

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM REGIÃO SOLDADA E NO METAL BASE DE TUBO API 5L X80 EM MEIO CONTENDO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Bruno Nagle Armendro ¹

Mario Fernando González Ramírez ²

Hélio Goldenstein ³

Neusa Alonso-Falleiros ⁴

Resumo

Este trabalho compara a resistência à corrosão do metal base (MB) e da região do cordão de solda (RCS) de um tubo API 5L X80, em solução aquosa de ácido acético (CH_3COOH) 0,5% em massa, em três condições: naturalmente aerado, desaerado e desaerado contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S). Emprega-se o método de polarização linear para a obtenção da Resistência de Polarização (R_p), que permite comparar a resistência à corrosão nas diferentes condições. Os resultados mostram que o MB e a RCS praticamente não apresentam variação da R_p com o tempo de imersão (até 8 horas). Tanto o MB quanto a RCS apresentam maior resistência à corrosão para a condição desaerada, seguida da condição desaerada com H_2S e naturalmente aerada; isso se explica devido ao papel do oxigênio nas reações catódicas que ocorrem no meio e mostra que o H_2S pode acelerar levemente a corrosão. Independentemente da condição de aeração, a RCS sempre apresenta maior resistência à corrosão que o MB; provavelmente isso se deve à presença de elementos de liga na composição química do cordão de solda. A morfologia de corrosão foi examinada em microscópio óptico (MO), mostrando que o ataque é uniforme.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio; Tubo API; Corrosão; Solda.

EVALUATION OF CORROSION IN WELD REGION AND BASE METAL OF API 5L X80 PIPE IN MEDIUM CONTAINING HYDROGEN SULPHIDE

Abstract

The objective of this study is to compare the corrosion resistance of the base metal (MB) and weld region (RCS) of a X80 pipeline in three types of aqueous solution of acetic acid (CH_3COOH) 0,5% by weight: naturally aerated, non-aerated and non-aerated with H_2S . Linear polarization is employed for it determinates Polarization Resistance (R_p) which allows comparing the corrosion resistance of steel in different conditions. The results show that R_p practically does not change with the immersion time (until 8 hours), for both regions. The two regions have higher R_p in non-aerated aqueous solution, intermediate R_p in non-aerated with H_2S and lower R_p in naturally aerated; this is due the effect of oxygen in cathodic reactions and shows that H_2S can accelerate slightly the corrosion. The RCS has greater R_p than the MB for any aeration conditions. The presence of alloying elements in RCS justifies this behavior. The morphology of corrosion was examined under an optical microscope (MO) and shows that uniform corrosion is predominant.

Key words: Hydrogen sulphide; API pipe; Corrosion; Weld.

¹Discente de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Rua Nilo Luís Mazzei, 193, Vila Isolina Mazzei, Cep 02081-070, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: bruno.nagle@usp.br

²Engenheiro Mecânico, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Av. Professor Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: mario.gonzalez@usp.br

³Engenheiro Metalurgista, Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, Av. Professor Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: hgoldens@usp.br

⁴Engenheira Metalurgista, Professora Doutora do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, Av. Professor Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: neusa.alonso@poli.usp.br

I INTRODUÇÃO

Atualmente, a matriz energética brasileira possui como fontes primárias petróleo e gás natural.⁽¹⁾ As descobertas de campos de petróleo e gás natural na região do pré-sal incentivam pesquisas sobre materiais empregados na construção de equipamentos necessários para extração e utilização desses recursos. Dentre os diversos temas explorados por essas pesquisas, mencionam-se os gasodutos e seus constituintes. Elementos importantes no fornecimento de gás natural, os gasodutos são constituídos de tubos de aço, unidos uns aos outros, e transportam gás natural das jazidas até os centros de consumo. Em determinados casos, as jazidas situam-se a grandes distâncias e, para que o transporte seja possível, deve-se impor uma grande diferença de pressão entre os dois pontos de ligação. O gasoduto Brasil-Bolívia, por exemplo, apresenta aproximadamente 3.200 km de extensão⁽²⁾ e pressão relativa máxima de operação de 75 kgf/cm² (que equivale a cerca de 72,6 atm), nos trechos sul e de interligação, e 99,84 kgf/cm² (aproximadamente 96,6 atm), no trecho norte.⁽³⁾ A elevada pressão envolvida durante sua operação e a importância salientada pela reserva limitada do gás natural transportado tornam possíveis acidentes, em decorrência do rompimento da linha, eventos que devem ser evitados em virtude do potencial de geração de prejuízos econômicos, perdas humanas e danos ambientais a eles associados. Por esse motivo, os tubos constituintes dos gasodutos são compostos de material especialmente desenvolvido para esse fim – o aço alta resistência baixa liga, também conhecido como aço ARBL ou HSLA (*High Strength Low Alloy*).

