolhas de gás hidrogênio (H_2) na superfície do aço não ocasionando prejuízo.

Entretanto, em situações em que há coexistência de átomos de H com elementos químicos como, por exemplo, Sn, As, P e S (22), o processo de formação de gás H_2 sofre retardo de velocidade, possibilitando a entrada de átomos de H da superfície para o interior do aço por difusão. Já no interior do aço, átomos de H se combinam formando moléculas de H_2 em regiões tensionadas como sítios de defeitos cristalinos e de inclusões não metálicas.

Dependendo do material, a formação dessas moléculas pode ocorrer de forma espontânea ou mediante aplicação de tensão sobre ele; no primeiro caso, existe a possibilidade do material ser afetado por um fenômeno conhecido por HIC (*Hydrogen Induced Cracking*); a formação espontânea de moléculas associadas à aglomeração das mesmas em áreas onde o material apresenta descontinuidades proporciona a propagação de pequenas fissuras nessas áreas, promovendo em certas ocasiões o rompimento do material. (22)

No segundo caso, ao serem submetidas à tensão, partículas constituintes do material se movimentam deslocando consigo moléculas ou até mesmo pequenos grupos de moléculas de H_2 ; mediante esse arraste, bolhas de gás H_2 se formam diminuindo a ductilidade do material que está sendo deformado e gerando rompimento inesperado. Vale salientar que a Fragilização por Hidrogênio é um fenômeno que acomete variados materiais e não o aço apenas. (22)

Além disso, apesar desse fenômeno se manifestar em diversos materiais, sua ocorrência não é idêntica em todos eles; entre os materiais metálicos por exemplo, os materiais mais suscetíveis ao fenômeno são aços de alta resistência, ligas de titânio e ligas de alumínio.

Quando comentada de forma resumida, a Fragilização por Hidrogênio parece ser um processo fácil explicação; entretanto, ainda hoje, não há entre as muitas teorias existentes um mecanismo definido que o faça. Um dos aspectos que

dificulta, por meio de estudos, tal definição se relaciona à dificuldade existente na detecção da fragilização antes que os seus efeitos se manifestem. Dentre as teorias mencionadas, destacam-se duas:

- *Hydrogen Enhanced Decohesion*: mencionada pela primeira vez no ano de 1941 por Zapffe e Sims, essa teoria sustenta a tese de que, ao se depositar em áreas tensionadas, H promove diminuição da força de coesão entre as partículas dessas regiões. Como estão submetidas a um campo de tensões, essa diminuição acarreta na nucleação e propagação de trincas em seus arredores. (23)

- *Hydrogen Enhanced Local Plasticity (HELP)*: mais recente que a teoria anterior, afirma que H atenua campos de tensão em que se deposita, facilitando a movimentação de discordâncias estabelecidas nas suas proximidades. A movimentação mais facilitada das discordâncias promove a nucleação de microporos e trincas que, em dadas condições, geram rompimento do material. (23)

2.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO

Ácidos são compostos largamente utilizados pelas indústrias no fabrico de seus produtos; por essa razão, o consumo de ácido sulfúrico, assim como a produção de aço e de energia elétrica, é considerado referência no que concerne a indicação do desenvolvimento econômico de um país. (24) Ainda abordando a indústria, embora nos últimos anos uma infinidade de novos materiais tenha surgido, pode-se inferir que o aço ainda é o principal constituinte dos equipamentos nela empregados; assim, nas indústrias fabricantes de plástico, por exemplo, reatores e tanques de armazenamento são formados por aço doce, já que estes são mais baratos que aços trabalhados e mais moles que o ferro fundido.

Do exposto, tem-se que ácidos e aços coexistem em diversos processos produtivos e, desse modo, tem-se eventualmente a definição de um contato entre ambos; tomando por base o exemplo utilizado antes, nas indústrias fabricantes de plástico, tem-se o ácido acético como insumo do processo produtivo, ou seja, o contato entre aço doce e ácido acético deve ser considerado neste caso. (25)

Do contato ácido/aço, tem-se como provável consequência a degradação deste devido ao estabelecimento de processos corrosivos; a fim de evitá-los, nos últimos anos, diversos estudos têm sido realizados com enfoque nesta temática.

Assim, segundo Singh e Mukherjee (25) por exemplo, aços doces apresentam máxima taxa de corrosão quando expostos a soluções que apresentam concentração de 25% de ácido acético; concentrações superiores resultam em decréscimo da taxa de corrosão devido à deposição de produtos do processo corrosivo sobre a superfície do metal. Tal constatação é válida para temperaturas de 25, 35 e 45°C.

Conforme se pode depreender do exposto, o conhecimento a cerca do processo de corrosão desencadeado por ácidos sobre materiais metálicos se limita a apenas a determinados sistemas metal/ácido, ou seja, estudos envolvendo outras combinações são necessários para um conhecimento mais completo dos efeitos e dos mecanismos a eles associados.

Dentre as possíveis ferramentas possíveis de se empregar para esse fim, mencionam-se métodos como o de Tafel, o de polarização linear e o de perda de massa, também conhecido como método de imersão. Em particular, o método de polarização linear se destaca por sua rapidez e precisão na geração de informações; da sua execução resulta um parâmetro que agrega diversas informações a cerca do sistema analisado e que é conhecido como resistência de polarização. Maiores detalhes a cerca do seu significado e da sua importância estão apresentados na sequência.

2.6 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Resistência de polarização (R_p) é um parâmetro obtido pelo método eletroquímico da polarização linear, que permite estimar a resistência à corrosão de um material num determinado eletrólito; mediante o conhecimento de valores conhecidos como declives de Tafel, é possível calcular a taxa de corrosão a partir da R_p . Empiricamente, o método se resume à aplicação, a partir do potencial de corrosão, de sobretensão catódica inicial de -20mV, com velocidade de varredura de 1mV/s no sentido anódico, até ser atingida a sobretensão anódica de +20mV.

A velocidade de varredura, dada em mV/s, determina a duração de cada ensaio e a rapidez com que as sobretensões são aplicadas; seu valor não pode ser muito elevado já que pode gerar imprecisões nos resultados. A interpretação dos

resultados, feita atualmente por meio de *softwares*, se baseia na seguinte expressão, conhecida como equação de Wagner e Traud: (27)

$$\frac{i}{i_{corr}} = \exp\left[\frac{2,303(E - E_{corr})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{-2,303(E - E_{corr})}{b_c}\right]$$

em que i é a densidade de corrente medida, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, E é o potencial de eletrodo aplicado, E_{corr} é o potencial de corrosão, e b_a e b_c são, respectivamente, as inclinações anódica e catódica de Tafel. Vale salientar que o *software* também é responsável por controlar o ensaio.

Embora pareça recente, o método de polarização linear é empregado há cerca de 50 anos devido principalmente à rapidez com que suas medições são executadas. (28)

O equipamento responsável pela execução do ensaio, através da aplicação controlada de potencial sobre o material e medição da corrente resultante, registro de resultados e transferência deles para o computador ao qual ele se associa, é o potenciostato. A medição mencionada é feita por meio de três eletrodos: o eletrodo de trabalho - que nada mais é que uma amostra do material de interesse, o eletrodo denominado contra-eletrodo, composto por material inerte como grafita ou platina e um eletrodo de referência. A Figura 6 apresenta uma visão simplificada do potenciostato e dos eletrodos a ele acoplados.

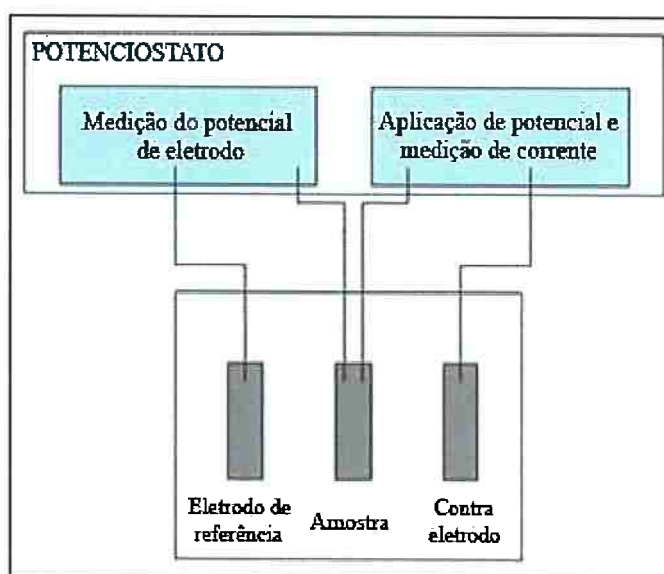


Figura 6 - Esquema geral da associação entre um potenciostato e seus eletrodos

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão de um tubo classificado pela norma API 5L como de grau X80 por meio do método eletroquímico da polarização linear. A partir do emprego deste método, determinou-se a Resistência de Polarização para o metal base e a região do cordão de solda do tubo X80 em meio de ácido acético, 0,5% em massa em condição naturalmente aerada, desaerada e desaerada com injeção de H_2S para longos tempos de imersão (até 8 horas).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O material disponível para a pesquisa é uma amostra de um tubo com costura de aço ARBL classificado pela norma API 5L como grau X80. As composições químicas do metal base (MB) e da solda estão apresentadas na Tabela 5. O processo de soldagem utilizado na fabricação do tubo foi o SAW longitudinais.

Tabela 5 - Composição química do MB e do cordão de solda do tubo de aço API 5L X80 disponível para estudo.

MB												
C	S	P	Mn	Si	Ni	Cu	Cr	Mo	Ti+V+Nb	Al	B	N
0,07	0,001	0,012	1,79	0,33	0,002	0,013	0,164	0,13	0,057	0,035	0,0002	0,001
Solda												
C	S	P	Mn	Si	Ni	Cu	Cr	Mo	Al	Sn	N	
0,09	0,003	0,007	1,01	0,11	0,03	0,03	0,03	0,51	0,001	0,003	0,004	

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA

A amostra de tubo foi recebida como doação e media cerca de 40 cm de comprimento, 51,1 cm de diâmetro e 21 mm de espessura (Figura 7). A fim de facilitar o armazenamento no laboratório, procedeu-se uma série de cortes sobre ela; assim, primeiramente, a amostra foi separada em duas partes por meio de dois

cortes na longitudinal. Em seguida, ambas foram subdivididas ainda na longitudinal. Para extração dos corpos-de-prova fez-se, no pedaço longitudinal resultante da subdivisão que continha o cordão de solda, dois cortes na transversal na Oficina Mecânica do Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT) obtendo-se uma tira metálica com largura próxima de 1,5 cm. A seqüência de ações descritas está presente nas Figuras 7 a 9.



Figura 7 - Amostra de tubo X80 recebida em doação: cortes longitudinais



Figura 8 - Amostra selecionada para esta pesquisa

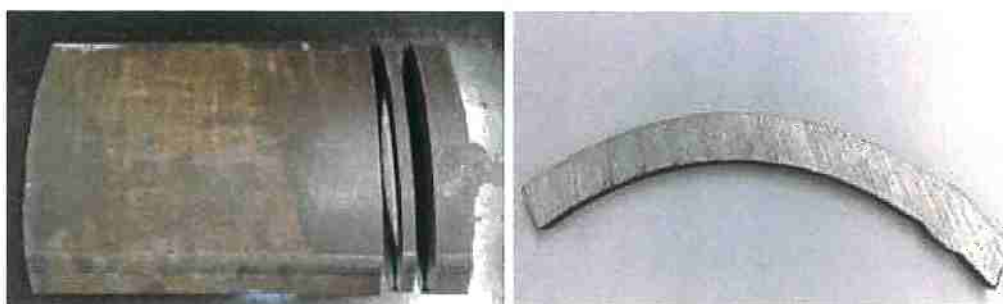


Figura 9 - Pedaço longitudinal contendo cordão de solda e resultado do corte transversal

A partir da tira metálica, fez-se a extração de amostras contendo a área da secção transversal do tubo; para todas elas, tal área não ultrapassou 1cm^2 . O processo de extração destas amostras foi realizado no Laboratório Hubertus Colpaert do PMT por meio de disco de corte e, ao todo, foram obtidas 3 amostras do MB e 3 amostras contendo a região do cordão de solda (RCS).

