



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico

ALEXANDRE MAGNO DE SOUZA SANT'ANNA

**EFEITO DA HIDROGENAÇÃO EM SOLUÇÃO NS4 NAS PROPRIEDADES DO
AÇO API 5L X-65**

Nova Friburgo
2010

Alexandre Magno de Souza Sant'Anna

**Efeito da hidrogenação em solução NS4 nas propriedades do aço
API 5L X-65**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais – Corrosão.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria da Penha Cindra Fonseca

**Nova Friburgo
2010**

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S232

Sant'Anna, Alexandre Magno de Souza.

Efeito da hidrogenação em solução NS4 nas propriedades do aço API 5L X-65 / Alexandre Magno de Souza Sant'Anna. – 2010.

107 f.: il.

Orientadores: Ivan Napoleão Bastos e Maria da Penha Cindra Fonseca.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Metais – Fragilização por hidrogênio – Teses.
2. Aço - Corrosão - Teses. 3. Aço – Propriedades mecânicas - Teses. 4. Tensões residuais – Teses. 5. Corrosão – Teses.
6. Hidrogenação – Teses. 7. Tubulações. I. Bastos, Ivan Napoleão. II. Fonseca, Maria da Penha Cindra. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 620.19:669.14

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Alexandre Magno de Souza Sant'Anna

Efeito da Hidrogenação em Solução NS4 nas Propriedades do Aço API 5L X-65.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais – Corrosão.

Aprovada em 29 de janeiro de 2010.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Orientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Instituto Politécnico

Prof^ª. Dr^ª. Maria da Penha Cindra Fonseca (Co-orientadora).
Universidade Federal do Fluminense

Prof. Dr. Alysson Helton Santos Bueno
Universidade Federal de São João Del Rei

Prof. Dr. Marco Antonio Santos Pinheiro
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Instituto Politécnico

Nova Friburgo
2010

DEDICATÓRIA

À minha esposa e aos meus filhos, pela compreensão e incentivo demonstrados ao longo desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, sabedoria e serenidade nos momentos difíceis.

Ao Professor Ivan Napoleão Bastos – meu orientador e amigo, pela paciência, compreensão, dedicação, sabedoria, e principalmente, pelo conhecimento transmitido ao longo do curso.

À Professora Maria da Penha Cindra Fonseca – minha co-orientadora e amiga, pelo carinho com seus discentes, entusiasmo e dedicação ao ensino.

Ao Professor Norberto Cella, pela recepção e incentivo ao meu retorno aos bancos acadêmicos, e principalmente, pela dedicação à docência.

Ao Professor Marco Antonio Santos Pinheiro, pela simplicidade e paciência na transmissão de conhecimentos.

Ao Professor Gustavo Mendes Platt, pelo desenvolvimento e adaptação do programa computacional para análise do equilíbrio químico das substâncias presentes na solução utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Ao Aluno Rafael Boquimpani Reis – IPRJ, pelo desenvolvimento do programa computacional para determinação do tempo de hidrogenação das amostras.

Aos Técnicos Jorge e Humberto da Oficina Mecânica - IPRJ, pela dedicação e zelo na confecção das amostras para os ensaios mecânicos.

Ao Técnico Ricardo do Laboratório de Polímeros - IPRJ, pela paciência e entusiasmo demonstrados na realização de ensaios de tração.

Ao Técnico Joel Fonseca dos Santos do Laboratório de Imagens – IME, pela amizade, simplicidade e dedicação evidenciados durante a realização das análises morfológicas das superfícies de fratura das amostras.

À Empresa Ford Motor Company, pela realização do tratamento superficial por jateamento de partículas nas amostras de ensaio de tração.

À Empresa Apolo Tubos e Equipamentos, pelo fornecimento do material utilizado no presente estudo.

A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

RESUMO

SANT'ANNA, Alexandre Magno de Souza. Efeito da hidrogenação em solução NS4 nas propriedades do aço API 5L X-65, 2010. X f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

O comportamento do aço API 5L X65 foi estudado em solução sintética NS4. Estudou-se o efeito da hidrogenação ao aplicar um potencial catódico nas amostras de tração e de impacto Charpy. Estas amostras foram imersas em solução saturada de sulfato de cobre para evitar a saída de hidrogênio, sendo posteriormente foram testadas à tração e ao impacto. Algumas amostras foram tratadas superficialmente por *shot peening* antes de serem hidrogenadas. Após todos esses tratamentos foi medida a tensão residual nas amostras por tensometria de raios X. Adicionalmente, foram levantadas curvas de polarização anódica e catódica do aço na solução NS4 desaerada com nitrogênio gasoso e simulado o equilíbrio químico desta solução. As superfícies de fratura das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: Aço API 5L X-65, Fragilização por hidrogênio, Corrosão, Tensões residuais.

ABSTRACT

Effect of hydrogen charging in NS4 solution on properties of API 5L X65 steel

The behavior of API 5L X-65 steel immersed in synthetic solution NS4 was studied. The changes caused on the effect of the hydrogen when applying a cathodic electrical potential on tensile and impact samples were also studied. The samples were immersed into saturate solution of copper sulfate to avoid the hydrogen desorption and after that, were performed tensile and impact tests. Some samples were submitted to shot peening process before suffering the hydrogen action. After these treatments the residual stress was determined by X ray tensometry. Additionally, cathodic and anodic polarization curves were obtained in NS4 solution deaerated with nitrogen gas. Moreover, the chemical balance of NS4 solution was performed. The fracture surfaces of the samples were analyzed using scanning electron microscopy.

