INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização Eletroquímica de Solução Utilizada em Ensaios de Corrosão sob Esforços Mecânicos em Aço API X-80.

Adriana Forero B.[1], Walter Barreiro C.[2], José Antônio Ponciano [3]. Ivani de S. Bott [4]

Abstract

The growing demand of the transport of gas, oil and derivatives under severe service conditions, generates major challenges regarding in the specification of materials for the manufacture of pipelines. Properties suitable for these conditions, such as mechanical strength, weldability and ductility, together with resistance to corrosion and hydrogen embrittlement, and others, have been obtained with the continuous development of API class microalloyed steels. The prime objective for these steels is to maintain high strength without prejudice to the toughness, particularly with regard to welded joints. The procedure for welding, involved as in the production of the tubes as for the construction of the pipelines, can modify the properties of the base metal in the HAZ, rendering this region of the welded joints susceptible to stress corrosion cracking. This work studies resistance to stress corrosion cracking in the girth welds of API 5L -X80 tube. This paper evaluates the influence of pH and the level of H_2S in an aqueous corrosion environment characterized by the presence of Sodium Thiosulphate, indirectly generating H_2S and therefore, conditions to provoke hydrogen embrittlement. A better understanding of the characteristics of the environment is a basic condition for interpretation of its effects on the material. In this work polarization electrochemical techniques and methods for to detect sulphides based on potentiometric titration and colorimetric methylene blue and thereby to assess the levels of H_2S present in the test solution. The results obtained so far, show that the content of H_2S increases in the initial period, between 5 and 20 hours, and then falls between 10 and 30 hours. This behaviour may be attributed to the availability of reaction surface on the material to interact with the solution. It was also concluded that the variation in the concentration of H_2S for environments with different pH is not very significant.

Resumo

A crescente demanda do transporte de gás, petróleo e seus derivados sob condições severas de trabalho gera especificações de materiais para a fabricação de dutos cada vez mais exigentes. Propriedades mecânicas apropriadas a essas condições, tais como resistência mecânica, soldabilidade e ductilidade, juntamente com a resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio, entre outras, vêm sendo obtidas com o contínuo desenvolvimento de aços

[1] Mestre Eng. Materiais – PUC
[2] DSc, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – PUC
[3] DSc, MSc, Professor Associado – COPPE/UFRJ
[4] PhD, Professora Associada do DCMM – PUC

microligados da classe API. O grande desafio para estes aços é a manutenção da alta resistência sem o prejuízo da tenacidade, principalmente com relação às juntas soldadas. O procedimento de soldagem, envolvido tanto na produção dos tubos como na construção da linha dutoviária, pode modificar as propriedades do metal de base na ZTA, tornando esta região da junta soldada provavelmente susceptível à corrosão sob tensão. Este trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão sob tensão na soldagem circunferencial do tubo API 5L X80. Neste estudo buscam-se avaliar a influência do pH e do teor de H_2S na corrosividade do meio aquoso caracterizado pela presença de Tiosulfeto de Sódio, gerando indiretamente H_2S e, consequentemente, condições propícias a incidência de fragilização pelo hidrogênio. Nesse sentido, um melhor conhecimento das características desse meio é uma condição básica para interpretação de seus efeitos sobre o material. Nesse trabalho, foram utilizadas técnicas de polarização eletroquímica e métodos para determinação de sulfetos baseados em titulação potenciométrica e através do método colorimétrico de azul de metileno para aferir os teores de H_2S presentes na solução de ensaio. Os resultados obtidos até o momento mostram que o teor de H_2S aumenta nos períodos iniciais, entre 5 e 20 horas, decaindo após 10 e 30 horas. Este comportamento poderia atribuir-se á disponibilidade de superfície de reação do material para interagir com a solução. Concluiu-se também que a variação da concentração de H_2S para meios com pH diferentes não é muito significativa.

Palavras-chave: H_2S, pH, solda circunferencial, aço, corrosão, eletroquímica, sulfetos.

Introdução

Tubulações são muito usadas na indústria de petróleo e gás, tanto “on shore” quanto “off shore”. A tendência mundial aponta para a utilização de tubos com grandes diâmetros, de menores espessuras de parede e que operem sob alta pressão, fazendo com que as especificações de tubos para gasodutos, oleodutos e polidutos, se tornem cada vez mais severas. A compreensão do comportamento das tubulações, seja em fases de projeto, montagem ou durante sua operação e aplicação em diferentes ambientes, é de fundamental importância para toda a indústria de petróleo e gás. Propriedades mecânicas apropriadas como: resistência, soldabilidade, tenacidade à fratura e ductilidade; e químicas como: resistência à corrosão, resistência do aço à fragilização pelo H_2S contido no petróleo, entre outras, vêm sendo obtidas com o contínuo desenvolvimento de aços microligados da classe API e de alta resistência e baixa liga (ARBL). O grande desafio para esses aços é a manutenção da alta resistência sem o prejuízo da tenacidade, principalmente com relação às juntas soldadas.