Após corte e embutimento em molde de baquelite, parte das 6 amostras foi destinada a exames em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com o objetivo de caracterizar a microestrutura das regiões estudadas; para isto, além dos procedimentos antes mencionados, submeteu-se as mesmas a lixamento através de lixas de granulometria 180, 220, 320, 400 e 600 e a polimento mecânico com pastas de diamante contendo partículas de $6\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$ e $1\text{ }\mu\text{m}$ por meio de politriz. Já polidas, tais amostras foram expostas a ataque químico por aproximadamente 30 segundos; como reagente do ataque, utilizou-se Nital 2%. As amostras restantes foram somente lixadas (lixas 180, 220, 320, 400 e 600), uma vez que foram destinadas aos ensaios de polarização linear e análise, em microscópio óptico (MO) e MEV, da morfologia de corrosão produzida por imersão nos diversos tipos de solução empregados.

4.2.2 EXAMES METALOGRAFÍCOS

4.2.2.1 MICROGRAFIA

As amostras utilizadas nos exames micrográficos foram primeiramente embutidas; em seguida foram submetidas a lixamento e polimento mecânico conforme descrito anteriormente. Após o polimento mecânico, fez-se ataque químico nas mesmas para revelação da microestrutura; empregou-se como solução para execução do ataque Nital 2% (solução constituída por 2% de HNO_3 e 98% de etanol absoluto). As imagens das superfícies atacadas foram obtidas por uso de MEV.

4.2.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR: DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios de polarização linear para determinação da R_p foram executados no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE/PMT). A escolha desta metodologia a fim de avaliar a resistência à corrosão do material nas condições acima listadas resulta de constatações feitas em trabalho anterior (29); nele,

Migliaccio analisou por meio de três metodologias (método de Tafel, método da polarização linear e método de perda de massa) a resistência à corrosão de aço microligado exposto a condições idênticas às presentes neste estudo. Como conclusão, verificou-se que o método de Tafel não apresenta sensibilidade adequada para atestar a diferença entre os diferentes meios no que concerne a degradação do material, uma vez que as curvas obtidas apresentaram comportamento muito próximo e trechos de Tafel não lineares.

Considerando então os dois métodos restantes, optou-se pelo emprego da polarização linear uma vez que ele demanda menos amostras para sua aplicação e gera resultados com maior rapidez. Para a realização dos ensaios, utilizou-se um potenciostato da marca EG&G, modelo PAR273A, um computador associado a ele e uma célula eletroquímica tipo balão volumétrico com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e fio de platina como contra-eletrodo. Os ensaios foram controlados pelo programa SoftCorr III, do mesmo fabricante do potenciostato; por meio dele também fez-se a aquisição dos dados obtidos. Como eletrólito foi utilizada uma solução de ácido acético (CH_3COOH) 0,5% em massa em condições de aeração natural, desaerada e desaerada contendo gás sulfídrico (H_2S); a seguir, uma descrição mais detalhada dos tipos de solução empregados:

- 1) Solução de ácido acético 0,5% naturalmente aerada : a solução não foi submetida a nenhum tipo de tratamento especial – foi simplesmente preparada e inserida na célula eletroquímica que, durante o ensaio de polarização linear, foi mantida aberta possibilitando o contato entre solução e o ar circundante.
- 2) Solução de ácido acético 0,5% desaerada: a solução foi inserida na célula eletroquímica e esta foi devidamente isolada da atmosfera exterior, utilizando-se filme plástico para a vedação; em seguida, injetou-se gás nitrogênio puro (proveniente de um reservatório de nitrogênio líquido, disponível no PMT) com vazão de aproximadamente 1200 mL/min, por cerca de 1 hora. Depois, introduziu-se o corpo-de-prova no interior da célula, fez-se novamente a vedação e realizou-se nova injeção de gás nitrogênio por mais 30 minutos aproximadamente; a vazão utilizada no preparo dessa solução e os tempos de injeção de gás nitrogênio foram calculados com base na norma NACE TM0177 (30). Após as duas injeções,

manteve-se a célula vedada e foram executadas as polarizações lineares em função do tempo de imersão.

3) Solução de ácido acético 0,5% desaerada seguida de injeção de H_2S : a desaeração foi realizada conforme os mesmos passos descritos no item 2. Após as 2 injeções de gás nitrogênio, executou-se uma terceira injeção que utilizou, ao invés de gás nitrogênio, o gás H_2S . Para o volume de solução de ácido acético necessário para preencher a célula eletroquímica – cerca de 850 mL - injetou-se H_2S por cerca de 20 minutos a uma vazão de 100 mL/min; para obtenção dessa taxa utilizou-se também a norma NACE TM0177 (30). Ao término da injeção de H_2S , foram realizadas as polarizações lineares em função do tempo.

O ensaio de polarização linear consistiu da aplicação, sobre amostras de MB e RCS devidamente lixadas, de sobretensão catódica inicial de 20 mV, com prosseguimento no sentido anódico e velocidade de varredura de 1 mV/s, até ser atingida a sobretensão anódica de 20 mV, ou seja, cada polarização linear teve a duração de 40 segundos.

Um dos objetivos do trabalho foi investigar a dependência do tempo de imersão sobre a velocidade de corrosão. Por isso, os ensaios foram realizados por tempos de até 8h de imersão, segmentado em pontos colhidos nos tempos de 5 min, 10 min, 20 min, 40min, 80 min, 160 min, 320 min e 480 min do início do ensaio.

4.2.4 EXAME DA SUPERFÍCIE DE AMOSTRA APÓS IMERSÃO NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE AERAÇÃO

Para esse procedimento, as amostras foram lixadas e submetidas à imersão em solução de ácido acético naturalmente aerada, desaerada e desaerada com injeção de H_2S por tempo que variou de 5 a 8 horas; durante a imersão não realizou-se ensaio de polarização linear. Após a imersão, as amostras foram limpas em água corrente, álcool, secas com jateamento de ar e submetidas a exame em MO e MEV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXAMES METALOGRAFICOS

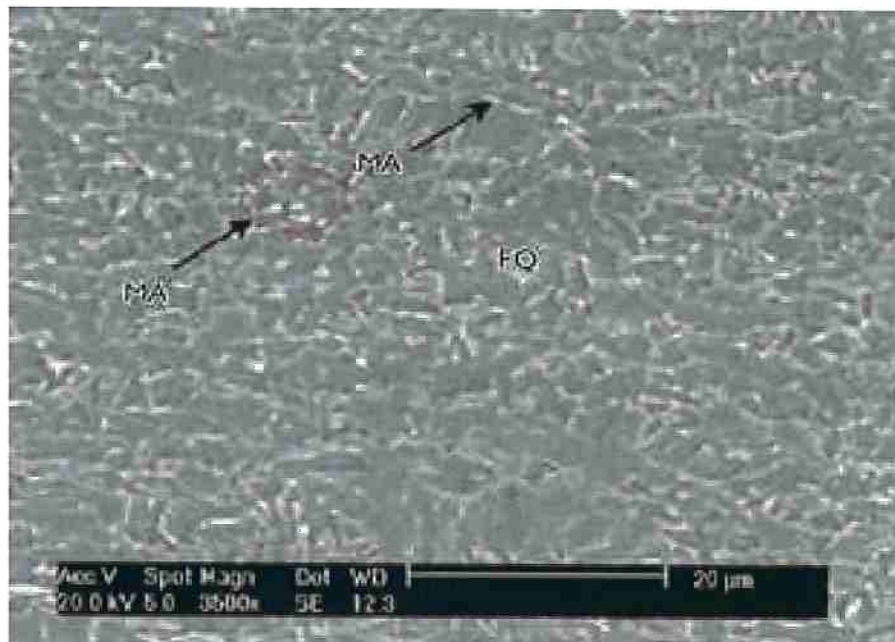
Para a caracterização microestrutural empregou-se, além das imagens obtidas por MO e MEV, nomenclaturas apresentadas em estudo desenvolvido por

Krauss e Thompson (31). A partir dela, verificou-se na superfície da região do MB microestrutura formada por uma matriz de ferrita quase poligonal (FQ) e microconstituente martensita/austenita (MA) ambos dispostos na forma de grãos refinados.

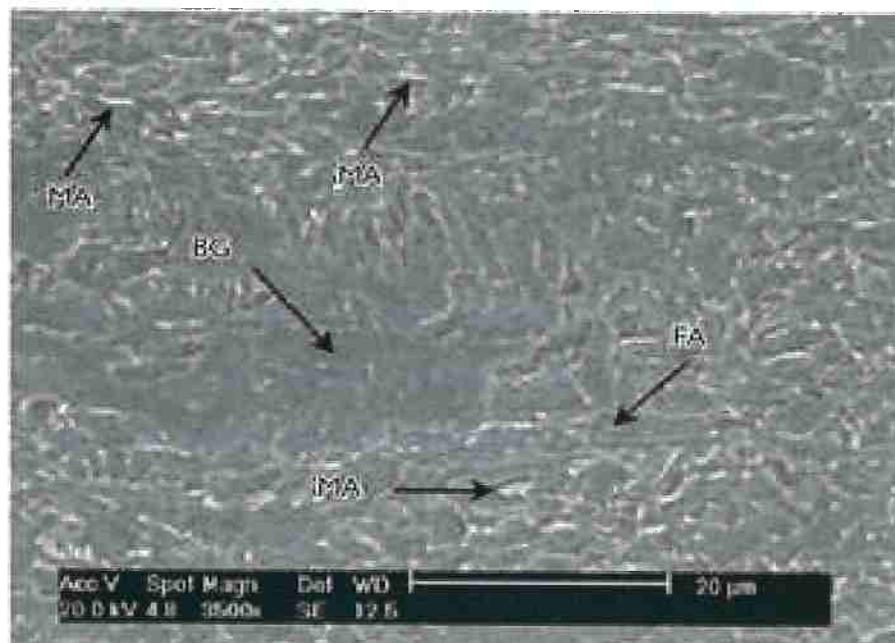
Na área central do MB, tem-se a presença de FQ e microconstituente MA com granulometria mais grosseira em relação à superfície; eles são acompanhados por bainita granular (BG) e, em menor quantidade, ferrita acicular (FA). Vale salientar que os grãos de MA presentes nesta região estão alojados nos contornos de grão da ferrita, característica típica de aços resultantes de processos de laminação controlada acompanhados por resfriamento acelerado.

A partir das imagens obtidas, também é possível constatar que a RCS é resultante da combinação da solda propriamente dita e da zona afetada pelo calor (ZAC). Na solda, tem-se ferrita poligonal (FP), agregados eutetóides (AE) e microconstituente MA formando a microestrutura; nela, o microconstituente MA está alojado tanto entre os grãos de ferrita (F) quanto no interior deles e se apresenta em tamanho superior aos apresentados nas outras regiões.