O aço ARBL apresenta em sua composição química baixos teores de C e adições da ordem de 0,1% em massa dos elementos Nb, V e Ti, que lhe permitem apresentar melhor soldabilidade⁽⁴⁾ e desempenho superior, em termos de propriedades mecânicas e tenacidade, quando comparado aos aços convencionais; assim, graças aos elementos de liga adicionados, é possível elaborar componentes que suportam as solicitações exigidas com uma menor quantidade de material quando ele é confrontado com os aços convencionais. Em termos microestruturais, originalmente é constituído por uma microestrutura típica de ferrita-perlita. Além dos elementos de liga adicionados, grãos extremamente refinados e precipitados finamente dispersos são características desse material que também incrementam tenacidade e resistência mecânica.⁽⁵⁾

Apesar do emprego de aço ARBL em tubos de gasodutos, diversos são os fatores ainda capazes de rompê-los; dentre eles, o trincamento induzido por hidrogênio e a

corrosão sob tensão associada a sulfeto. O sulfeto é próprio da composição química do gás natural e o hidrogênio atômico (H), necessário aos processos de fragilização, surge a partir da corrosão do aço em meio aquoso. O gás natural é composto por até 5% de H₂S.⁽⁶⁾ Em contato com o material constituinte da tubulação, promove a liberação de hidrogênio atômico que se difunde no aço, formando, em áreas tensionadas, hidrogênio molecular (H₂). Esses fenômenos estimulam a nucleação de trincas e a propagação de trincas já existentes, tornando o material frágil.

Neste trabalho, investiga-se a influência do H₂S sobre a resistência à corrosão do metal base (MB) e da região do cordão de solda (RCS) de um tubo API 5L X80, que é a etapa que gera o hidrogênio atômico responsável pelos processos de fragilização.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado foi um tubo com costura API 5L X80 (adquirido no mercado nacional). As composições químicas do MB e do cordão de solda estão apresentadas na Tabela I. O processo de soldagem utilizado foi o arco submerso longitudinal.

Tanto para a caracterização microestrutural quanto para os ensaios de corrosão foram utilizados corpos-de-prova do tipo metalográfico, onde a seção exposta foi a transversal ao tubo. Para os ensaios de corrosão, o acabamento superficial foi o de lixa 600. Para os exames microestruturais utilizou-se polimento até 1,0 μm; a microestrutura foi revelada através do ataque com Nital 2%, por 30 segundos.

Migliaccio et al.⁽⁷⁾ estudaram a determinação da resistência à corrosão de um aço microligado (nos mesmos eletrólitos aqui empregados), comparando os métodos de Tafel, polarização linear e imersão (perda de massa). Os autores⁽⁷⁾ concluíram que estes dois últimos procedimentos apresentam resultados concordantes e são capazes de diferenciar as taxas de corrosão do aço nos diferentes meios; já o método de Tafel não apresentou sensibilidade adequada: as curvas apresentaram comportamento muito próximos e os trechos de Tafel não se mostraram lineares, impedindo a determinação das respectivas taxas de corrosão.

A partir disso, o método da polarização linear⁽⁸⁾ foi escolhido para a comparação da resistência à corrosão das regiões do metal base e cordão de solda do tubo API 5L X80 da Tabela I. Os corpos-de-prova com acabamento de lixa 600 eram imersos em solução aquosa contendo 0,5% de CH₃COOH em três diferentes condições: aeração natural, desaerada e desaerada contendo

Tabela I. Composições químicas do MB e do cordão de solda do tubo API 5L X80 utilizado neste trabalho (% massa)

	C	Mn	Si	Al	S	P	Ni	Cu	Cr	Mo	Ti+V+Nb
MB	0,07	1,79	0,33	0,035	0,001	0,012	0,002	0,013	0,164	0,13	0,057
Solda	0,09	1,01	0,11	0,001	0,003	0,007	0,030	0,030	0,030	0,51	-----