Quando a soldagem é empregada nos processos de fabricação, uma grande variedade de problemas podem se desenvolver devido à expansão e contração nos procedimentos envolvidos, além dos efeitos de construção introduzidos, associados à ação degradante das substâncias transportadas por estes dutos. Além disso, tensões residuais, de valores muitas vezes próximos ao limite de escoamento do material, são comuns na região da solda. O procedimento de soldagem pode modificar as propriedades mecânicas do metal de base na região da zona termicamente afetada (ZTA), assim como as propriedades metalúrgicas e de resistência á corrosão, podendo ser esta região da junta soldada mais susceptível á corrosão sob tensão. Tem-se reportado que a maioria de acidentes na indústria do petróleo está relacionada com defeitos originados nas juntas soldadas, ou com a interação de defeitos no material base com defeitos em soldas, o que se deve provavelmente à presença de microestruturas menos tenazes e à ocorrência de campo de tensões aplicadas ou residuais.

Devido a todas as dificuldades anteriormente mencionadas, decidiu-se realizar este trabalho, que tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão sob tensão na soldagem circunferencial do tubo API 5L X80. Neste estudo, buscam-se avaliar a influência do pH e do teor de H_2S na corrosividade do meio aquoso caracterizado pela presença de Tiosulfeto de Sódio, gerando indiretamente H_2S e, consequentemente, condições propícias à incidência de fragilização pelo hidrogênio.

Material e Procedimento Experimental

Neste trabalho são estudados metais de base de aços API grau X-80, X-56 e juntas soldadas circunferenciais, soldadas por diferentes procedimentos, conforme mostrado na tabela 1. Observe que a junta 02 é dissimilar.

A tabela 2 apresenta a media da composição química dos aços X-80 e X-56 e a tabela 3 a composição química representativa do metal de solda referente a cada passe.

Na figura 1 pode-se observar as micrografias obtidas da caracterização microestrutural representativa do metal de solda, as quais revelam uma estrutura ferrítica, com a presença de microconstituinte AM. A morfologia do constituinte AM variou, apresentando-se massiva e parcialmente decomposta no passe de enchimento, e alongada no passe de acabamento. O metal do X80 é bainítico- ferritico e o X56 é ferrítico perlítico.

Foram preparados diferentes meios de ensaio, baseados em uma solução de Tiosulfato de Sódio, para quantificar o H_2S produzido pela reação do meio ao entrar em contato com o metal e avaliar a influência do pH e do teor de H_2S gerado, nas características do meio aquoso, caracterizado pela presença de Tiosulfato de Sódio, gerando indiretamente H_2S. Estes meios têm composição química mostrada na tabela 4.

Em uma primeira etapa, foram realizados ensaios simultâneos para determinar as concentrações de H_2S pelos métodos de Titulação colorimétrica e de Determinação potenciométrica (de acordo com os requisitos exigidos pelas normas N-2458 e N-1802 da PETROBRAS), em cada um dos ambientes especificados na tabela 3. As soluções foram preparadas com reagentes analíticos e borbulhadas com nitrogênio por 20 minutos antes de submergir os corpos de prova, para assegurar ausência de oxigênio. Os corpos de prova de geometria e dimensões similares aos desenhados para ensaios BTD (figura 2), foram suspensos num funil de separação, com capacidade volumétrica 500 ml (figura 3). Amostras de solução foram coletadas com 0, 5, 10, 20 e 30 horas de experimento e preservadas em geladeira para posterior análise.

Na segunda etapa, corpos de prova para ensaios eletroquímicos das amostras do metal de base e das juntas soldadas, de acordo com a figura 4, foram retirados dos tubos de 0,75” de espessura e 20” de diâmetro externo. Imergiu-se estes corpos de prova nos ambientes de ensaios especificados na tabela 4, em uma célula eletroquímica com uma configuração de três eletrodos, utilizando o eletrodo de aço como o de trabalho, o de calomelano como referência e um fio de platino como contraeletrodo. Os corpos de prova foram mantidos imersos na solução durante um período de tempo de 20 minutos, mantendo o sistema em circuito aberto para obter deste modo a estabilização do potencial de corrosão. Após este período de tempo, aplicou-se um potencial de – 1 V abaixo do potencial a circuito aberto varrendo-se até um de + 0,5 V acima do potencial a circuito aberto, ou potencial de corrosão. Assim foram obtidas em uma única varredura de potencial as curvas de polarização catódicas e anódicas, respectivamente. A velocidade de varredura empregada foi de 20 mV/min.

Resultados e Discussão

Determinação da Quantidade de H_2S produzido no sistema.

