

SUSCEPTIBILIDADE DE JUNTAS SOLDADAS CIRCUNFERENCIAIS DE AÇO API 5L X80 À CORROSÃO SOB TENSÃO E À FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Adriana Forero Ballesteros ¹
 José Antonio Cunha Ponciano ²
 Ivani de Souza Bott ³

Resumo

Neste trabalho objetiva-se estudar a susceptibilidade à corrosão sob tensão (CST), em presença de sulfetos, e à fragilização por hidrogênio, em soldas circunferenciais similares de tubo API 5L X80 e dissimilar X80 - X56, de fabricação nacional. Foram realizados ensaios segundo norma a NACE TM0177/96, Método A, e ensaios de tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD), segundo a Norma ASTM G129-2006, empregando uma solução de tiosulfato de sódio. Constatou-se que, sob as condições de ensaio adotadas, o metal de base seria aprovado segundo os requisitos da norma NACE TM0177/96. Os metais de solda originados pelos diferentes processos de soldagem estudados apresentaram susceptibilidade à corrosão sob tensão em presença de sulfeto, segundo o mesmo critério, fraturando em um período inferior a 720 h. Essa susceptibilidade à CST por sulfetos e fragilização pelo hidrogênio foi comprovada pelos resultados dos ensaios de tração BTD, onde se observa uma queda significativa no limite de resistência, alongamento e tempo de ruptura, ao se compararem os ensaios em solução com os ensaios realizados ao ar, na mesma taxa de deformação.

Palavras-chave: Solda circunferencial; Corrosão; Hidrogênio; Aços API.

SUSCEPTIBILITY OF API 5L X80 GIRTH WELDS TO STRESS CORROSION CRACKING AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT

Abstract

This work studies the susceptibility of API 5L X80 girth welds similar and X80-X56 girth welds dissimilar, to Stress Corrosion Cracking in the presence of sulphides (SCC) and hydrogen embrittlement (HE). NACE tests were carried out according to the NACE TM0177/96 Standard, Method A, and Slow Strain Rate Tensile Tests (SSRT) were performed according to ASTM G 129-00, employing a sodium thiosulfate solution. In accordance with the requirements of NACE TM0177/96, in this test condition, the base metal was considered approved. All weld metals, obtained by the different welding processes studied, showed susceptibility to SCC in the presence of sulphides, with fracture occurrence in a period of less than 720 h. This susceptibility to SCC and to HE was confirmed by the results of the SSRT tests, where there is a significant drop in the tensile strength, as well as the strain and time to rupture in the tests in solution.

Key words: Girth weld; Corrosion; Hydrogen; API steels.

I INTRODUÇÃO

A crescente demanda no transporte de gás, petróleo e seus derivados vem tornando cada vez mais exigentes as especificações de tubos para gasodutos, oleodutos e polidutos, tanto *on shore* quanto *off shore*. O conhecimento dos comportamentos mecânico e microestrutural dos aços para fabricação desses tubos permite a garantia da integridade dos dutos, que é de fundamental importância para toda a indústria de petróleo e gás. Propriedades mecânicas, como resistência, soldabilidade, tenacidade à fratura e

ductilidade, além de propriedades como: resistência à corrosão e à fragilização pelo H₂S contido no petróleo, vêm sendo aperfeiçoadas com o contínuo desenvolvimento dos aços microligados da classe API. Essas propriedades dependem do controle da composição química e dos parâmetros de processamento do aço. Entretanto, a junta soldada, dependendo do procedimento utilizado, não mantém a mesma alta resistência do metal de base.