A ZAC apresenta microestrutura similar à da solda; a única diferença se refere ao formato dos grãos que, no caso da ZAC, são alongados em virtude do gradiente de resfriamento ao qual a região é submetida. As microestruturas mencionadas em toda esta discussão podem ser visualizadas nas imagens apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

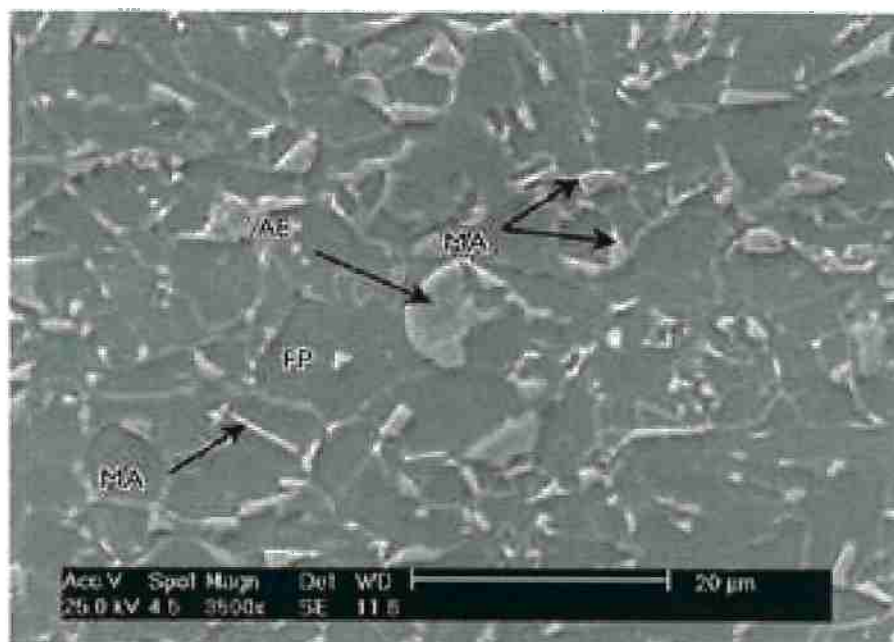


Superfície do Metal Base

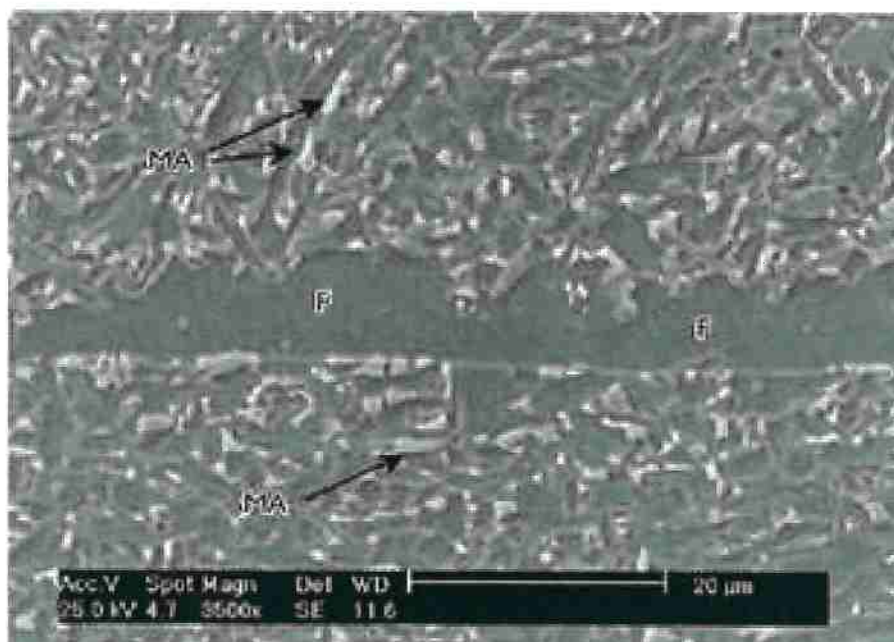


Região central do Metal Base

Continua



RCS (solda propriamente dita)



RCS (Zona Afetada pelo Calor)

Figura 10 – Resultados dos exames micrográficos do metal base (MB) e da região do cordão de solda (RCS)

5.2 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Os resultados a seguir foram obtidos, conforme descrito anteriormente, através da realização de ensaios da polarização linear do MB e da RCS em solução de ácido acético 0,5%, em condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada com injeção de H_2S . Os ensaios tiveram duração total de 8 horas, sendo que as medidas da R_p foram executadas nos seguintes tempos de imersão: 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 80 min, 160 min, 320 min e 480 min. Os tempos de imersão foram contabilizados a partir do momento que a amostra foi acoplada ao potenciostato.

Para a amostra de MB observa-se por meio dos Gráficos 1 a 3 que, para os ensaios realizados nas condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada contendo H_2S , não houve mudança significativa do valor da R_p com o tempo, ou seja, o MB apresenta resistência à corrosão praticamente constante ao longo de todo ensaio. Além disso, nota-se que para o eletrólito naturalmente aerado e desaerado (Gráficos 1 e 2) dois dos três ensaios realizados para cada condição apresentaram valores muito próximos ao passo que o terceiro apresenta-se com R_p mais elevada. Esta discrepância pode ser justificada pela diferença na quantidade de oxigênio dissolvido em solução em cada ensaio. Outra hipótese se relaciona à existência de alguma heterogeneidade microestrutural ou de composição química ao longo da espessura da chapa de aço do tubo estudado, a qual pode ter influenciado na resistência à corrosão.

Nos ensaios realizados para a condição desaerada com injeção de H_2S , os resultados dos três ensaios foram muito próximos. Neste caso, provavelmente não ocorreram grandes diferenças no teor de oxigênio dissolvido; uma maneira de se observar se o eletrólito está desaerado satisfatoriamente é a manutenção da solução incolor durante o ensaio. Na presença de H_2S , traços de oxigênio dissolvido já são suficientes para turvar o eletrólito (solução esbranquiçada) devido à reação de H_2S com O_2 ($O_2 + H_2S = S + H_2O$).

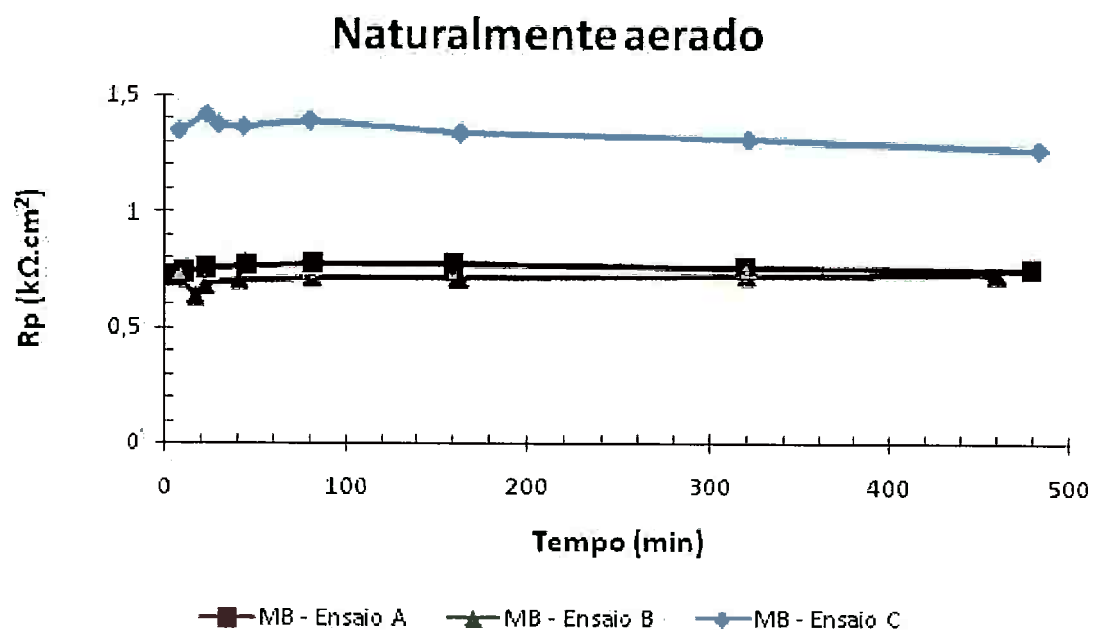


Gráfico 1 - Ensaio realizado com solução de ácido acético naturalmente aerada e amostras de MB

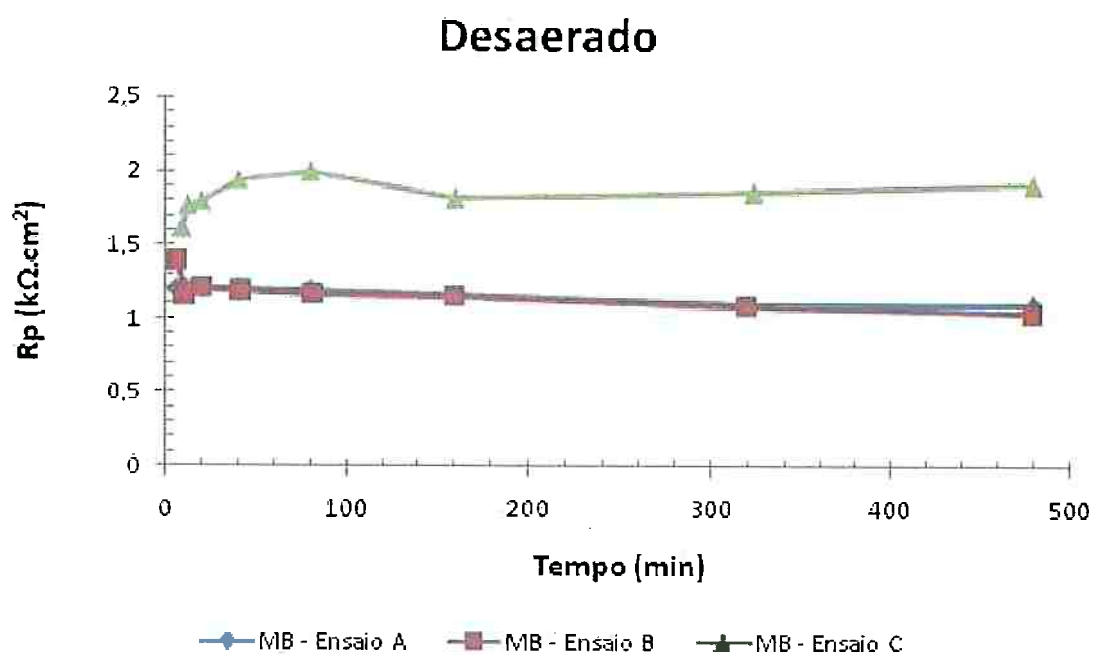


Gráfico 2 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada e amostras de MB

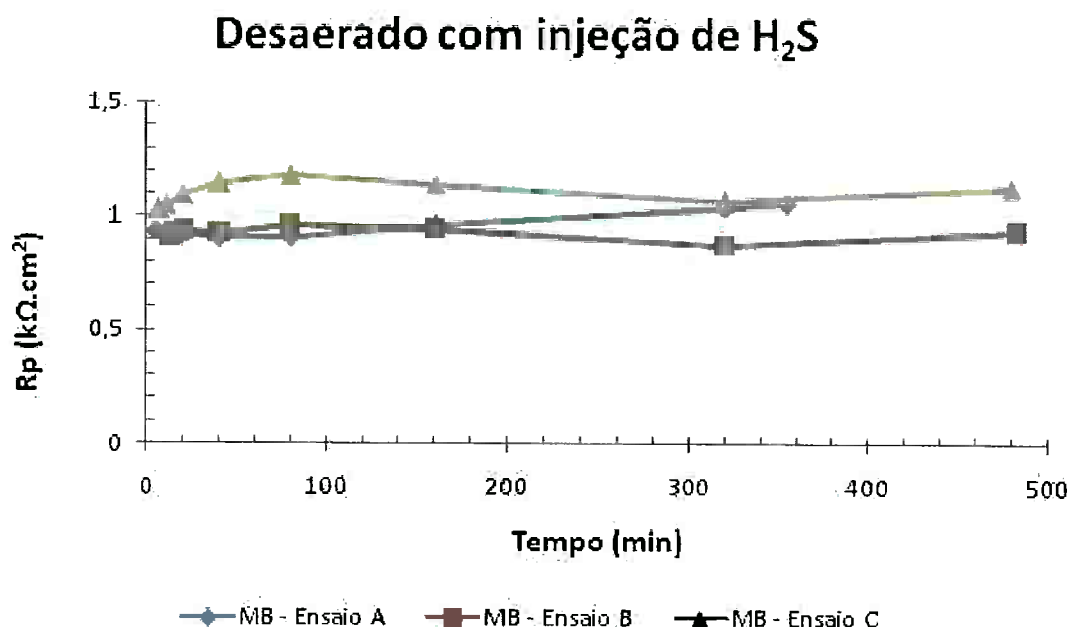


Gráfico 3 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada com injeção de H_2S e amostras de MB

Através dos Gráficos 4, 5 e 6, para a RCS, nota-se comportamento análogo ao visto para o MB: para as condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada contendo H_2S vê-se que o valor da R_p se mantém quase constante durante o transcorrer do ensaio já que as oscilações observadas são desprezíveis. Diferentemente do MB, em todos os casos, a RCS apresentou resultados de R_p muito próximos nos três ensaios realizados para cada condição. Considerando-se as hipóteses anteriores, pode-se inicialmente pensar que aqui não ocorreram variações do teor de oxigênio dissolvido nos eletrólitos e/ou a microestrutura e composição química do cordão de solda contribuem para a uniformização da resistência à corrosão nas repetições do ensaio.