Ao submergir o material metálico no meio, a reação é quase imediata. Observa-se na figura 3 (0 h) o início de uma reação mais intensa na junta soldada se comparada com o material de base. Após 5 horas de ensaio, figura 5, a superfície do corpo de prova muda de brilhante para cor preta, apresentando a formação de bolhas na sua superfície, indicando a ocorrência de redução de hidrogênio nestas zonas.

Decorridas 30 horas de ensaio, figura 6, o corpo de prova é retirado do funil e seco com ar quente, e imediatamente avalia-se visualmente a camada de produtos de corrosão formada (provavelmente sulfetos). Em todos os casos a camada formada apresenta coloração preta aderente aos dedos, e em menor escala ao metal, com espessura heterogênea e porosa.

Após lavar o corpo de prova pode-se observar, figura 7, a presença de um ataque preferencial nas regiões da linha de fusão e na ZTA da junta soldada e nos extremos angulares do material base. A camada remanescente era retirada mediante decapagem com solução de Clarck. Pode-se observar, na figura 8, que ainda persiste o ataque seletivo nestas zonas mesmo após a decapagem.

Este ataque preferencial nestas zonas poderia ser explicado por varias razões:

- Nas linhas de fusão e nas ZTA, tem-se uma mudança de composição química e de microestrutura, que contribuem com a formação de micropilhas eletroquímicas que podem influenciar na distribuição dos processos anódicos e catódicos na interface.

- Uma hipótese que poderia ser levantada, na tentativa de explicar este ataque seletivo, é que a variação das características metalúrgicas (microestrutura, tamanho de grão, impurezas e outras) nestas zonas produz uma adsorção diferenciada de hidrogênio.

- Na região entre a base de medida a cabeça do corpo de prova.ocorre uma mudança de geometria (raio de concordancia) convertendo estes locais em possíveis frestas para a ocorrencia de corrosão localizada.

As amostras de solução obtidas nos diferentes tempos de ensaio foram analisadas pelo método de titulação colorimétrica no laboratório de Biocorrosão da PUC-Rio, de acordo com as especificações da norma N-1802 da PETROBRAS. Alguns resultados obtidos foram comparados na figura 9. Os resultados do método de determinação potenciométrica apresentam valores similares aos do método de titulação colorimétrica.

As amostras de solução obtidas nos diferentes tempos de ensaio foram analisadas pelo método colorimétrico de azul de metileno no laboratório de Biocorrosão da PUC-Rio, de acordo com as especificações da norma N-1802 da PETROBRAS. Alguns resultados obtidos foram comparados na figura 9. Os resultados do método de determinação potenciométrica apresentam valores similares aos do método colorimétrico.

Como neste tipo de meio corrosivo com Tiossulfato, o H_2S é produzido na superfície do metal, pela interação do meio com o material, à medida que a reação ocorre vai-se formando uma camada de produtos de corrosão, que em um tempo determinado, pode converter-se em uma camada protetora. Esta camada diminui a cinética de reação do meio com o material, e,

portanto, a cinética de produção de H_2S do sistema. Após todo o Tiossulfato ter reagido com a superfície metálica, haverá um esgotamento do tiossulfato na solução e a produção de H_2S reduzirá. Comparando os valores de concentração de H_2S nos sistemas avaliados com pH diferentes, pode-se observar na figura 9 que a variação da concentração de H_2S não é muito significativa, ou seja, que a variação do pH parece não influenciar na produção de H_2S no sistema.

Na figura 10, faz-se uma comparação dos resultados obtidos com uma concentração de Tiossulfato de 10^{-3} e 10^{-4} mol, com a junta soldada e outra sómente de metal base. Pode-se observar que estes dois parâmetros (Concentração de Tiossulfato e material), têm uma influencia significante nos resultados obtidos, pois uma menor quantidade de tiossulfato produz uma maior quantidade de H_2S no sistema. Obtendo-se também resultados similares quando se introduz um material mais puro no sistema (caso de metal base).

A camada de produtos de corrosão não é perfeita, tendendo a ser porosa, quebradiça e a se diluir por efeito da diluição do ácido. Portanto, algumas zonas, onde a camada apresenta-se quebrada ou debilitada, apresentarão locais disponíveis para reagir com o meio e aumentar, novamente, a produção de H_2S no sistema. Este mecanismo poderia explicar o comportamento zig-zag das curvas mostradas na figura 9, e o porquê de se obterem maiores concentrações de H_2S ao adicionarem-se menores quantidades de Tiossulfato ao sistema.

Curvas de Polarização

A figura 11 apresenta as curvas de polarização catódica em regime potenciostático, na solução 1, dos metais de base X80 e X56 e das quatro juntas soldadas. Pode-se observar que as curvas de polarização dos metais base e das juntas soldadas submersos no mesmo meio, não apresentam variações significativas sendo muito similares. Este comportamento se manteve em todos os ensaios, para os diferentes meios apresentados na tabela 4, indicando que o comportamento médio estacionário da interface metal-eletrólito, traduzido por essas curvas, não sofreu nenhuma variação significante.