¹Doutora em Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais, Universidade Pontifícia Católica – PUC-RIO. Rua Marquês de São Vicente, 225, Cep 22453-900, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: adriaforb@hotmail.com

²DSc, Professor Associado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE/UFRJ. Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Laboratório de Corrosão. Cep 21941-590, Ilha do Fundão, IF-B, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: ponciano@metalmat.ufrj.br

³Professora Associada, Departamento de Materiais, Universidade Pontifícia Católica – PUC-RIO. Rua Marquês de São Vicente, 225, Cep 22453-900, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: bott@puc-rio.br

O grande desafio é, portanto, manter a alta resistência sem o prejuízo da tenacidade, principalmente com relação às juntas soldadas, uma vez que o procedimento de soldagem envolvido na produção dos tubos pode modificar a microestrutura do metal de base na região da zona termicamente afetada (ZTA) e, consequentemente, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, tornando a essa região da junta soldada mais susceptível à corrosão sob tensão.⁽¹⁾

Este trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão sob tensão (CST), em presença de sulfetos, e a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, em soldas circunferenciais similares de tubos API 5L X80 e dissimilar X80-X56, avaliar a influência do pH e do teor de H₂S na corrosividade dos meios aquosos utilizados nesta pesquisa e caracterizar as superfícies da fratura resultantes dos ensaios de laboratório. Ensaios realizados de acordo com a norma NACE TM0177/96,⁽²⁾ Método A, foram utilizados para avaliar a resistência à CST conforme o critério de fratura/não fratura. Ensaios de tração conduzidos sob baixa taxa de deformação (BTD), de acordo com a norma ASTM G129/2006,⁽³⁾ foram utilizados como técnica alternativa de laboratório, para avaliar a susceptibilidade de materiais metálicos à CST e à fragilização pelo hidrogênio.

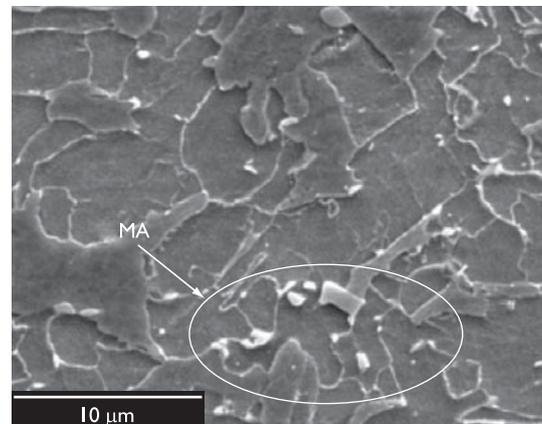
2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Metal Base

A Tabela 1 apresenta a composição química dos tubos utilizados. O tubo API 5L X80 foi conformado pelo processo UOE a partir de chapas de aço produzidas nacionalmente por laminação controlada sem resfriamento acelerado. O aço X56 foi usado na junta X80-2 de modo a simular uma soldagem de um tubo X80 com um acessório, por exemplo, válvulas e flanges, ou a junção de segmentos de dutos novos com segmentos de dutos já existentes, e não com fins comparativos entre os dois aços base.

O aço X80 apresenta matriz ferrítica com microconstituente austenita-martensita (MA) e constituintes não ferríticos. O aço X56 apresenta microestrutura ferrítica - perlítica, (Figura 1). Foi utilizado, para a microscopia óptica, ataque com a solução de 2% de Nital por 5 s a 10 s. Para a microscopia eletrônica por varredura foi utilizado ataque eletrolítico duplo, para determinar a presença do constituinte MA: 1) ataque: 5 g de EDTA, 0,5 g de NaF e 100 ml de água destilada a 5V por 15 segundos; - 2) ataque: 5 g de ácido pícrico, 25 g de NaOH e 100 ml de água destilada a 5 V por 100 s.

Metal base X80



Metal base X56

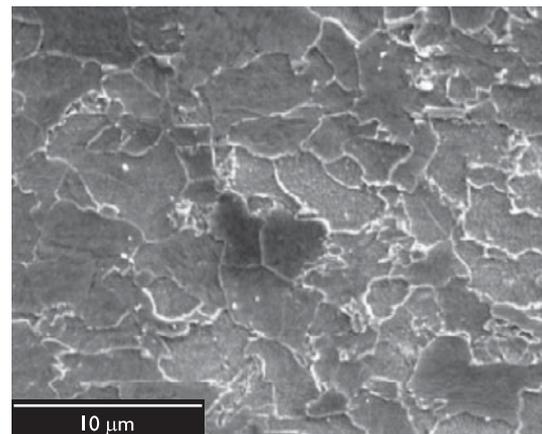


Figura 1. Caracterização microestrutural dos aços API X80 e X56.