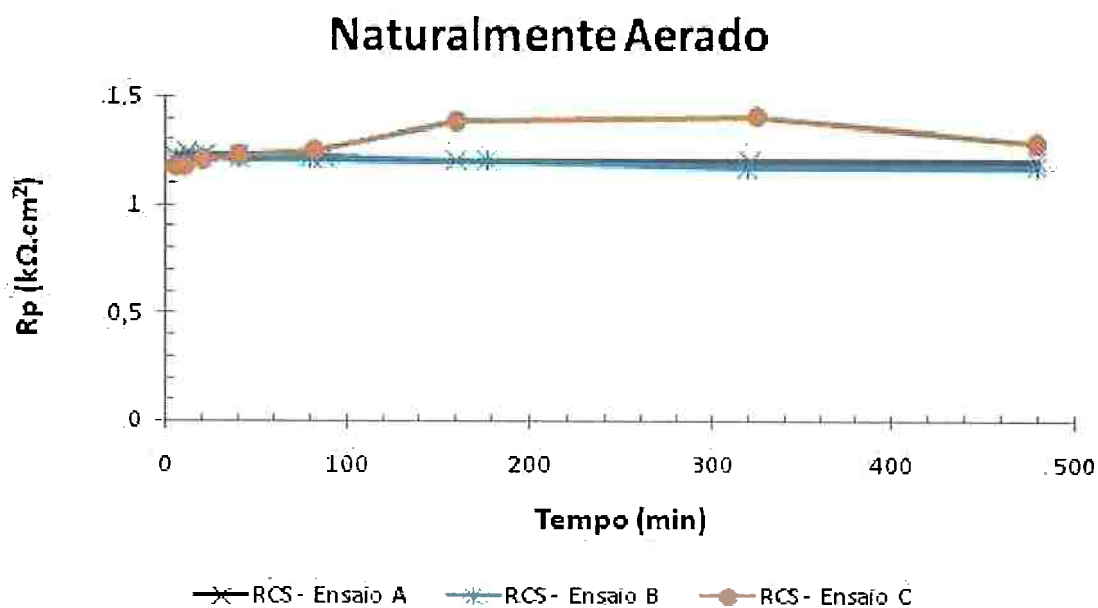


Gráfico 4 - Ensaio realizado com solução de ácido acético naturalmente aerada e amostras da RCS

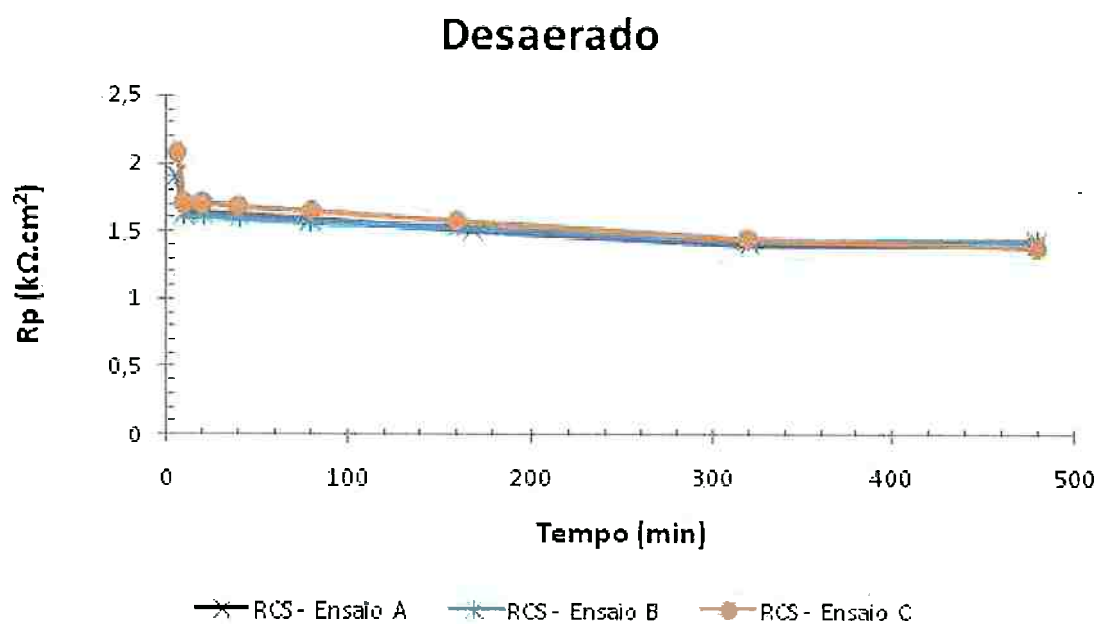


Gráfico 5 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada e amostras de solda

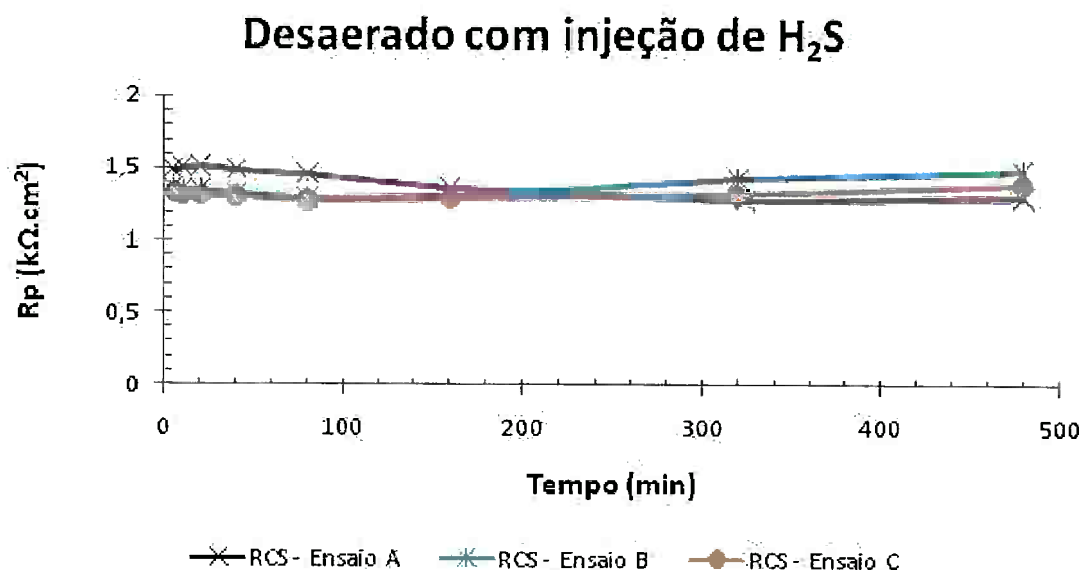


Gráfico 6 - Ensaio realizado com solução de ácido acético desaerada com injeção de H₂S e amostras de solda

A fim de facilitar a visualização dos resultados expostos nos gráficos acima, aglutinou-se as três curvas presentes em cada um deles em uma única curva média e plotou-se as 6 curvas resultantes no Gráfico 7.

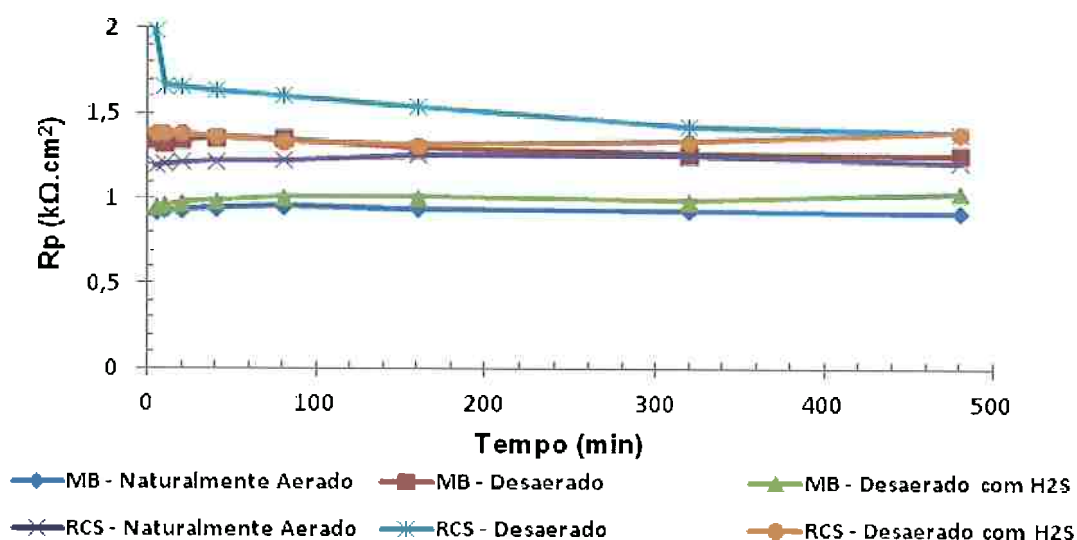


Gráfico 7 – Curvas médias obtidas a partir das expostas nos Gráficos de 1 a 6

Tendo em vista que a R_p em função do tempo de imersão até 8h praticamente não apresentou variação no seu valor, optou-se por determinar o valor

médio e o desvio-padrão da R_p , considerando-se todos os pontos obtidos em função do tempo nas três réplicas de cada sistema metal/eletrólito. Desse modo, cada um dos Gráficos 1 a 6 originou um valor médio de R_p e seu desvio-padrão, os quais estão todos reunidos no Gráfico 8.

Ao se analisar tal gráfico, pode-se inferir que para cada uma das diferentes condições utilizadas no estudo, o MB apresenta diferentes capacidades de resistir à corrosão; assim, quando imerso em solução naturalmente aerada, ele se apresenta mais suscetível à corrosão que ao ser imerso em soluções desaeradas, o que é demonstrado pelo valor mais baixo da R_p obtido para aquela condição. Dentre as diversas explicações para esse comportamento, destaca-se a presença de O_2 na solução naturalmente aerada e ausente nas outras – o papel do O_2 dissolvido nas reações catódicas acentua o caráter corrosivo da solução tornando-a mais agressiva ao material.

Entre as soluções desaeradas, a solução contendo H_2S dissolvido apresentou caráter mais corrosivo que a solução desaerada simplesmente, o que indica que a presença de H_2S incrementa o poder de degradação da solução. Tais constatações resultam, conforme comentou-se antes, do que se verifica no Gráfico 8 - nele, tem-se que o MB apresenta valor médio de R_p mais baixo para solução naturalmente aerada, intermediário para solução desaerada contendo H_2S e mais elevado para solução desaerada.

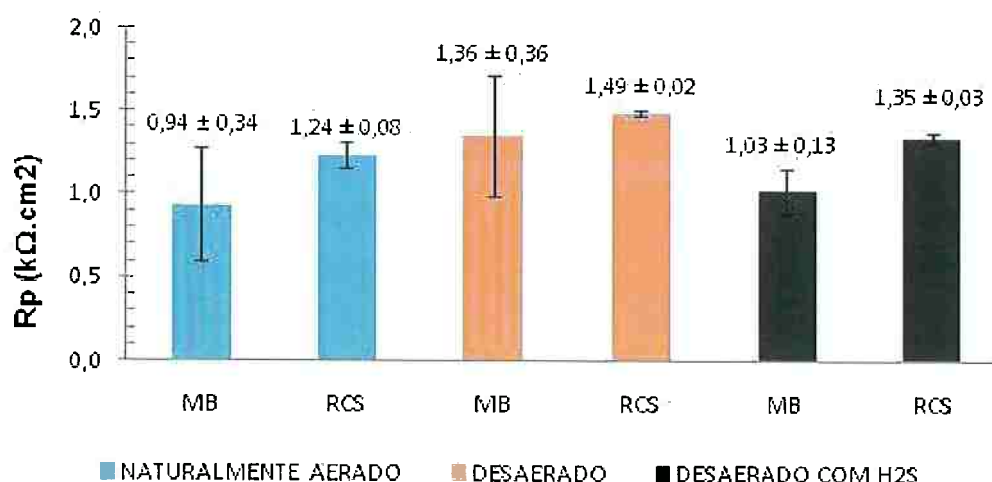


Gráfico 8 - Valores médios de R_p para amostras de MB e RCS considerando-se todas as condições estudadas

Por meio da representação gráfica também é possível constatar que, para amostras extraídas da RCS, o mesmo comportamento se manifesta, ou seja, a RCS é mais resistente à corrosão na condição desaerada e menos na condição naturalmente aerada.

Teoricamente é esperada a maior agressividade da solução naturalmente aerada. Isso se deve à posição relativa das curvas de polarização das reações de eletrodo simples, do Fe, do O_2 e do H_2 . Uma vez que a reação de oxigênio apresenta densidade de corrente limite, a velocidade de corrosão do ferro é determinada por essa densidade de corrente, quando a solução contém relativo alto teor de oxigênio dissolvido; este é o caso da solução aerada, ou seja, a R_p nesse caso é determinada pela densidade de corrente limite da reação catódica do oxigênio.