Nas curvas catódicas obtidas para as soluções 1 e 3 (pH = 3.4) pode ser observada uma corrente limite bem marcada , num intervalo de potencial médio entre -0,78 e -1,1 V. Após este intervalo, o comportamento da curva varia, seguindo uma inclinação diferente. Este comportamento pode ser atribuído à reação de formação do H_2S no sistema de ensaio, pois essa corrente limite não é observada em curvas de polarização catódica em um meio de salmoura apenas. O ponto da curva correspondente ao início da redução de hidrogênio, onde a corrente volta a aumentar sensivelmente, ocorre por volta de -1.3 V, tanto para o metal de base quanto para a solda, neste ponto começam a aparecer bolhas na superfície do corpo de prova.

Para as curvas obtidas nas soluções 2 e 4 (pH = 4.4), embora apresentem correntes limites, a variação de direção é bem menor, comparando com as curvas obtidas para as soluções 1 e 3, (figura 12). Isso poderia ser atribuído à influência do pH na velocidade de corrosão em meios com pH < 4, neste intervalo principal fator responsável, pela velocidade da reação de corrosão, é a facilidade de desprendimento do hidrogênio. Enquanto que para meios com pH > 4, a velocidade de reação da corrosão independe do pH.

Na figura 13, podem ser observadas curvas de polarização anódica. O comportamento dos diferentes materiais em um mesmo meio não tem uma variação significativa, observa-se um pequeno deslocamento das curvas obtidas para os materiais base X80 e X56 para a direita, o qual poderia interpretar-se como uma velocidade de corrosão maior, embora este

deslocamento é muito pequeno e o aumento na velocidade de deterioração do material é imperceptível. Comportamento similar foi obtido para todos os materiais (metal base e juntas soldadas), em ensaios nos diferentes meios.

Conclusões

- Os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, mostram que o teor de H_2S produzido na superfície do metal, pela interação do meio com o material, aumenta nos períodos iniciais, entre 5 e 20 h, decaindo após 10 e 30 horas. Este comportamento poderia atribuir-se á disponibilidade de superfície de reação do material para interagir com a solução.

- A variação da concentração de H_2S produzido com a solução de Tiossulfato para meios com pH diferentes não é muito significativa, tendo maior significância a variação da quantidade de Tiossulfato adicionado al sistema e o material com o qual reage a solução.

- Na segunda etapa do trabalho, foi possível detectar a ocorrência da reação de produção de H_2S ao interagir o meio com a superfície metálica, mediante a formação nas curvas catódicas de correntes limites bem marcadas. O potencial correspondente ao início da redução de hidrogênio, onde a corrente volta a aumentar sensivelmente, ocorre por volta de -1.3 V, tanto para o metal de base quanto para a solda.

- As curvas de polarização, tanto catódicas como anódicas, de metais base e das juntas soldadas submersas no mesmo meio, não apresentam variações significativas. Este comportamento conserva-se em todos os ensaios, nos diferentes meios. Isso indica que o comportamento médio estacionário da interface metal-eletrólito, traduzido por essas curvas, não sofreu nenhuma variação significante.

Referências bibliográficas

1. ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons,Steels, and High Performance Alloys. Published in 1993. ISBN 0-87170-377-7 (v.1).SAN 204-7586. Printed in the United States of America.

2. MODENESI, P.J. Soldabilidade dos Aços Transformáveis. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Belo Horizonte, março de 2004.

3. GENTIL, V. Corrosão. 4ª Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. Brasil. 2005.

4. ROCHA, J.E. Estudo comparativo do processo catódico de redução do hidrogênio em juntas soldadas e metal de base do aço ASTM A516 grau 60. Tese de Mestrado. UFRJ. RJ, 1997.

5. GUEDES, M. O. Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio em Juntas Soldadas de um Aço Carbono-Manganês. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

6. KELLEN, R.S.L. BOTT, I.S. PONCIANO, J.A. Laboratory Investigation of Environmentally Induced Cracking of Api-X70 and X80 Pipelines Steels. 24TH International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE). June, 2005.

Tabela 1- Materiais e Juntas Estudadas.