2.2 Juntas Soldadas Circunferenciais

As juntas soldadas estudadas foram obtidas a partir de seções de tubo (anel) de aços API 5L X80 e X56. Foram utilizados três processos de soldagem: Eletrodo revestido (ER), Arame Tubular (FCAW-G), Eletrodo consumível sob proteção gasosa (GMAW (STT)), para os quais foram desenvolvidas quatro diferentes Especificações de Procedimento de Soldagem (EPS). Na Tabela 2, são resumidos os processos de soldagem e consumíveis utilizados para cada EPS.

Foi realizada análise química do metal de solda considerando as regiões referentes aos passes de raiz, enchimento e acabamento. Os valores médios obtidos a partir de quatro amostras para cada junta são apresentados na Tabela 3.

Tabela 1. Composição química do metal de base X80 e X56 (% p) e características dimensionais.

Tubo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	P(cm)	φ ext. (mm)	Esp. (mm)
X80	0,07	0,15	1,84	0,017	0,007	0,17	0,20	0,02	0,061	0,197	508	19
X56	0,09	0,20	1,49	0,020	0,007	0,03	0,01	0,002	0,045	0,183	508	16

Tabela 2. Resumo dos processos de soldagem utilizados por EPS, para os materiais ensaiados.

Juntas	Processos	Consumíveis			Material
		Raiz	Quente	Enchimento / Acabamento	
X80-1	ER	E 6010	E 8018-G	E 10018-G	X80-X80
X80-2	ER	E 6010	E 8018-G	E 10018-G	X80-X56
X80-3	ER FCAW-G	E 6010	E8010-PI	E 101T1-GM-H8	X80-X80
X80-4	GMAW (STT) + FCAW-G	ER 80S-G	E101 T1-GM-H8	E 101T1-GM-H8	X80-X80

Tabela 3. Composição química do metal de solda MS (%p).

Junta	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb
X80-1	0,091	0,340	1,46	0,014	0,012	0,062	1,02	0,048	0,012	0,01	0,063
X80-2	0,091	0,420	1,58	0,015	0,012	0,045	1,03	0,022	0,013	0,011	<0,003
X80-3	0,087	0,276	1,46	0,011	0,010	0,061	0,44	0,223	0,020	0,014	0,011
X80-4	0,078	0,370	1,65	0,012	0,012	0,052	0,47	0,306	0,072	0,014	0,009

A caracterização microestrutural das juntas soldadas apresenta resultados similares, sendo representativa para o metal de solda a estrutura ferrita acicular ou ferrita de contorno de grão. A ZTA, independente da região, geralmente apresenta estrutura bainítica inferior e microconstituente MA. A Figura 2 mostra a micrografia referente à junta X80-3.

2.3 Ensaios BTD

Utilizou-se o método de ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em acordo com a norma ASTM G 129-00,⁽³⁾ ao ar e em solução, os quais foram executados sob