Em meios desaerados, a densidade de corrente limite do oxigênio se torna ínfima, desprezível, comparativamente às densidades de corrente da reação catódica de hidrogênio. Nesses casos, o controle da velocidade de corrosão passa a depender da posição da curva catódica do hidrogênio, a qual é determinada pelo pH da solução. Portanto, quando a solução é desaerada, a R_p é determinada pelo cruzamento da curva anódica do ferro com a catódica do hidrogênio.

Por fim, para o caso onde a solução está desaerada e tem a injeção de H_2S , a agressividade da solução aumenta (levemente), pois o sulfeto de hidrogênio, diminui o pH da solução de ácido acético desaerado (tal resultado pode ser observado no Gráfico 8). Essa discussão também está apresentada no trabalho de Hincapié-Ladino (17), onde o autor estudou diferentes tubos API 5L X65 em soluções de ácido acético, contendo cloreto de sódio, com injeção de H_2S .

Quando se consideram ensaios realizados com o mesmo tipo de solução para as duas regiões analisadas, nota-se que a RCS apresenta maior R_p e, por conseguinte, maior resistência à corrosão que o MB. A maior resistência à corrosão apresentada pela RCS provavelmente está relacionada, conforme se pode observar na Tabela 5, ao maior teor dos elementos químicos Mo, Ni e Cu presente na mesma (32); pode-se depreender do comportamento acima listado que estes elementos estão sendo mais eficazes que elementos como Cr, Ti, Nb e V presentes no MB no que concerne o incremento da resistência à corrosão. Considerando a imersão em meio desaerado contendo H_2S , o menor teor de P presente na RCS é outro

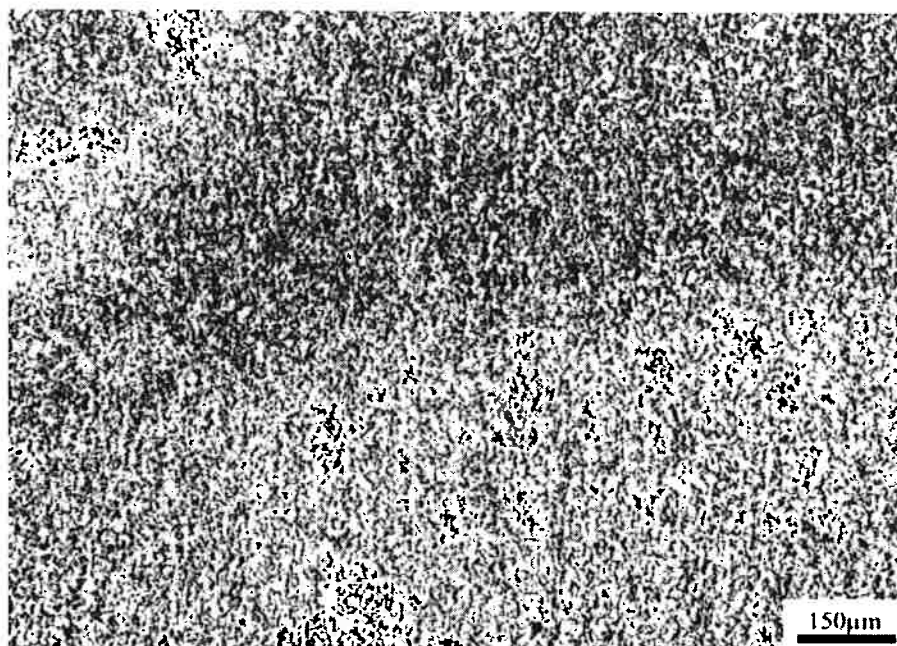
contribuinte para seu melhor desempenho, uma vez que estudos tem mencionado este elemento como prejudicial ao metal em termos de resistência à corrosão em meios contendo ácido sulfúrico. (33)

5.3 MORFOLOGIA DE CORROSÃO

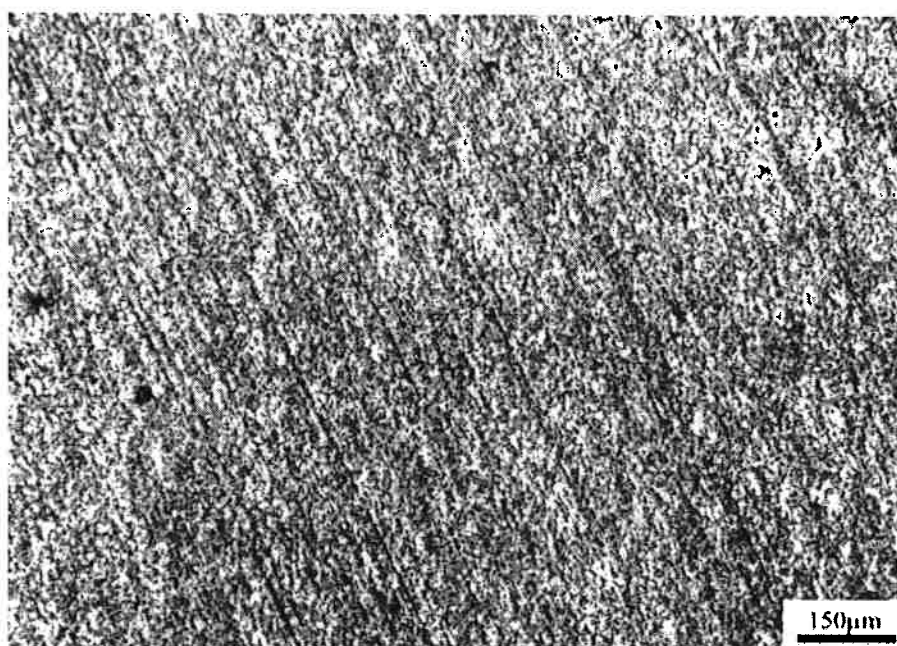
Para observar a diferença em termos de morfologia de corrosão que as diferentes condições do eletrólito geram, examinou-se com auxílio de MO e MEV a superfície do MB e RCS após intervalos de tempo de imersão que variaram de 5 a 8 horas.

As imagens produzidas por microscopia óptica estão contidas na Figura 11. A partir delas verifica-se que as amostras foram corroídas uniformemente durante a imersão sendo que o ataque foi mais severo para a condição naturalmente aerada; isso é demonstrado pela menor presença de riscos de lixa 600 na superfície das amostras imersas em solução nessa condição quando se compara com o aspecto das superfícies das amostras para as outras duas condições. A solução naturalmente aerada apresenta maior teor de oxigênio que as demais – daí sua maior capacidade de corroer as amostras.

A análise da morfologia de corrosão por meio de MO permite também afirmar que, na RCS, a solda propriamente dita é menos susceptível à corrosão que a ZAC; assim, na Figura 12, observa-se após 8 horas de imersão em solução desaerada que os riscos de lixa 600 ainda são visíveis na região da solda propriamente dita ao passo que na ZAC houve dissolução dos riscos e exposição dos contornos de grão.