H₂S. Os procedimentos de desaeração e injeção de H₂S seguiram as recomendações da norma NACE TM0177.⁽⁹⁾ Para a polarização linear foi utilizado o potenciostato da marca EG&G, modelo PAR273A, acoplado a microcomputador. O controle do ensaio e a aquisição dos dados foram realizados com o emprego do programa 352SoftCorr III, do mesmo fabricante. Utilizou-se uma célula eletroquímica tipo balão volumétrico, com eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina espiralado como contra-eletrodo. A polarização linear, para a determinação da resistência de polarização (R_p), foi realizada com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹, iniciando-se com sobretensão catódica de 20 mV e término ao ser atingida a sobretensão anódica de 20 mV. Foram realizadas medidas de R_p durante 8 horas de imersão, para os tempos de 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos, 40 minutos, 80 minutos, 160 minutos, 320 minutos e 480 minutos, cronometrados a partir do momento que o corpo-de-prova era conectado ao potenciostato.

Para o exame morfológico da corrosão, as amostras foram limpas em água corrente e álcool, secas com jato de ar e levadas ao microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Exame Microestrutural

Para o exame microestrutural, foi usada a nomenclatura oferecida por Krauss e Thompson.⁽¹⁰⁾ A Figura 1 apresenta a microestrutura do MB e da RCS após polimento e ataque com Nital 2%. Para a região do MB próxima à superfície (Figura 1a), nota-se que a microestrutura é constituída principalmente por uma matriz de grão refinado de ferrita quase poligonal (FQ) e finos grãos de microconstituente de austenita/martensita (AM). Os microconstituintes de AM são partículas brancas presentes nos contornos de grão e apresentam-se em alto relevo após