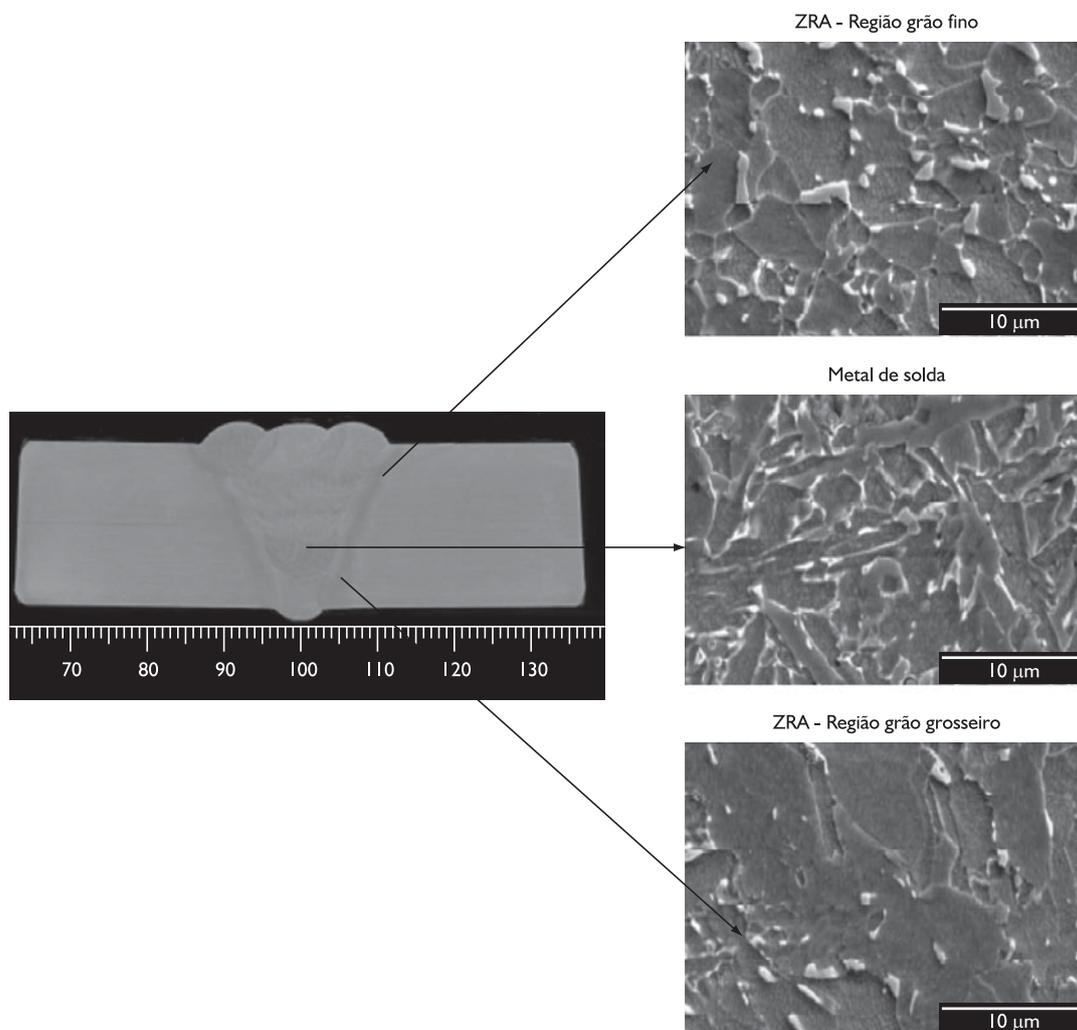


Figura 2. Caracterização microestrutural da junta X80-3.

carregamento axial a uma taxa de deformação de $2,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, à temperatura ambiente, em corpos-de-prova cilíndricos de 60 mm de comprimento e 3,8 mm de diâmetro. Foram preparados diferentes meios corrosivos (Tabela 4), com base em uma solução de Tioissulfato de Sódio, gerando indiretamente H_2S pela reação do meio ao entrar em contato com o metal. O pH foi ajustado para valores entre 3,4 e 4,4, por meio de adições (em pequena porcentagem) de ácido acético ou hidróxido de sódio.

Tabela 4. Composição química dos meios com Tioissulfato de Sódio.

Componentes	Tioissulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (mol/l)	Cloreto de Sódio (NaCl) (%)	Ácido Acético (CH_3COOH) (%)	pH
Solução 1	10-3	5	0,50	3,4
Solução 2	10-3	5	0,50	4,4
Solução 3	10-4	5	0,50	3,4
Solução 4	10-4	5	0,50	4,4

2.4 Ensaios NACE

Os ensaios NACE foram realizados em acordo com os procedimentos indicados na norma NACE TM0177/96⁽²⁾ - Método A. Os anéis de ensaio foram montados para aplicação da carga, que por sua vez é função do nível de tensão a ser aplicado definido pelo limite de escoamento e do diâmetro do corpo-de-prova. Os corpos-de-prova para esses ensaios foram cilíndricos de 100 mm de comprimento e 6,35 mm. de diâmetro. Nesses ensaios as tensões aplicadas foram de 85%, 90% e 100% do limite de escoamento dos aços X80 e X56. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C), durante um tempo máximo de 720 h ou até a ocorrência de fratura do material. A composição e características de saturação das soluções utilizadas nesses ensaios são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química das soluções utilizadas nos ensaios NACE⁽²⁾.