Junta	Procedimento
01 (X80-X80)	ER
02 (X80-X56)	ER
03 (X80-X80)	ER +AT
04 (X80-X80)	AT

Tabela 2 – Media da Composição Química do Metal de Base X80 e X56 (% em peso)

Tubo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb
054 – 31137	0,082	0,134	1,735	0,014	0,006	0,166	0,022	0,195	0,01	0,017	0,048
054 - 31162	0,072	0,152	1,84	0,017	0,007	0,171	0,025	0,2	0,013	0,02	0,061
34002	0,099	0,207	1,49	0,02	0,007	0,031	0,018	0,009	0,008	0,002	0,045

Tabela 3. Media da Composição Química Representativa do Metal de Solda

Passe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb
P Raiz	0.123	0.171	1.18	0.012	0.008	0.092	0.159	0.177	0.011	0.0094	0.0165
P Enchimento	0.068	0.307	1.59	0.011	0.010	0.051	0.552	0.247	0.023	0.0167	0.0086
PAcabamento	0.071	0.325	1.62	0.011	0.011	0.042	0.612	0.246	0.025	0.0172	0.0068

Tabela 4. Composição química dos meios para os testes dos ensaios eletroquímicos

Componentes	Tiossulfato de Sódio ($Na_2S_2O_3$)	Cloreto de Sódio (NaCl)	Ácido Acético (CH_3COOH)	pH
Solução 1	10^{-3}mol/l	5%	0,50%	3.4
Solução 2	10^{-3}mol/l	5%	0,50%	4.4
Solução 3	10^{-4}mol/l	5%	0,50%	3.4
Solução 4	10^{-4}mol/l	5%	0,50%	4.4

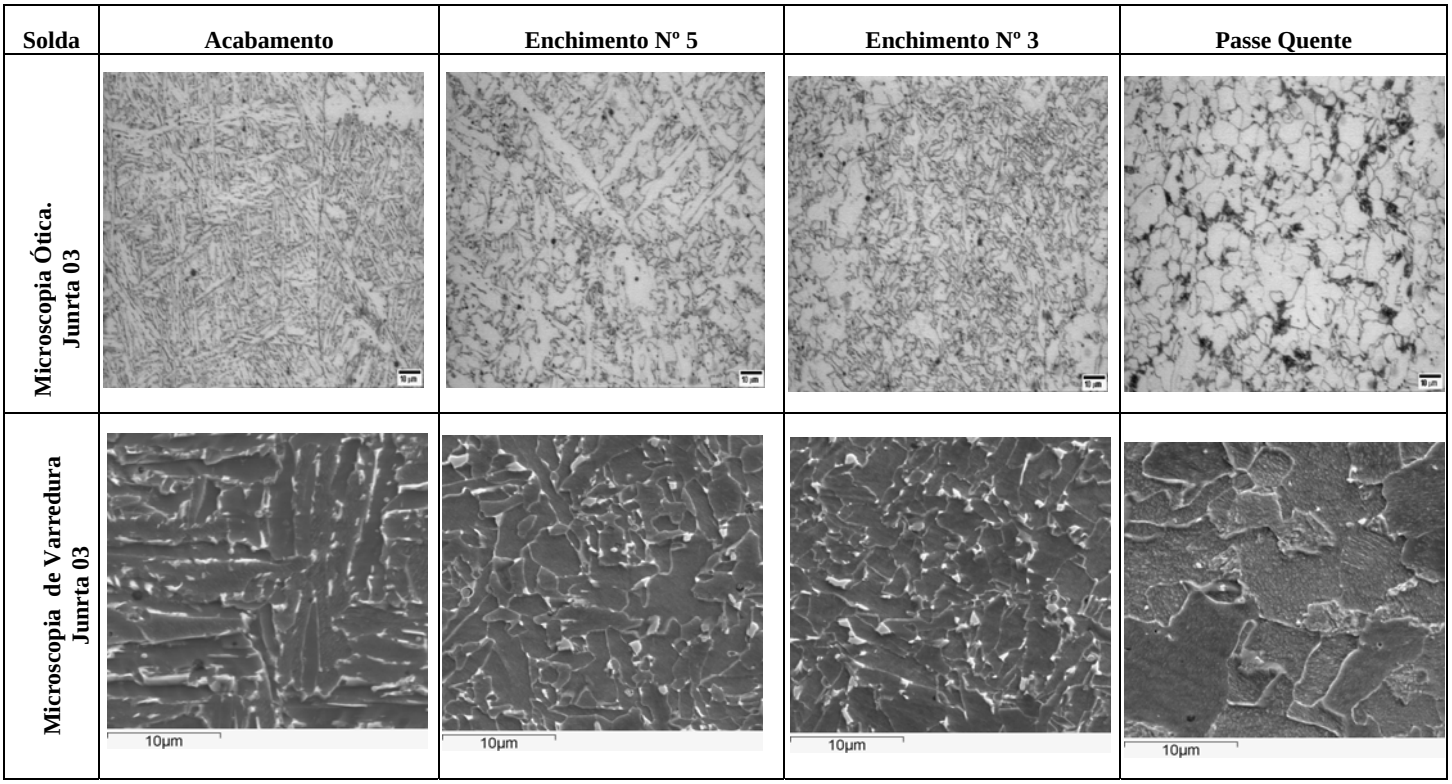
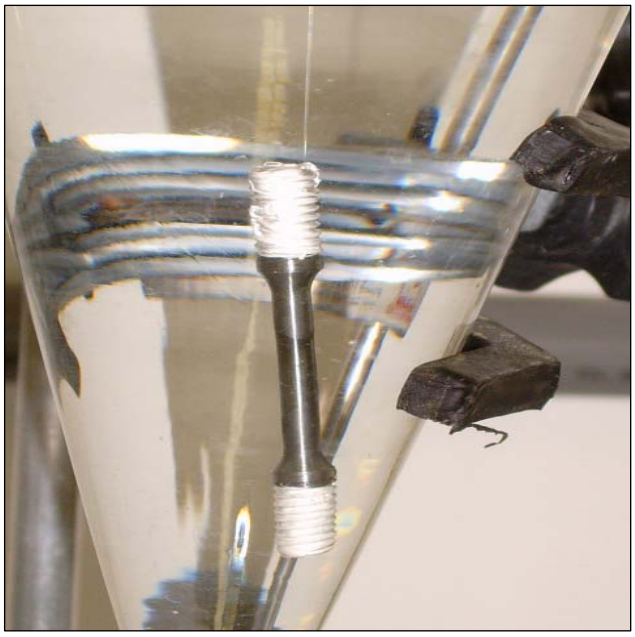