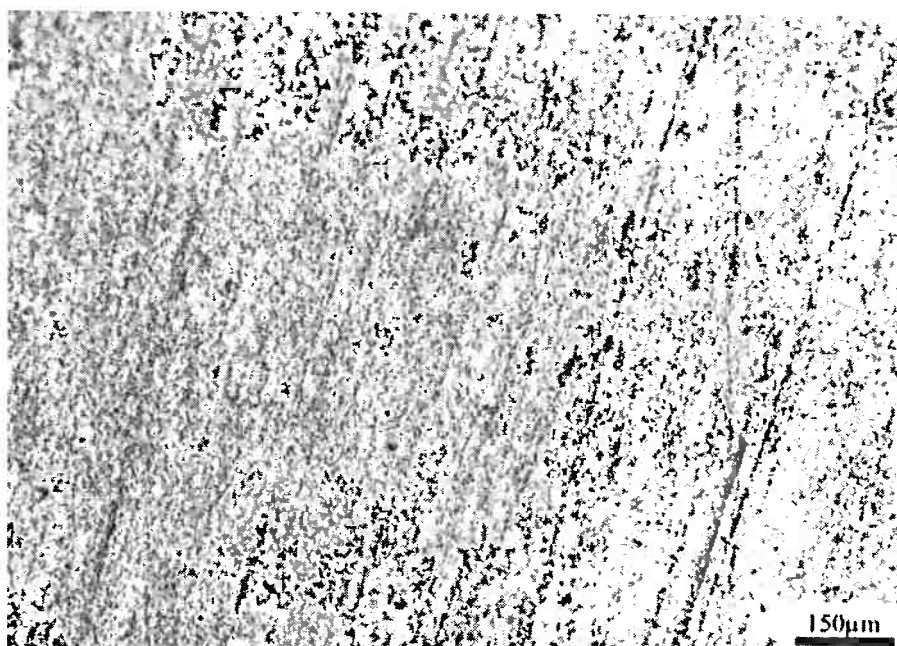


(a) MB Naturalmente Aerado

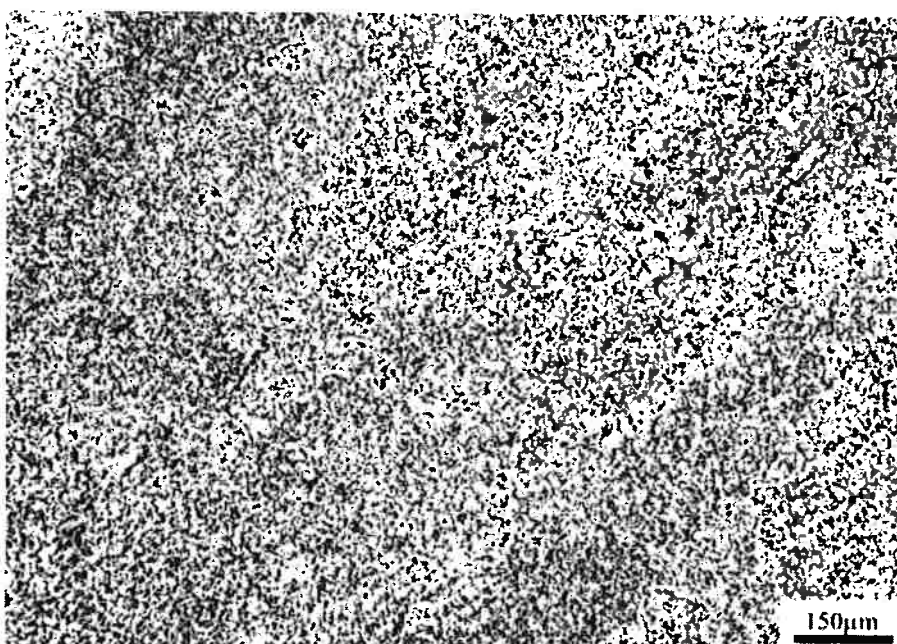


(b) MB Desaerado

continua

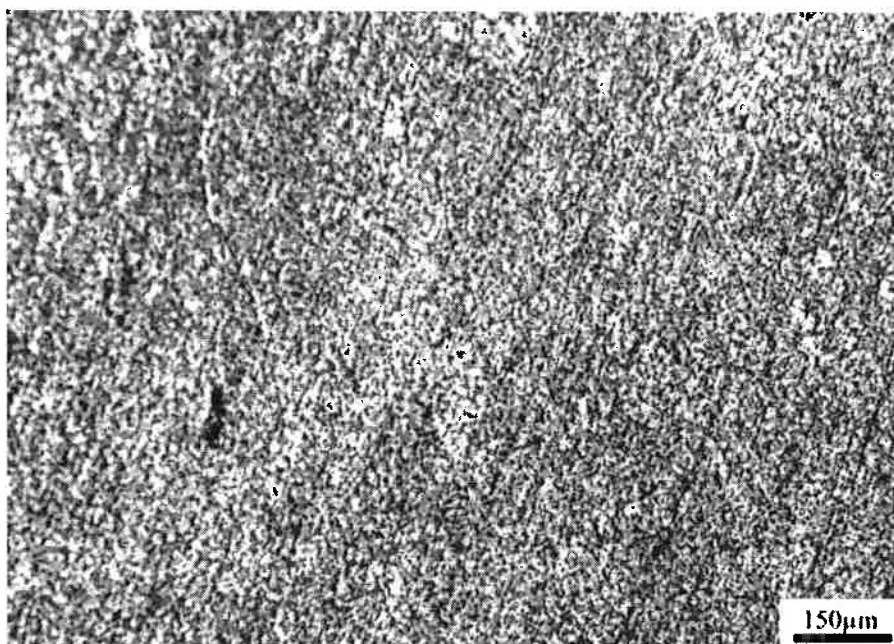


(c) MB Desaerado com H_2S

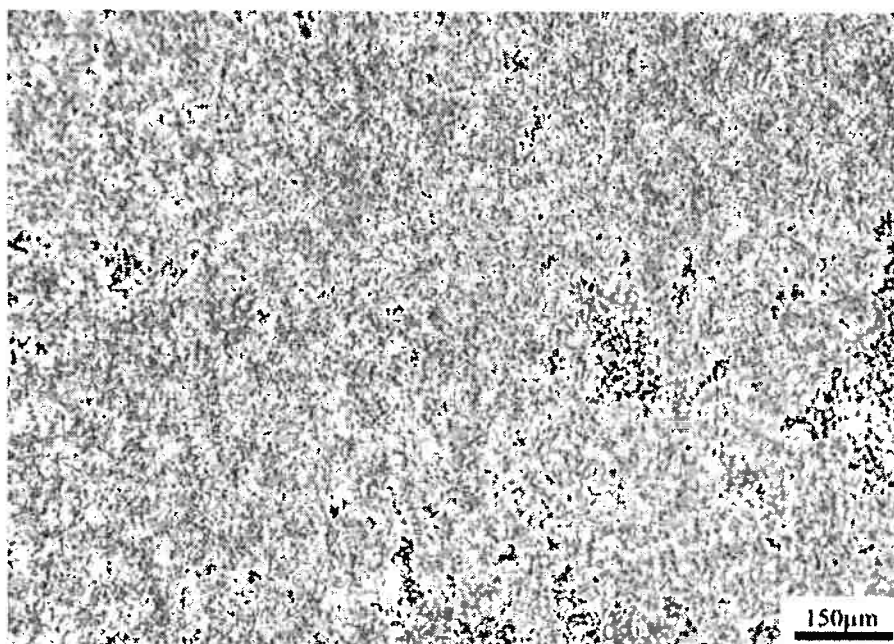


(d) RCS Naturalmente Aerado

continua



(e) RCS Desaerado



(f) RCS Desaerado com H₂S

Figura 11 - Imagens da morfologia da corrosão do MB e da RCS para as condições estudadas – Aumento de 100x. Nota-se a presença de riscos de lixa #600 nas condições desaeradas (figuras b, c, e, f).

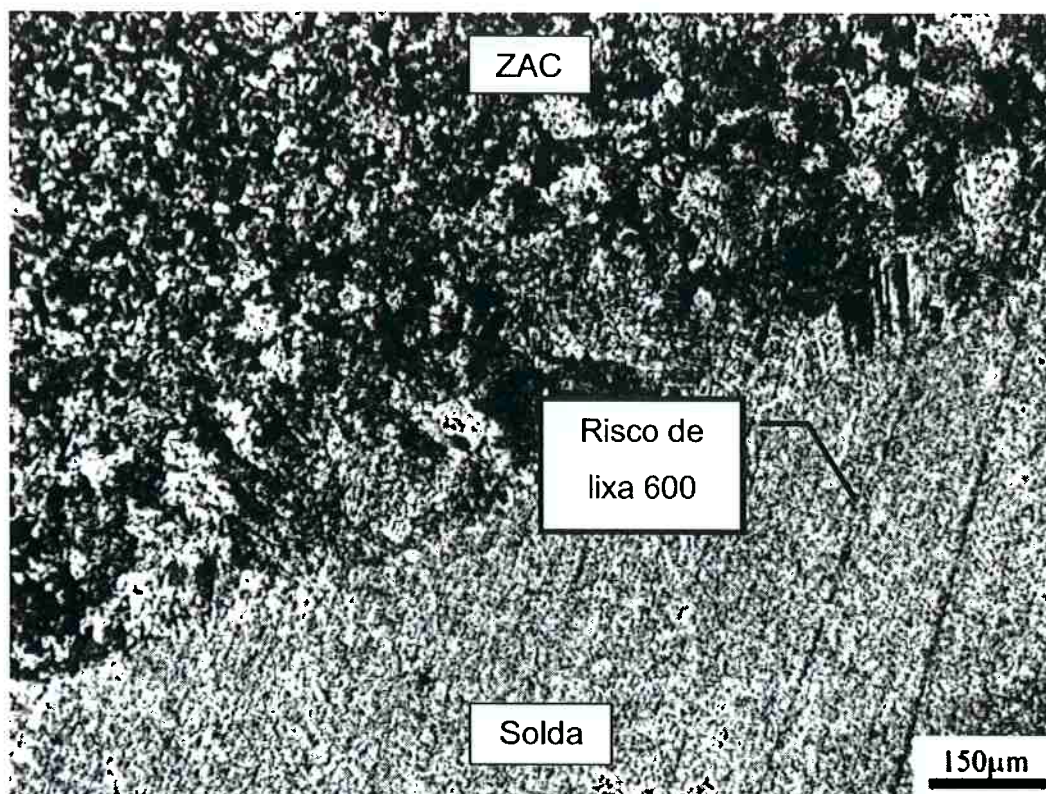
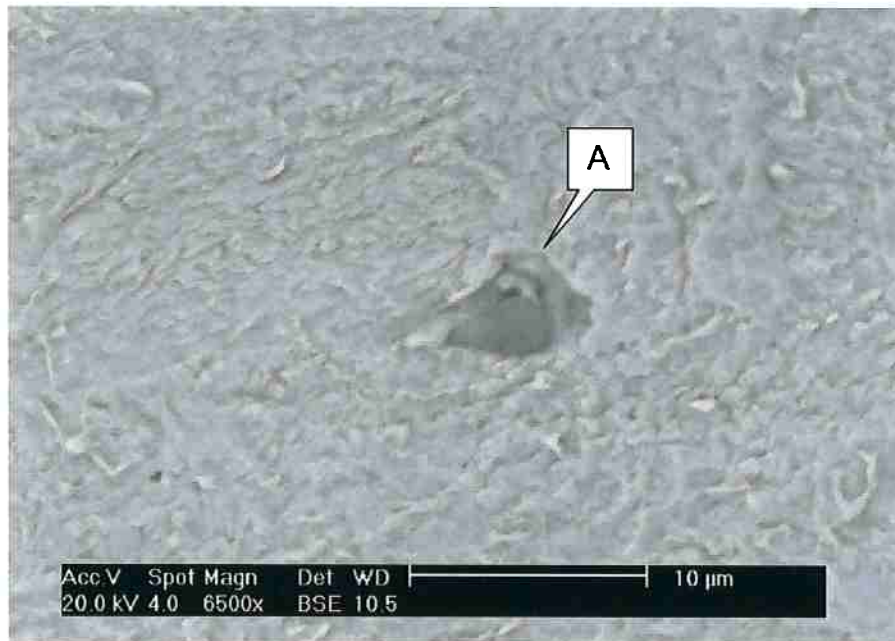
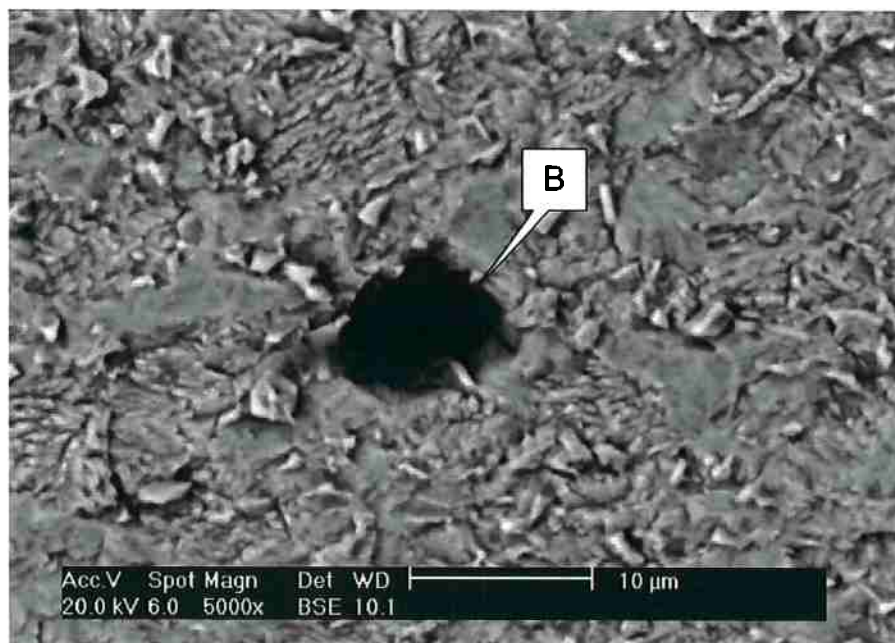


Figura 12 - RCS após imersão em solução de ácido acético 0,5% em massa desaerada – Aumento de 100x. Nota-se maior ataque da ZAC, comparativamente à solda propriamente dita.

Ao se observar a morfologia de corrosão utilizando MEV, nota-se que, apesar de uniforme, a corrosão ocorre preferencialmente em interfaces metal/inclusão; verifica-se também que, na presença de H_2S , o número de pontos de corrosão localizada é maior. Por meio de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), fez-se análise química das inclusões conforme se pode verificar nas figuras a seguir. Dentre as inclusões presentes mencionam-se óxidos de Al, Mg e Si. Essas informações são confirmadas a seguir por meio das Figuras 13 a 19.



MB Naturalmente Aerado 6500x



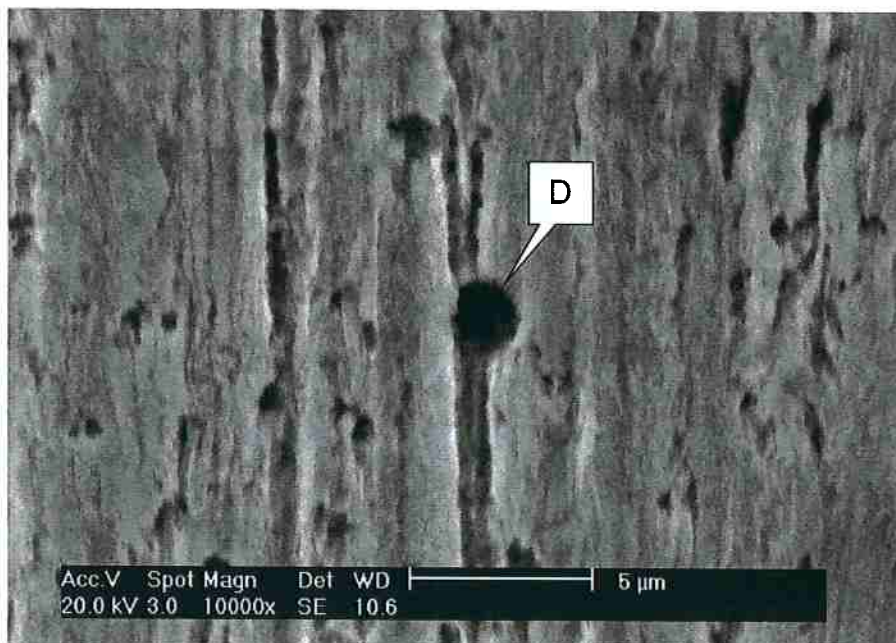
RCS Naturalmente Aerado 5000x

Continua



MB desaerado

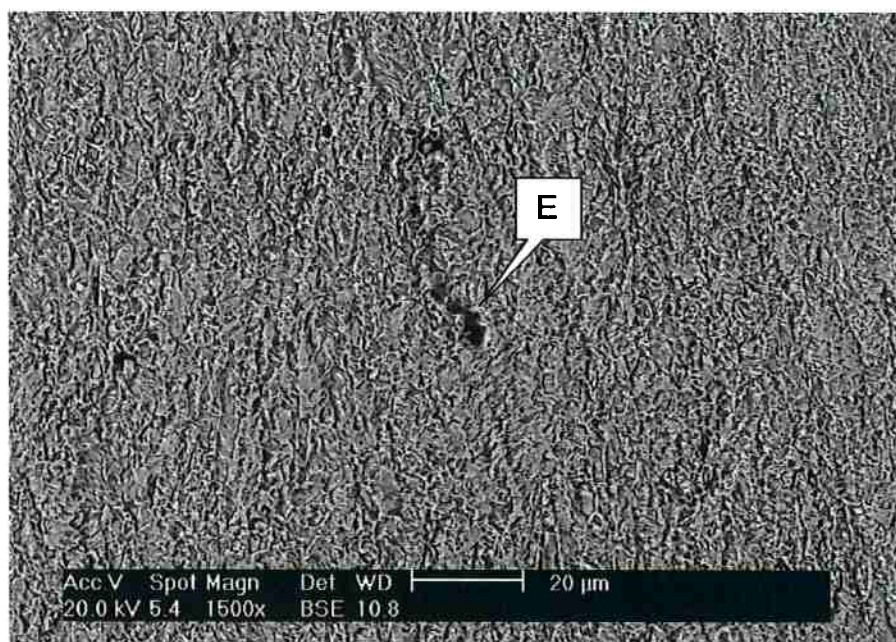
12000x



RCS desaerado

10000x

Continua



MB desaerado com H_2S 1500x



RCS desaerado com H_2S 12000x

Figura 13 - Imagens produzidas por elétrons retroespalhados das superfícies das amostras após imersão em soluções de ácido acético. As letras denotam regiões das superfícies analisadas por EDS – os espectros produzidos estão presentes nas imagens a seguir.