Componentes	(NaCl) (%)	(CH_3COONa) (%)	(CH_3COOH) (%)	H_2S	pH
Teores	5,0	0,4	0,23	Rápido*	3,4
Teores	5,0	0,4	0,23	Lento**	3,4
Teores	5,0	0,4	0,23	Rápido	4,4
Teores	5,0	0,4	0,23	Lento	4,4

* Desareada com nitrogênio por 30 minutos e saturada com H_2S gasoso a uma velocidade aproximada de 100 ml/min. durante 10 minutos. Em seguida, o fluxo era reduzido e mantido durante o ensaio a uma razão de vazão rápida (3 bolhas cada 10 segundos).

** Desareada com nitrogênio por 30 minutos. Saturação com fluxo de H_2S a uma razão de vazão lenta (1 bolha cada 10 segundos). A saturação com H_2S por 10 minutos com velocidade de 100 ml/min foi eliminada.

Tabela 6. Tabela das médias dos valores obtidos para parâmetros dos ensaios BTS.

Material	Ar			Solução 1				Solução 2			Solução 3				Solução 4				
	EI (mm)	RA (%)	TR (min.)	EI (mm)	RA (%)	RRA	TR (min.)	EI (mm)	RA (%)	RRA	TR (min.)	EI (mm)	RA (%)	RRA	TR (min.)	EI (mm)	RA (%)	RRA	TR (min.)
MB X80	4,2	63,6	249	3,2	26,5	0,41	208	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MB X56	5,4	76,7	285	4,2	37,4	0,48	255	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Junta X80-1	4,1	67,3	254	2,2	18,3	0,27	167	2,9	39,6	0,60	153	2,0	13,1	0,20	161	3,6	68,6	1,02	212
Junta X80-2	4,0	75,2	218	2,2	31,8	0,42	154	3,7	68,0	0,90	220	2,2	40,3	0,53	163	2,9	69,2	0,92	216
Junta X80-3	3,8	69,7	233	2,4	17,0	0,24	172	3,7	68,0	0,97	223	2,4	23,6	0,34	185	3,9	72,1	1,03	228
Junta X80-4	3,2	66,8	206	2,3	23,3	0,31	163	3,6	68,9	0,93	213	2,6	23,6	0,32	172	3,8	71,7	0,97	226

3 RESULTADOS

3.1 Ensaios BTS

Os comportamentos em tração ao ar e em solução, tanto da juntas soldadas quanto dos metais base, foram muito similares, conforme mostrado na Figura 3, onde o ensaio ao ar apresenta maior valor de deformação e menor valor de tensão de ruptura quando comparados com os ensaios em solução.

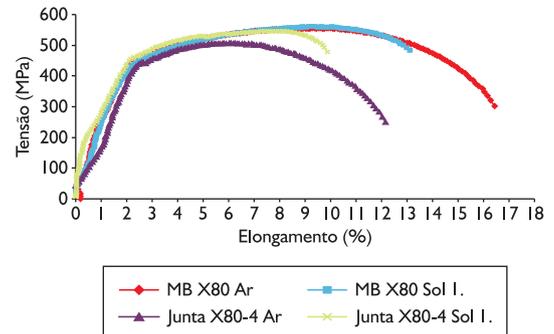


Figura 3. Curva tensão-deformação para a junta soldada X80-4 em solução I.