Figura 1. Caracterização microestrutural representativa do metal de solda

Figura 2. Corpo de prova para determinação de H_2S antes do inicio do ensaio.



corrosivo de tiosulfeto, para determinar o teor de H_2S produzido pela reação do meio com o material (0 horas).

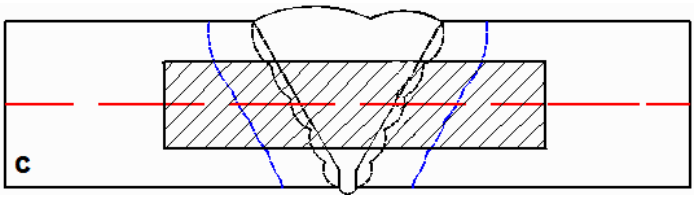


Figura 4. Esquema de amostragem dos corpos de prova para ensaios eletroquímicos.

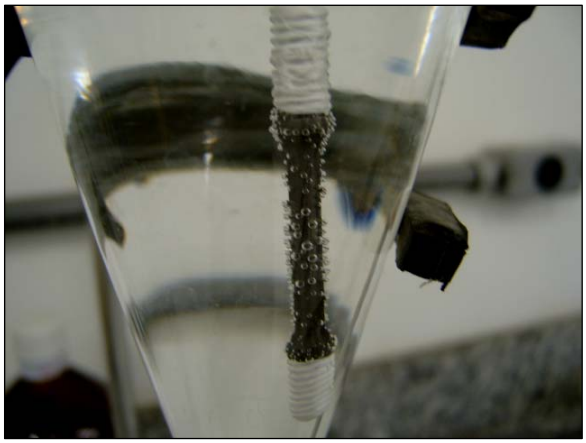


Figura 5. Aspecto visual do corpo de prova depois de 5 horas de ensaio.

Figura 6. Condição dos corpos de prova depois de 30 horas de ensaio. Avaliação da camada de produtos de corrosão formada.

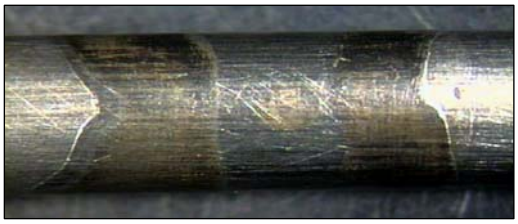


Figura 7. Condição do corpo de prova depois de tirar a camada de produtos de corrosão.

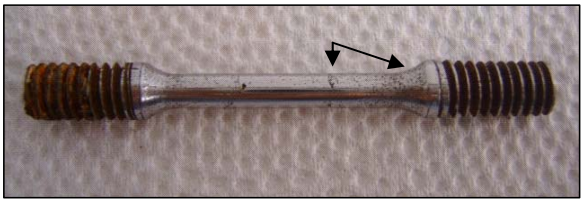


Figura 8. Condição do corpo de prova depois do decapagem.