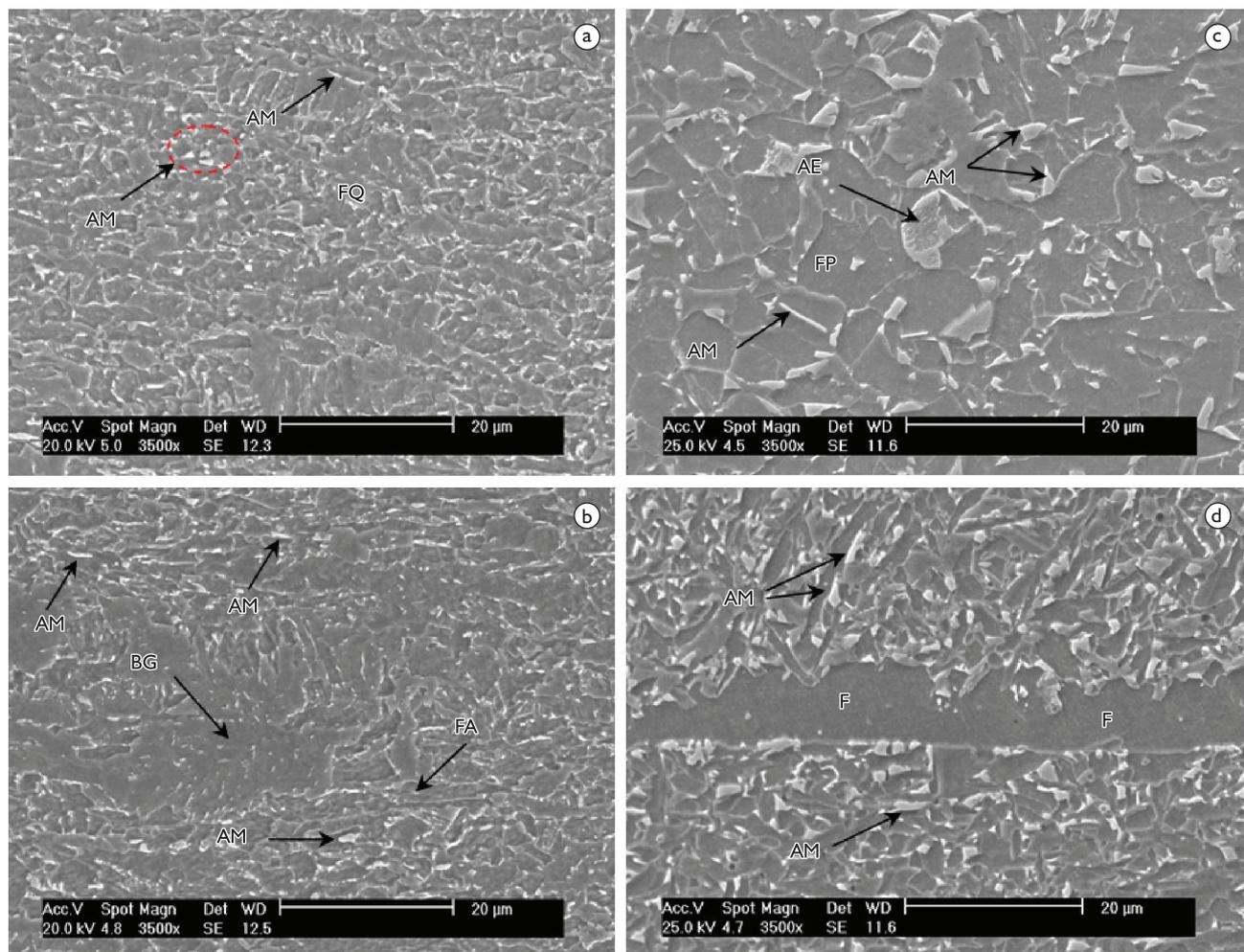


Figura 1. Imagens de elétrons secundários: (a) MB próxima à superfície; (b) MB centro da chapa; (c) RCS, solda propriamente dita e (d) ZAC. Microconstituintes: FQ: Ferrita quase Poligonal; AM: Microconstituente de Austenita/Martensita. FP: Ferrita Poligonal; AE: Agregados Eutetóides; F: Ferrita; BG: Bainita Granular; FA: Ferrita Acicular.

ataque com Nital 2%.⁽¹¹⁾ Este aspecto também é constatado por S. Godet em aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*).⁽¹²⁾ Na região central, a matriz de FQ é menos refinada e está acompanhada de bainita granular (BG) e ferrita acicular (FA) em menor participação. Os grãos de AM presentes nesta região são levemente maiores e localizados nos contornos dos grãos de ferrita. Este tipo de microestrutura é típico de aços submetidos a processos de laminação controlada com resfriamento acelerado. Para a RCS, verifica-se a presença de duas regiões: a solda e a zona afetada pelo calor (ZAC); a solda (Figura 1c) é constituída por grãos pouco refinados de ferrita poligonal (FP), agregados eutetóides (AE) e microconstituente AM. Nota-se que o AM se apresenta maior nela e está localizado tanto no contorno quanto no interior dos grãos de ferrita (F). Na ZAC (Figura 1d), observam-se grãos alongados de ferrita produzidos pelo gradiente de resfriamento numa matriz refinada também composta por ferrita, além de agregados eutetóides e microconstituente AM nos contornos de grão.

3.2 Resistência à Corrosão

A Figura 2 apresenta algumas das curvas de polarização linear obtidas neste trabalho. A R_p foi calculada em cada caso pela declividade da reta determinada por ajuste linear. O coeficiente de correlação (R^2) apresenta valores de 0,999 a 1. Os valores de R^2 mostram que o método de polarização linear é adequado para a determinação da resistência à corrosão dos diferentes sistemas.

Foram realizadas de duas a quatro repetições para cada sistema metal/eletrólito. Os valores médios para cada instante de tempo, de cada sistema metal/eletrólito, estão apresentados na Figura 3. Observa-se que praticamente não há variação do valor da R_p em função do tempo; também é possível observar que a RCS mostra tendência a maiores valores de R_p , indicando maior resistência à corrosão. No caso particular da RCS, na condição de eletrólito desaerado, verifica-se uma diminuição do valor da R_p nos primeiros 20 minutos de imersão; em seguida, o valor permanece constante.