A susceptibilidade dos materiais ensaiados em BTS pode ser avaliada de acordo com a razão de redução de área (RRA) com a Equação (1), onde os valores para RA_1 são obtidos em meio agressivo e os valores RA_2 são obtidos no ensaios ao ar. Quando RRA é igual a 1,0 indica que não há susceptibilidade à CST, e razões menores que 1,0 indicam susceptibilidade.⁽³⁾

$$RA = \frac{RA_1}{RA_2} \quad (1)$$

A Tabela 6 mostra os resultados médios obtidos para alongamento (EI), redução de área (RA), tempo de ruptura (TR), e razão de redução de áreas (RRA). A redução de área para os corpos-de-prova ensaiados em solução, quando comparados aos ensaiados ao ar, indica perda de ductilidade significativa, o que é coerente com a redução nos valores de deformação e menor estrição.⁽⁴⁾

3.2 Ensaios NACE

Os metais base X80 e X56 resistiram às 720 h de ensaio exigidas pela norma, e não apresentaram trincas secundárias (Figura 4). No entanto, as juntas soldadas elaboradas pelos diferentes processos não foram aprovadas uma vez que fraturaram antes do tempo especificado pela norma. As juntas que não fraturaram apresentam trincas nas superfícies longitudinal e transversal. A iniciação e propagação de trincas são predominantemente transgranulares (Figura 5).

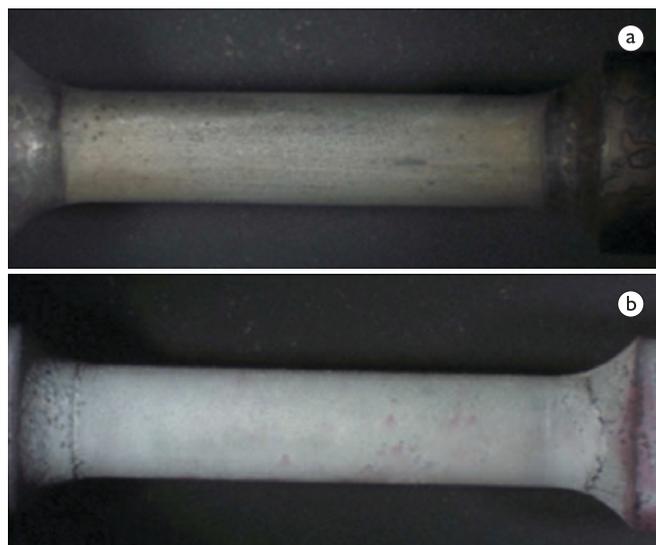


Figura 4. (a) Corpo-de-prova MB X80 ensaio NACE; (b) Ensaio de tintas penetrantes mostrando a não ocorrência de trincamento na superfície.

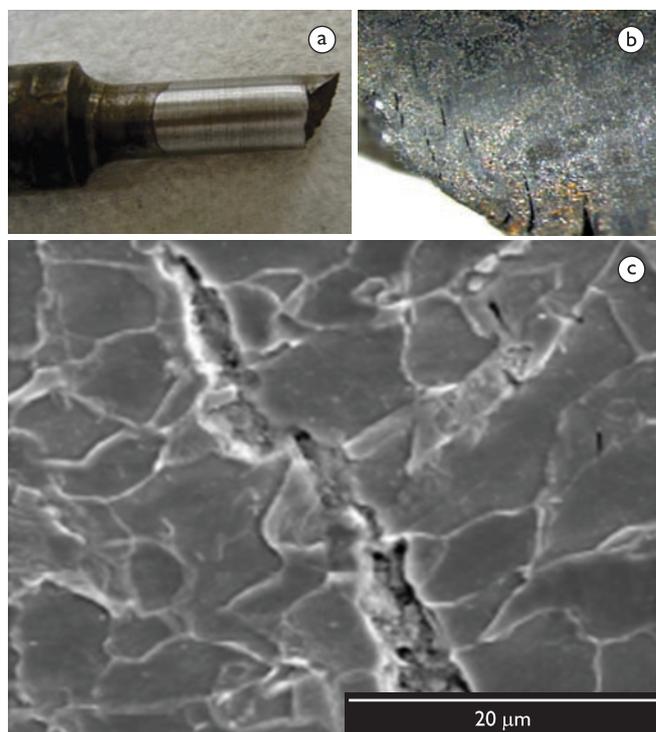


Figura 5. (a) Corpo-de-prova da Junta X80-I do Ensaio NACE; (b) Trincas secundárias reveladas por microscópio óptica; (c) Trincamento Transgranular revelado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.