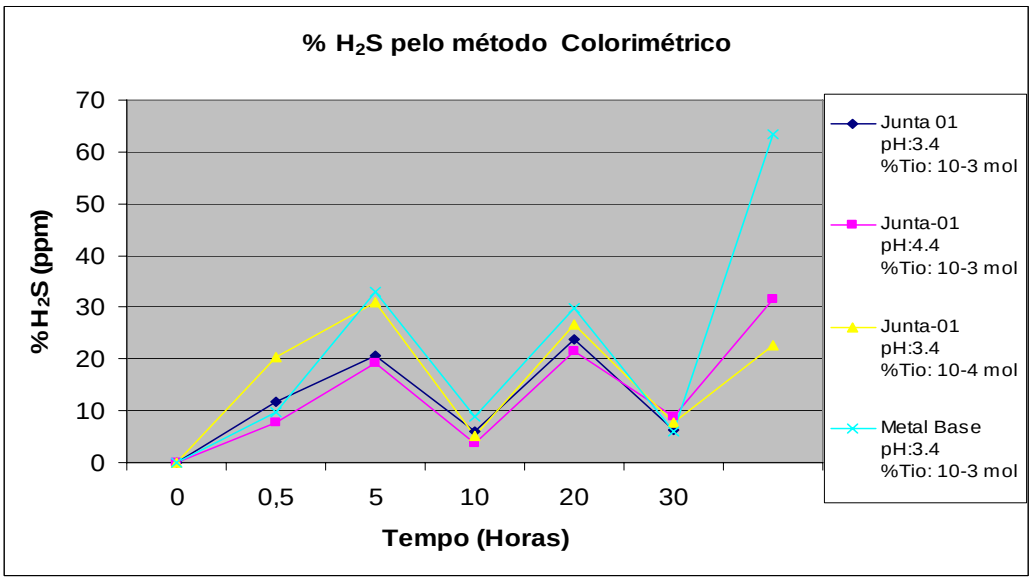


Figura 9. Gráfica comparativa da concentração de H_2S em meios corrosivos com diferente pH e diferentes quantidades de Tiossulfato.

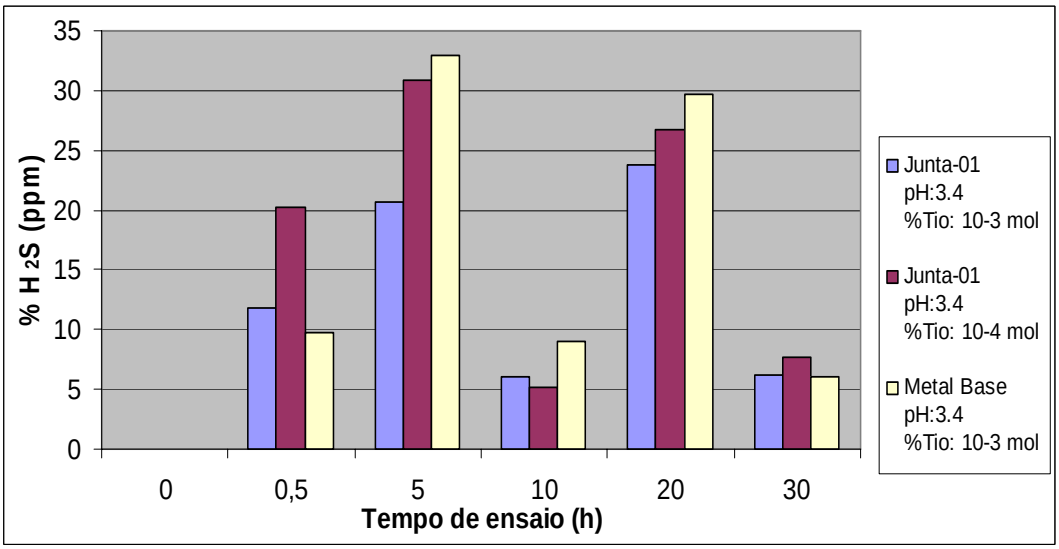


Figura 10. Gráfica comparativa da concentração de H_2S em médios corrosivos com diferente quantidade de Tiossulfato em junta soldada e material base

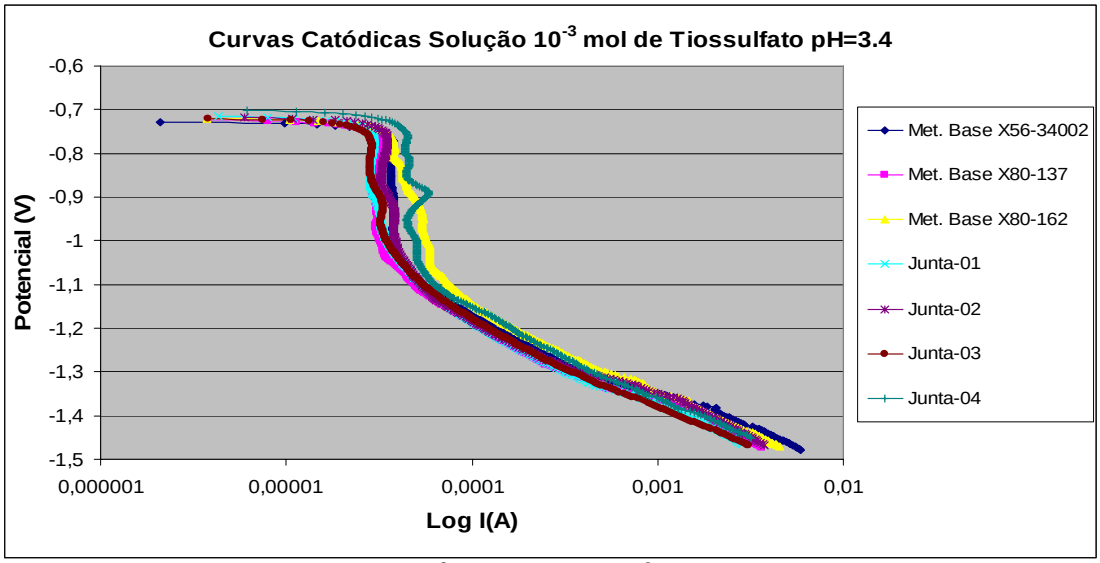


Figura 11. Curvas de Polarização catódica para as diferentes juntas e metais de base imersos na solução 1.