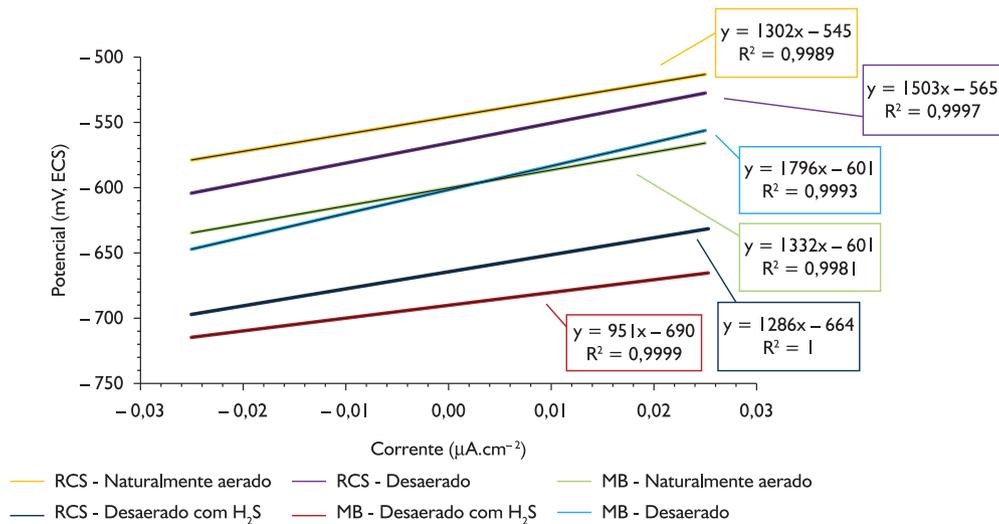


Figura 2. Curvas de polarização linear obtidas.

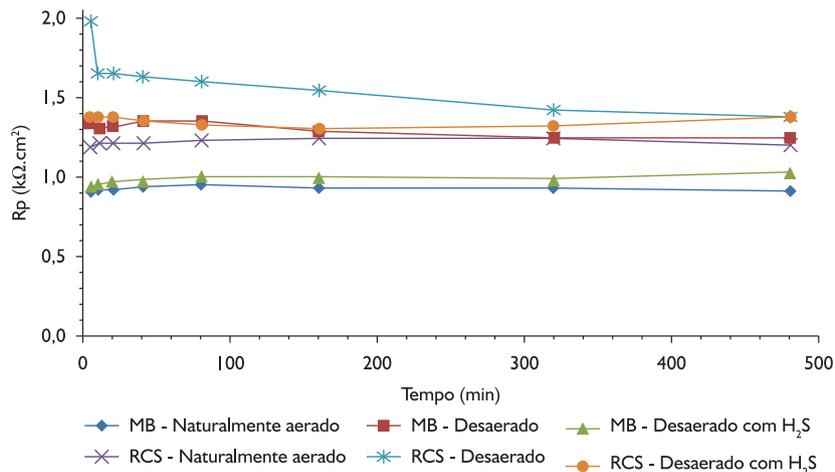


Figura 3. Valores médios da R_p de cada instante de tempo para os sistemas estudados.

Tendo em vista que a R_p praticamente foi independente do tempo de imersão, optou-se por calcular o valor médio da R_p e seu desvio-padrão, considerando-se todos os pontos obtidos para o período de 8 horas de imersão. Disso resulta o gráfico da Figura 4, onde é possível discutir a resistência à corrosão do MB e da RCS em solução aquosa de CH_3COOH 0,5%, nas condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada com H_2S . A Figura 4 mostra que a RCS sempre apresenta maior resistência à corrosão do que o MB. Provavelmente, isso é consequência da composição química destas duas regiões: a RCS contém maiores teores de Ni, Cu e Mo⁽¹³⁾ (Tabela I), que estão sendo mais eficientes em melhorar a resistência à corrosão do que os teores de Cr, Ti, Nb e V presentes no MB. Além disso, o

teor de P é menor para a RCS, sendo que este elemento é mencionado como prejudicial à resistência à corrosão em ácido sulfúrico.⁽¹⁴⁾

Por meio da Figura 4 também é possível depreender que, para as duas regiões analisadas, a condição naturalmente aerada é mais severa seguida da desaerada contendo H_2S . A condição desaerada é a menos agressiva para as duas regiões. Esse comportamento é justificado pelo efeito o teor de oxigênio no eletrólito sobre a reação catódica, e demonstra que o H_2S pode acelerar, levemente, a corrosão.

3.3 Morfologia de Corrosão

A Figura 5 apresenta o aspecto das superfícies corroídas examinadas em MO. Nota-se corrosão do tipo uniforme, com alguns sinais de corrosão localizada. Observa-se que, na condição naturalmente aerada, devido à presença de oxigênio, a superfície do material está muito mais corroída do que nas outras duas condições onde se pode observar os riscos da lixa 600. Ademais, é importante mencionar que o ponto escuro presente na Figura 5e é um exemplo de uma cavidade resultante da remoção de inclusão devido ao processo de corrosão localizada. Tal comportamento também é observado por Migliaccio et al.⁽⁷⁾ que constata um processo de corrosão preferencial nas interfaces matriz/inclusão de óxidos, podendo levar à remoção da inclusão.