4 DISCUSSÃO

É evidenciada uma redução significativa da ductilidade (Figura 6) para os meios de ensaio 1 e 3 (pH mais ácido). Esse comportamento é atribuído à ação conjunta de dissolução do material e fragilização pelo hidrogênio, uma vez que essas soluções favorecem a produção de H_2S a partir de $Na_2S_2O_8$.^(5,6) De acordo com Hutchens⁽⁷⁾ a taxa de produção de hidrogênio é dependente da acidez (pH) do sistema, onde altas concentrações de espécies como CO_2 e o H_2S promovem a redução do pH, aumentando a acidez e assim o risco de trincamento. Estes resultados estão em acordo com o fato que para as soluções 2 e 4 que possuem pH menos ácido (4,4), o valor médio de RRA para as juntas soldadas é mais próximo de 1 (Tabela 6), indicando menor susceptibilidade à CST e à fragilização pelo hidrogênio.^(3,8)

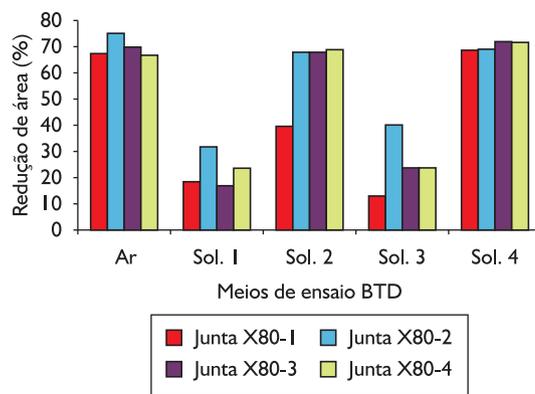


Figura 6. Gráfico comparativo da redução de área para as juntas soldadas ensaiadas em diferentes meios.

A avaliação da superfície de fratura por MO e MEV para os ensaios em solução, evidenciou a presença de trincas secundárias (Figura 7a) e morfologia de fratura mista apresentando tanto fratura por clivagem como fratura dúctil por alvéolos ou *dimples* (Figuras 7b, 7c). Estes resultados são típicos para todas as amostras ensaiadas.

As superfícies de fratura dos ensaios NACE apresentam trincas secundárias no comprimento útil do corpo-de-prova (Figura 5). Esse tipo de trinca é normalmente associado à recombinação de átomos de hidrogênio, previamente em solução sólida, para formar moléculas de hidrogênio.⁽⁶⁾ Quase todas as fraturas ocorreram no metal de solda ou próximas à linha de fusão. Alguns autores⁽⁹⁾ associam a ZTA como a região frágil de uma junta soldada em função da existência da zona de grãos grosseiros. No presente estudo a fratura ocorreu na região próxima à linha de fusão e estendeu-se para a ZTA e em outros casos na interface ZTA/Metal base.