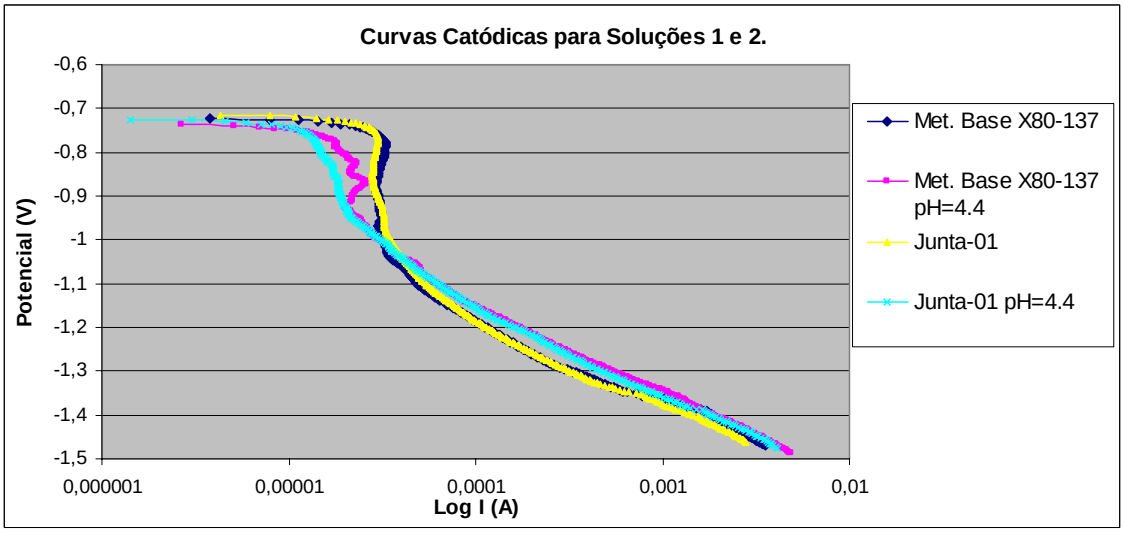


Figura 12. Comparação de curvas de Polarização catódica para meios com pH diferentes.

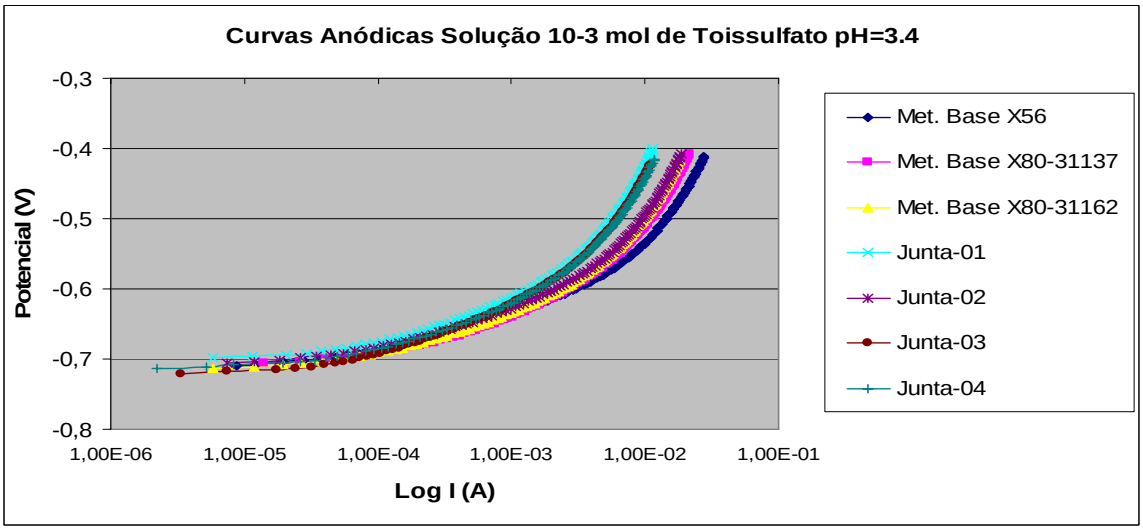


Figura 13. Curvas de Polarização anódica para diferentes juntas e metais de base imersos em solução 1.