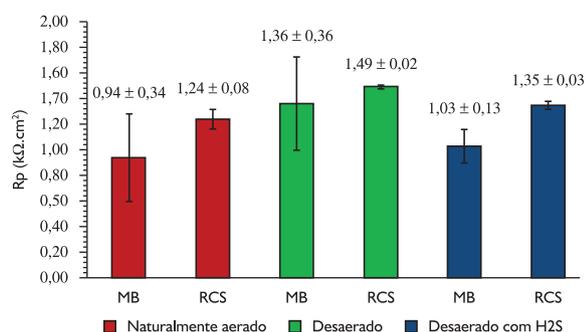


Figura 4. R_p do MB e da RCS para os diferentes eletrólitos.

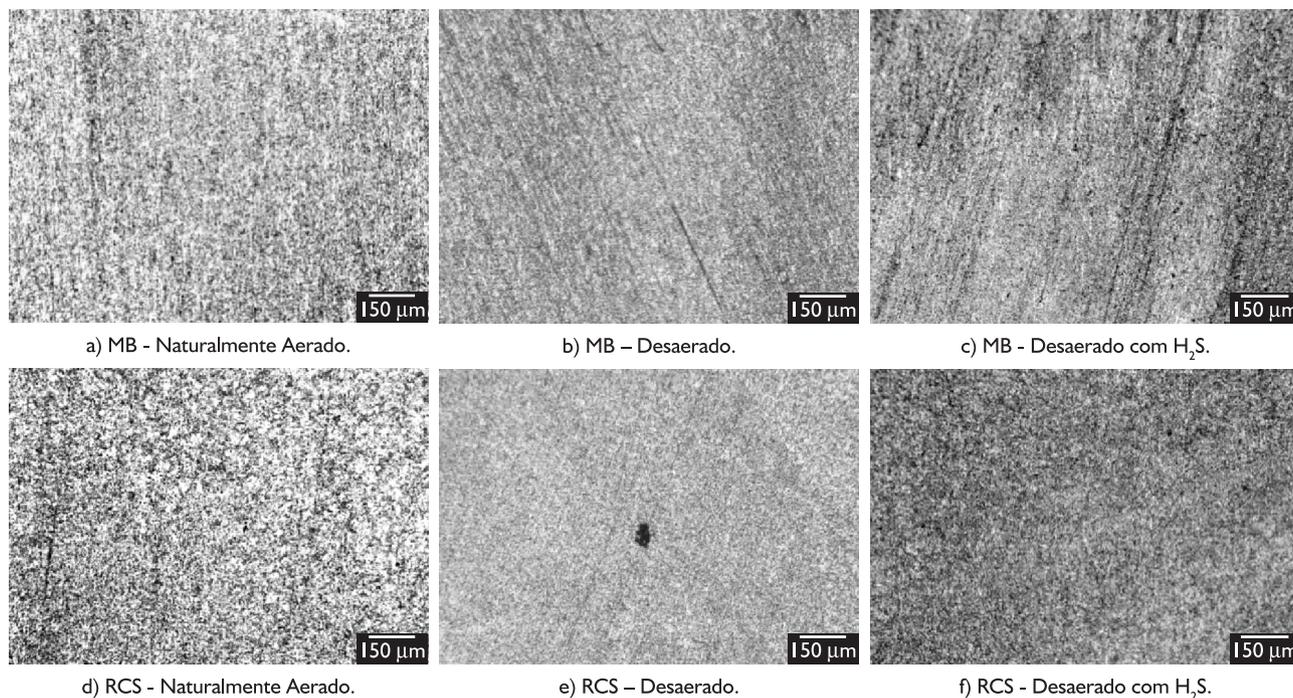


Figura 5. Aspecto das superfícies corroídas. Imagens obtidas por MO. Nota-se corrosão uniforme e, em alguns pontos, sinais de corrosão localizada (particularmente em (e)). Aumento: 100×.

Conforme comentado anteriormente, as amostras extraídas da RCS englobam a solda e a ZAC; isso pode ser verificado na Figura 6. Nela, verifica-se também a corrosão uniforme sofrida na ZAC, a qual conseguiu

revelar os contornos de grão. Na região da solda ainda se observam as linhas originais de lixamento, justificando sua maior resistência à corrosão quando comparada com a ZAC.