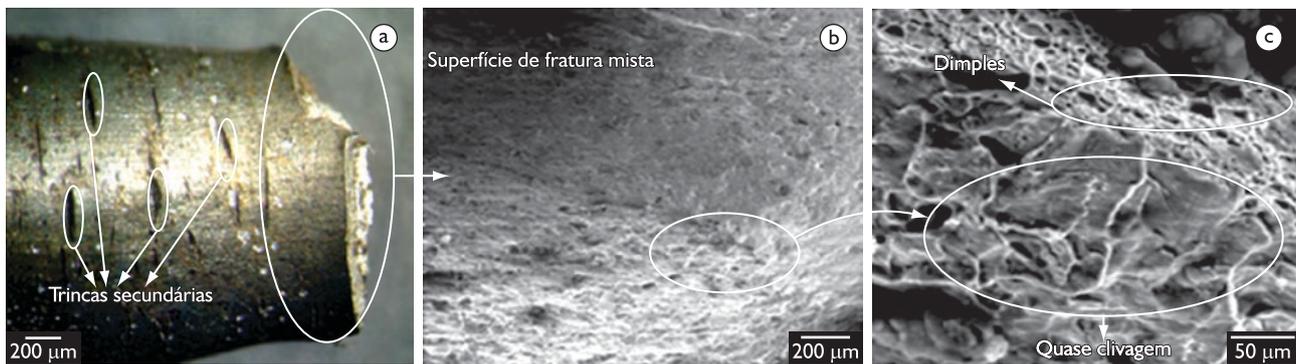


Figura 7. Detalhes macrográficos e micrográficos típicos das superfícies de fratura dos corpos-de-prova de ensaios BTB ao ar e em solução da junta X80-I.

Embora os ensaios NACE realizados tivessem variação do valor de tensão aplicada, diferentes pH e concentração de H_2S , a maior incidência de fratura ocorreu no metal de solda. Para os ensaios BTB não ocorreu essa tendência, havendo uma maior incidência de fratura no metal de base. Uma possível explicação é o fato que esses ensaios apresentam diferentes mecanismos. Por exemplo, no caso dos ensaios NACE o fator determinante é o acúmulo de H no aço, enquanto no ensaio BTB o efeito predominante é a redução de tenacidade do material pelo efeito do hidrogênio, associada à deformação plástica imposta.

5 CONCLUSÕES

Os metais base API X80 e API X56 foram considerados aprovados segundo os requisitos da Norma NACE TM0177/96, nas condições de ensaio adotadas neste trabalho. Porém, os metais de solda originados nos diferentes processos de soldagem apre-

sentaram susceptibilidade à CST em presença de sulfeto segundo o mesmo critério, fraturando em um período inferior a 720 h ou apresentando trincas secundárias longitudinais e transversais.

As superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados apresentaram trincamento secundário, nas superfícies longitudinais e nas transversais, o que evidencia a ação do hidrogênio como elemento fragilizante dos materiais. O mecanismo de fratura predominante nos ensaios é fratura mista transgranular.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, à FAPERJ, e ao CENPES – Petrobras pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa, e à USIMINAS pela realização dos ensaios NACE.

REFERÊNCIAS

- 1 ZEEMANN, A. *Corrosão em juntas soldadas*. Infosolda, 2003. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/metso108/pdf> Acesso em: 25 maio 2009.
- 2 NACE Standard TM0177-96. *Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H_2S environments*. Houston: NACE International, 1996.
- 3 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM-G 129-00(2006)* - Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. West Conshohocken, PA, 2006.
- 4 BUENO, A. H. S.; PONCIANO, J.A.C. Plano de gerenciamento de integridade de dutos contra corrosão. *Corrosão e Proteção*, v. 5, n. 22-3, p. 23-8, jul/ago. 2008.
- 5 GUEDES, M. *Avaliação da fragilização pelo hidrogênio em juntas soldadas de um aço carbono-manganês*. 1997. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.
- 6 KELLEN, R. S. L.; BOTT, I. S.; PONCIANO, J. A. Laboratory investigation of environmentally induced cracking of Api-X70 and X80 pipeline steels. In: 24TH OMAE (por extenso), 24., 2005, Halkidiki, Greece. [S.l.]: ASME, 2005. p. 1-5.
- 7 HUTCHENS, T. *Carbon-manganese and low alloy steels in sour service*. Cambridge: TWI, 2007. Disponível em: [HTTP://www.twi.co.uk/content/ksejh001.html](http://www.twi.co.uk/content/ksejh001.html). Acesso em: 6 jul. 2008.
- 8 BUENO, A. H. S. *Avaliação integrada de mecanismos de falha por corrosão em dutos*. 2007. 269 p. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- 9 OMWEG, G.M.; FRANKEL, G.S.; BRUCE, W.A. The performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments. *Corrosion*, v. 59, n.7, p. 640-53, July 2003.

Recebido em: 2/12/2009

Aceito em: 17/03/2010