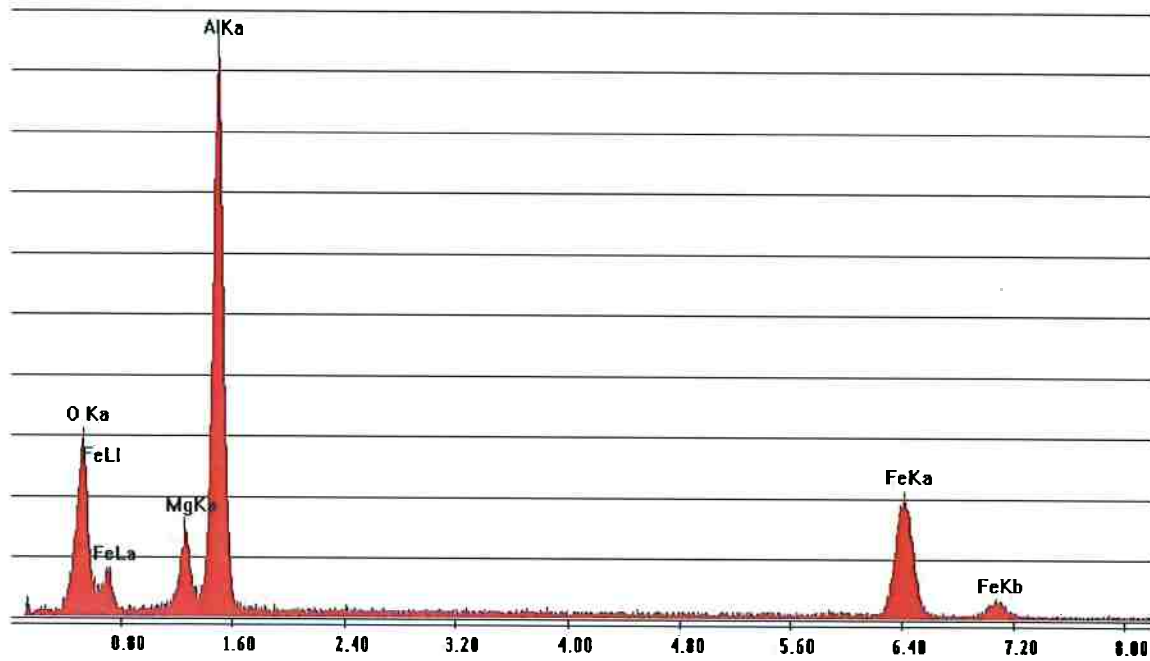


Figura 14 - Composição química da inclusão A

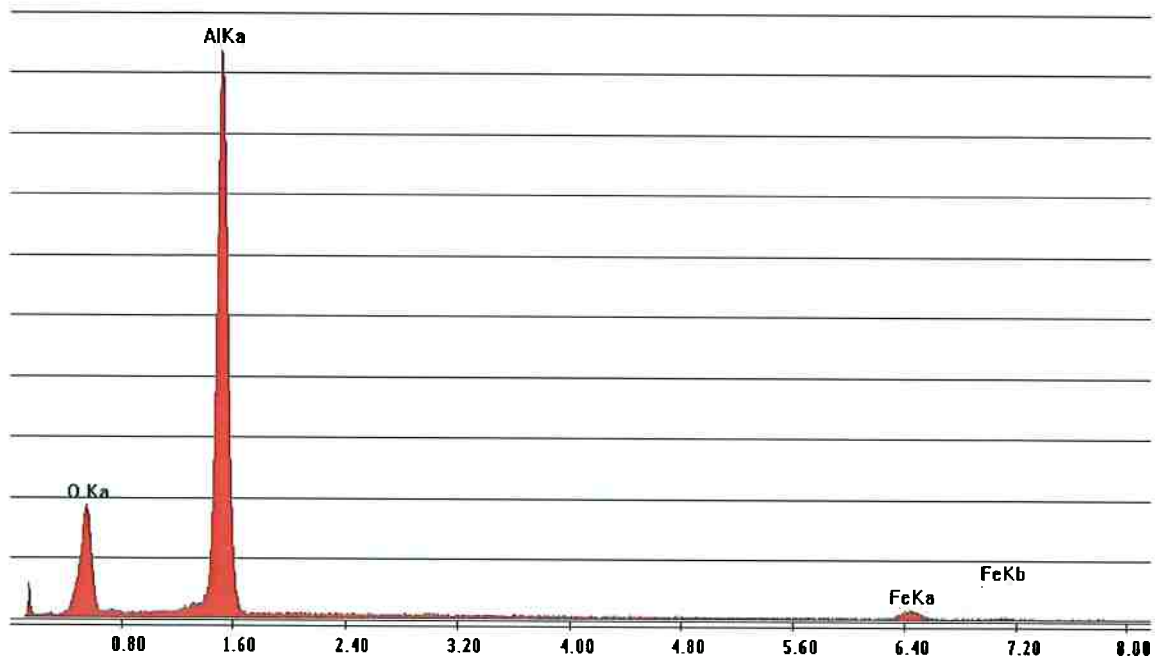


Figura 15 - Composição química da inclusão B

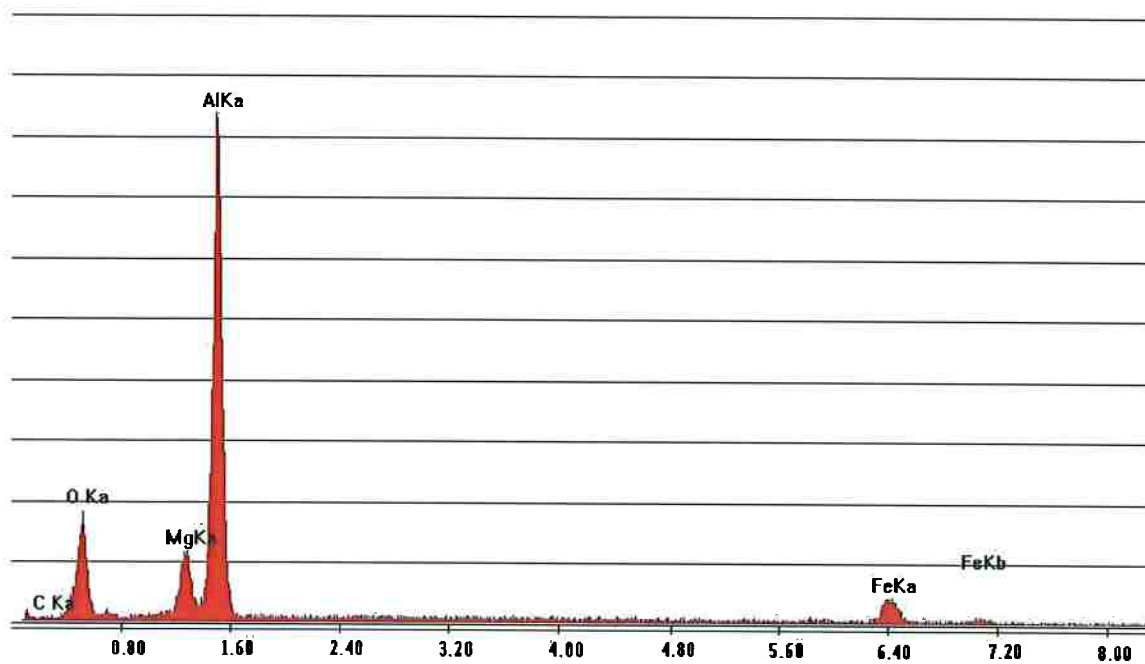


Figura 16 - Composição química da inclusão C

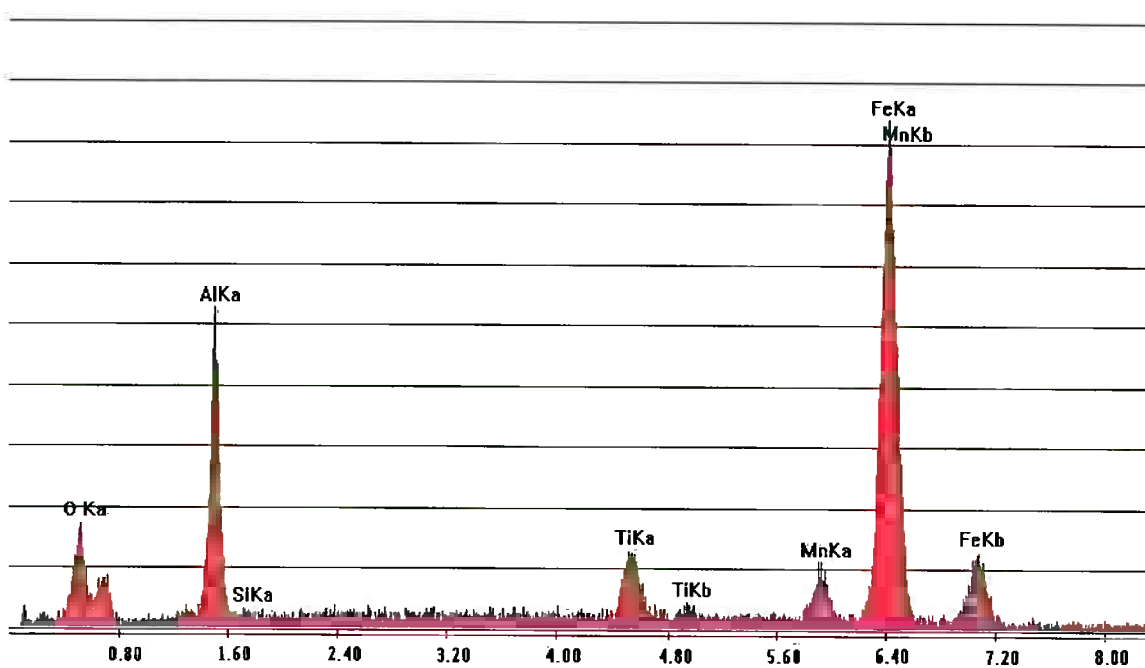


Figura 17 - Composição química da inclusão D

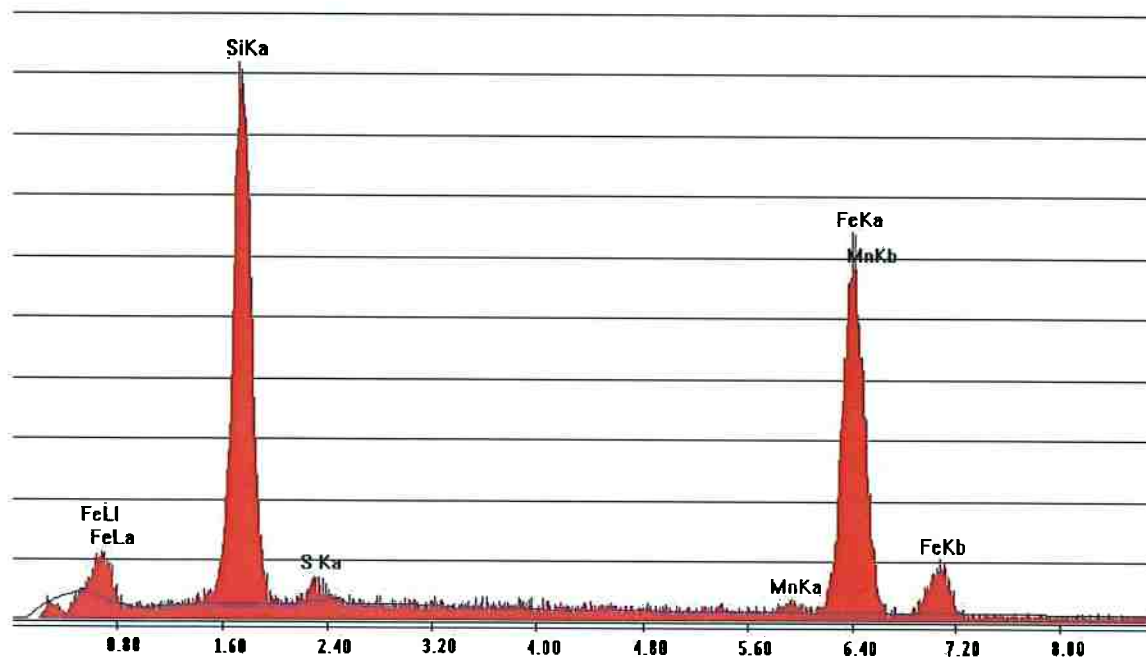


Figura 18 - Composição química da inclusão E

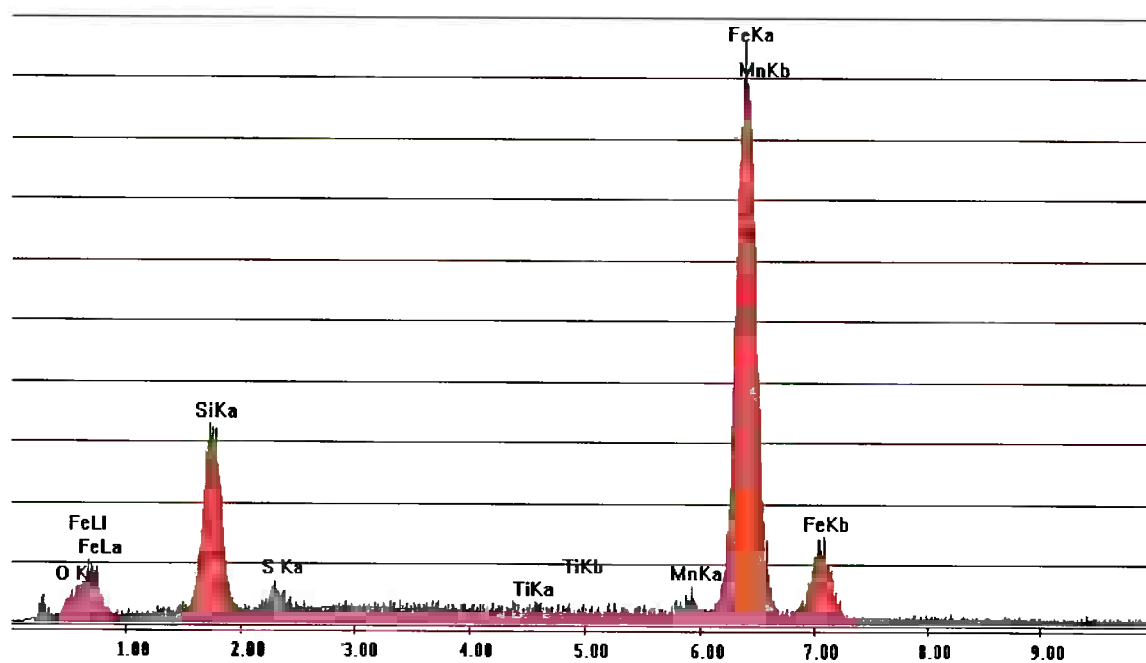


Figura 19 - Composição química da inclusão F

6. CONCLUSÕES

- 1) Para solução de ácido acético (CH_3COOH) 0,5% em massa nas condições naturalmente aerada e desaerada contendo H_2S , a velocidade de corrosão tanto do metal base quanto da região do cordão de solda manteve-se praticamente constante durante as 8 horas de imersão. Pequenas variações foram observadas na condição desaerada, mas elas se limitaram apenas aos primeiros minutos de ensaio (até 10 minutos de imersão).
- 2) A região de cordão de solda mostrou-se mais resistente à corrosão que o metal base para todas as condições estudadas; a maior resistência à corrosão da região do cordão de solda quando comparada ao metal base pode ser atribuída ao maior teor de Mo, Ni e Cu, apesar de não serem empregados diretamente para esse fim.
- 3) Ao comparar a resistência à corrosão das duas regiões, constatou-se que a solução naturalmente aerada é a mais agressiva, seguida da solução desaerada com H_2S e desaerada; o maior poder de corrosão da solução naturalmente aerada quando comparada às outras é atribuído ao maior teor de gás oxigênio nela presente. O maior poder de corrosão da solução desaerada com H_2S em relação à solução desaerada demonstra que H_2S nela presente eleva sua agressividade (através da diminuição do pH).
- 4) Através da análise da morfologia de corrosão por meio do microscópio eletrônico de varredura concluiu-se que a corrosão ocorreu de forma uniforme para as duas regiões sendo que ela afetou preferencialmente a interface metal/inclusão em especial nos ensaios que continham H_2S – neles, notou-se uma maior presença de pontos de corrosão localizada.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos que visam explorar o mesmo tema destaca-se maior cuidado na extração de amostras do cordão de solda – seria interessante expor a região a uma macrografia a fim de diferenciar a solda da zona afetada pelo calor, e assim evitar trabalhar com a última; um exemplo de ataque químico que poderia ser empregado é a imersão da região por longos períodos em solução de ácido acético.

Estudar a fragilização induzida por hidrogênio e determinar se sua ocorrência é mais pronunciada na região do metal base, da solda ou na região da zona afetada pelo calor.

Outra linha de pesquisa é estudar a resistência à corrosão e fragilização induzida por hidrogênio deste material em função de tratamentos térmicos que modificam a microestrutura, de modo a permitir uma correlação entre: resistência à corrosão, resistência à fragilização por hidrogênio e microconstituintes.

8. HSLA Steel / Machine Design. *machinedesign.com*. [Online] [Citado em: 15 de Julho de 2010.] <http://machinedesign.com/article/hsla-steel-1115>.
9. **Siciliano, Fúlvio, Dolabela da Silveira, José Herbert e Carney, Kenji.** *Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas*. [Documento no formato pdf.] Disponível na URL: <http://www.abmbrasil.com.br/materias/download/1729410.pdf> Acesso em 16 de Março de 2013.
10. **Nayak, S. S., et al.** *Microstructure and properties of low manganese and niobium containing HIC pipeline steel*. Disponível na URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509308004929> . Acesso em 06 de março de 2013.
11. **ASM International Handbook Committee.** *Metals Handbook Desk Edition*. [Documento no formato pdf] s.l. : ASM International, 1998.
12. http://java.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_10490.htm . *Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL, BLAR ou HSLA)*. [Online] [Citado em: 15 de Julho de 2010.] http://java.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_10490.htm .
13. InfoMet -Informações britadas, fundidas e laminadas - Metais & Ligas. *InfoMet*. [Online] [Citado em: 15 de Julho de 2010.] http://www.infomet.com.br/metais-e-ligas-conteudos.php?cod_tema=&cod_secao=&cod_assunto=117.
14. **American Petroleum Institute.** About API. *Site da American Petroleum Institute*. [Online] [Citado em: 20 de Julho de 2010.] <http://www.api.org/aboutapi/>.