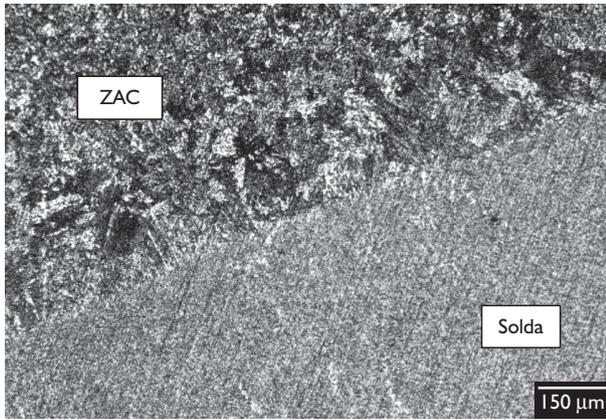


Figura 6. Aspecto da superfície corroída por 8 horas, de um corpo-de-prova da RCS, em CH_3COOH 0,5% desaerado. Imagem obtida em MO. Nota-se a ZAC e a solda propriamente dita. Aumento: 100×

A Figura 7 apresenta algumas das superfícies examinadas em MEV. Os exames revelam que, em todas as condições, são encontradas inclusões onde a interface metal/inclusão apresenta corrosão preferencial. Além disso, na presença de H_2S ocorrem mais pontos de corrosão localizada. Algumas inclusões foram analisadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e mostram tratar-se de óxidos de Al, Mn, Mg (Figuras 7a, b, e, g), óxidos de Si (Figuras 7d, f, i) e óxidos de Si e Al (Figura 7h). Apesar do baixo número de inclusões analisadas, a composição química (Tabela 1) sugere que no MB prevaleçam as inclusões contendo Al, uma vez que seu teor é maior do que o correspondente na RCS. Os resultados da análise são retornados na forma de espectro, como o mostrado na Figura 8, que está associado à inclusão mostrada na Figura 7a. Resultados similares são encontrados em trabalho anterior.⁽⁷⁾

MB Naturalmente Aerado.	MB Desaerado.	MB Desaerado com H_2S .
<p>12.000x</p>	<p>5000x</p>	<p>250x</p>
<p>6500x</p>	<p>12.000x</p>	<p>3500x</p>
RCS Naturalmente Aerado.	RCS Desaerado.	RCS Desaerado com H_2S .
<p>12.000x</p>	<p>5000x</p>	<p>1500x</p>

Figura 7. Imagens de elétrons retroespalhados das superfícies corroídas.

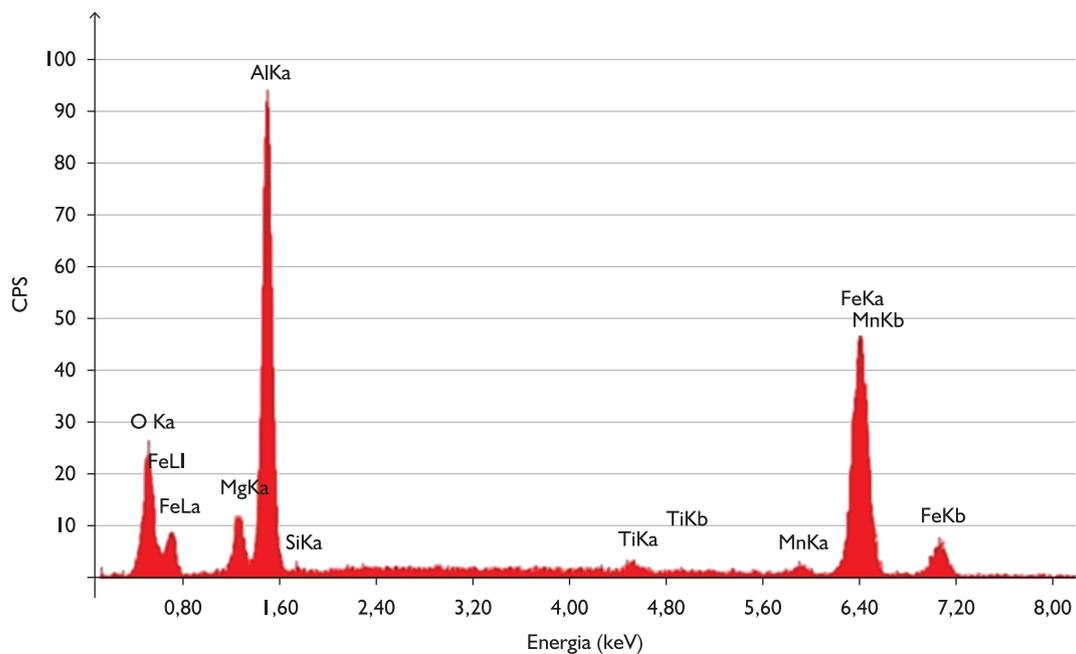


Figura 8. Análise química de inclusão denotada pelo número 1 na Figura 7.

4 CONCLUSÕES

- As resistências à corrosão do metal base mantêm-se constantes durante 8 horas de imersão nas soluções aquosas contendo 0,5% de CH_3COOH , nas condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada com injeção de H_2S . O mesmo pode ser dito em relação à região da solda imersa nas soluções naturalmente aerada e desaerada contendo H_2S . Na região da solda, para a condição desaerada, ocorre uma queda nos primeiros minutos de imersão (20 minutos) e, em seguida, a resistência à corrosão mantém-se constante;
- A região de cordão de solda apresenta maior resistência à corrosão do que o metal base nas três condições de eletrólito estudadas. Novas pesquisas são necessárias para verificar se este

comportamento está relacionado com a composição química, particularmente os teores de Cu, Ni, Mo e P;

- O eletrólito mais agressivo, tanto para o metal base quanto para a região de cordão de solda, é o naturalmente aerado, seguido do desaerado com presença de H_2S , e, por fim, o desaerado;
- A morfologia de corrosão predominante é a uniforme, sendo encontrada maior incidência de corrosão localizada, preferencialmente nas interfaces metal/inclusão, quando o eletrólito continha H_2S .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Ensinar com Pesquisa da Pró-Reitoria de Graduação da USP, à CBMM e à TenarisConfab, pelo apoio na execução dos experimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 FERNANDES, F.; SANTOS, E. M. *Reflexões sobre a história da matriz energética brasileira e sua importância para a definição de novas estratégias para o gás*. 2004. Disponível em: <http://www.bgfconsultoria.com.br/pag/documents/Rio_Oil_Gas.htm> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 2 Maior gasoduto do Brasil foi inaugurado por Lula. *Jornal de Angola*, 28 mar. 2010. Disponível em: <http://jornaldeangola.sapo.co/13/0/maior_gasoduto_do_brasil_foi_inaugurado_por_lula> Acesso em: 18 dez. 2010.

- 3 SANTOS, S. P. Sistema de gestão de logística de transporte de gás natural por gasodutos. 2008. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0612536_08_cap_05.pdf> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 4 INFOMET. *Aços microligados – ARBL – de alta resistência e baixa liga*. Disponível em: <http://www.infomet.com.br/metals-e-ligas-conteudos.php?cod_tema=&cod_secao=&cod_assunto=117> Acesso em: 21 dez. 2010.
- 5 HIPPERT JUNIOR, E. Investigação experimental do comportamento dúctil de aços API X70 e aplicação de curvas de resistência J- Δa para previsão de colapsos em dutos. 2004. 167 p. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3135/tde-08092004-114717/pt-br.php>> Acesso em: 21 dez. 2010.
- 6 NATURALGAS.ORG. *What is natural gas?* Disponível em: <<http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 7 MIGLIACCIO, R. I. et al. Aspectos da corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE 2010, Rio de Janeiro. [S.l.: s.n.], 2010.
- 8 WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Edusp, 2003.
- 9 NACE INTERNATIONAL. *NACE Standard TM0177-2005*. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. Houston, 2005.
- 10 KRAUSS, G.; THOMPSON, S. W. Ferritic microstructures in continuously cooled low – and ultralow – carbon steels. *ISIJ International*, v. 35, n. 8, p. 937-45, 1995.
- 11 GONZÁLEZ RAMÍREZ, M. F. *Estudo da transformação durante o resfriamento contínuo e da microestrutura do aço microligado X80 utilizado na construção de tubos para transporte de gás natural e petróleo*. 2008. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-10112008-112546/pt-br.php>> Acesso em: 26 mar. 2011.
- 12 GODET, S.; GEORGES, C.; JACQUES, P. J. On the austenite retention in low alloy steels. In: SYMPOSIUM ON AUSTENITE FORMATION AND DECOMPOSITION, 2003, Chicago, IL. *Austenite formation and decomposition*. Metals Park: Iron & Steel Society, 2003. p. 523-36.
- 13 POOLE, S. W.; FRANKLIN, J. E. High-strength structural and high-strength low-alloy steels. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. Metals Park, 1990. (Properties and selection: irons, steels and high performance alloys, v. 1).
- 14 CLEARLY H. J.; GREENE N. D. Corrosion properties of iron and steel. *Corrosion Science*, v. 7, n. 12, p. 821-31, 1967.

Recebido em: 14/10/2011

Aceito em: 13/06/2012