15. —. *Specification for Line Pipe - API Specification 5L*. [Documento em formato pdf] s.l. : American Petroleum Institute, 2004.
16. **IPSCO.** API Specification 5L 44 th Edition - Differences and Improvements from the 43 rd Edition. [Online] 9 de Abril de 2008. [Citado em: 20 de Julho de 2010.] http://www.api.org/meetings/topics/pipeline/upload/Tom_Lawrence_API_5L_43rd_vs_44th_Differences.pdf.

17. **Ladino, Duberney Hincapie.** *Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5L X65.* [Documento no formato pdf] São Paulo : s.n., 2012. Disponível na URL: INSERIR URL - NÃO DIS PONÍVEL NO MOMENTO DA CITAÇÃO.

18. **de Carvalho Silva, Maurício.** *Determinação Experimental da Tenacidade à Fratura da Zona Térmicamente Afetada de Junta Soldada de Aço API 5L X80 - Tese*. [Online] [Citado em: 24 de Julho de 2010.] <http://fei.edu.br/~rodrimagn/mestrado/TeseMCS.pdf>.

19. **TenarisConfab.** TenarisConfab - Produtos e Serviços - Mineração. *Site da TenarisConfab.* [Online] 2003 - 2011. [Citado em: 4 de Março de 2010.] <http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/prodser/mineria.aspx>.

20. **Infosolda.** *Infosolda - O Portal Brasileiro da Soldagem.* [Online] [Citado em: 4 de Março de 2010.] <http://www.infosolda.com.br/download/Processos5-SAW.pdf>.

21. **TenarisConfab.** Processo de Fabricação SAW Longitudinal (U-O-E). [Online] [Citado em: 4 de Março de 2010.] http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/files/proc_saw_long.pdf.

22. **Corrosion Source.** *Site da Corrosion Source.* [Online] [Citado em: 21 de Abril de 2010.] <http://www.corrosionsource.com/handbook/testing/he.htm>.

23. **Barnoush, Afrooz.** Hydrogen Embrittlement. *Site da Saarland University.* [Online] [Citado em: 21 de Abril de 2010.] http://www.uni-saarland.de/fak8/www/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf.

24. **Escola de Engenharia de Lorena - USP.** Processos Químicos Industriais I - Ácido Sulfúrico. [Online] [Citado em: 18 de Maio de 2013.] <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840581/282/5-AcidosulfuricoParte1.pdf>.

25. **Singh, S. K. e Mukherjee, A. K.** Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions. *Journal of Materials Science & Technology.* 2010, Vol. 26, pp. 264-269. Disponível em: <http://www.jmst.org/fileup/PDF/2009086.pdf>.

26. **ASM International Handbook Committee.** *Stainless Steels*. [ed.] Joseph R. Davis. 1994. p. 577. Seção utilizada abrangia as páginas 205 a 228. ISBN 0871705036.

27. **Woly nec, Stephan.** *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo : Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 85-314-0749-4.

28. **CAPROCO.** Linear Polarization Resistance (LPR) General Information. *CAPROCO - Internal Corrosion Monitoring Specialists*. [Online] [Citado em: 21 de Abril de 2010.] <http://www.caproco.com/catalog/pdf/Probes-Instruments/Linear-Polarization-Resistance/LPR-General-Information.pdf>.

29. **Inglez Migliaccio, Rodrigo.** *Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto*. [Documento no formato pdf] 2009. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/lpe/LabH2S/TF-2009%20Rodrigo%20Inglez.pdf>.

30. **NACE International.** *NACE TM0177 - Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H2S environments*. . Houston : s.n., 2005.

31. **Krauss, G. e Thompson, S.W.** Ferritic microstructures in continuously cooled low – and ultralow – carbon steels. *ISIJ International*. 1995, Vol. 35, pp. 937-45.

32. **Poole, S.W. e Franklin, J.E.** High-strength structural and high-strength low alloy steels. *Metals Handbook - properties and selection: irons, steels and high performance alloys*. 1990, Vol. 1.

33. **Clearly, H.J. e Greene, N.D.** Corrosion properties of iron and steel. *Corrosion Science*. 1967, Vol. 7, pp. 821-31.

34. **G1.** G1 - Economia e Negócios - Gás triplica participação na matriz energética do Brasil. *G1*. [Online] [Citado em: 11 de Março de 2010.] http://g1.globo.com/Noticias/Economia_Negocios/0,,MUL8325-9356,00.html.

35. **CORWIKI.** Polarization Resistance Technique - JAMWiki. *CORWIKI*. [Online] [Citado em: 21 de Abril de 2010.] http://www.argentumsolutions.com/wiki/en/Polarization_Resistance_Technique.

36. **ASM International.** *ASM Handbook - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.* [Documento em formato pdf] [ed.] Stephen D. Cramer e Bernard S. Covino Jr. 2003. Vol. 13A.