Keywords: API 5L X-65 steel, Hydrogen embrittlement, corrosion, residual stress.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Rede de dutos, refinarias e terminais	23
Figura 1.2 - Distribuição das reservas de petróleo no Brasil	24
Figura 2.1 - Fluxograma do processo de fabricação UOE longitudinal para tubos de aço com costura	29
Figura 2.2 - Processo de fabricação de tubo de aço com a utilização de soldagem por alta frequência	30
Figura 2.3 - Processo de jateamento de partículas para a introdução de tensões residuais compressivas em superfícies de dentes de engrenagem	32
Figura 2.4 - Diagrama para o controle dos parâmetros do processo de jateamento de partículas	33
Figura 2.5 - Diagrama para a derivação da Lei de Bragg	36
Figura 2.6 - Sistema de coordenadas polares para determinação do estado real de tensões	38
Figura 2.7 - Microestrutura de uma amostra de aço API 5L X-70 submetida a tratamento térmico de têmpera, superfície de fratura após polarização estática em conjunto com ensaio de tração com taxa de deformação lenta	45
Figura 2.8 - Morfologia típica de corrosão sob tensão transgranular em tubulação de aço enterrada, exposta a solução aquosa de pH próximo do neutro	47
Figura 2.9 - Superfície externa do tubo API 5L X-65, com a presença de trincas e corrosão por pites próximo ao local de ruptura, após 19 anos de operação da tubulação	49
Figura 2.10 - Superfície de fratura de aço de alta resistência mecânica, após ensaios de tração com taxa de deformação lenta: aço com microestrutura martensítica - superfície de fratura com características de modo frágil; aço com microestrutura perlítica - superfície de fratura com características de modo dúctil	52
Figura 3.1 - Posição de retirada das amostras do tubo de aço: ensaio eletroquímico; ensaio de impacto Charpy; e ensaio de tração	54
Figura 3.2 - Medidor portátil de tensões mecânicas, consistindo de unidade de controle, tubo de raios-X, colimador com filme e amostra analisada	55

Figura 3.3 - Esquema de medição das tensões residuais no equipamento portátil, constituído de colimador, amostra, cassete e janelas de medição	56
Figura 3.4 - Esquema da difração de raios-X	57
Figura 3.5 - Projeção estereográfica da metodologia do equipamento portátil	58
Figura 3.6 - Filmes obtidos no aparelho portátil de raios-X: (A) filme de leitura, (B) filme de calibração	59
Figura 3.7 - Microdensitômetro	59
Figura 3.8 - Perfil experimental dos feixes difratados, com a linha de referência	59
Figura 3.9 - Dimensões da amostra e corpo de prova para ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica	60
Figura 3.10 - Interface programa SimSE 2.1 [®] utilizado na análise do equilíbrio químico da solução NS4	62
Figura 3.11 - Esquema de montagem célula eletroquímica: contra-eletródo envolvendo o eletródo de trabalho; ensaio eletroquímico de hidrogenação	67
Figura 3.12 - Condições iniciais e de contorno da Segunda Lei de Fick para gerar um perfil de concentração de hidrogênio $[c(x,t)]$ no interior da amostra	68
Figura 3.13 - Interface do programa computacional - MATLAB para obtenção do perfil de concentração de hidrogênio nos corpos de prova	69
Figura 3.14 - Desenho do corpo de prova de tração	71
Figura 3.15 - Desenho esquemático do corpo de prova de impacto Charpy	71
Figura 4.1 - Análise metalográfica realizada no metal de base em laboratório e pelo fabricante do tubo: laboratório - micrografia ótica, com ataque de nital 2%, aumento original de 200x; e fabricante - micrografia eletrônica de varredura, com ataque de nital 3%, aumento original de 200x	73
Figura 4.2 - Atividade, coeficiente de atividade e concentração do íon CO_3^{2-} em função do valor de pH da solução NS4	76
Figura 4.3 - Atividade, coeficiente de atividade e concentração do íon HCO_3^- em função do valor de pH de solução NS4	78
Figura 4.4 - Coeficiente de atividade do íon HSO_4^- em função do valor de pH da solução NS4	79

Figura 4.5 -	Atividade, coeficiente de atividade e concentração do íon SO_4^{2-} em função do valor de pH da solução NS4	80
Figura 4.6 -	Distribuição de cloreto na solução NS4	81
Figura 4.7 -	Potencial de corrosão em função do tempo para a amostra de aço API 5L X-65, em solução NS4, para a condição de ensaio aerada e desaerada	82
Figura 4.8 -	Polarização anódica e catódica do aço API 5L X-65, na condição de ensaio aerada e desaerada	84
Figura 4.9 -	Polarização anódica e catódica do aço API 5L X-65, na condição de ensaio aerada, com taxas de varreduras iguais a 0,1 e 10 mV/s, em solução NS4	85
Figura 4.10 -	Curva de polarização potenciodinâmica catódica do aço API 5L X-65 em solução aquosa NS4 - condições de ensaio aerada	87
Figura 4.11 -	Diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe - H_2O a 25 °C.....	88
Figura 4.12 -	Curvas geradas pelo programa computacional para a determinação dos tempos de hidrogenação dos corpos de prova : tração uniaxial e impacto Charpy	89
Figura 4.13 -	Tensões residuais longitudinais em corpos de prova de ensaio de tração uniaxial	90
Figura 4.14 -	Tensões residuais longitudinais e transversais em corpos de prova de ensaio de impacto Charpy	91
Figura 4.15 -	Curvas dos ensaios mecânico de tração uniaxial para os corpos de prova do aço API 5L X-65 nas condições de como recebido, como recebido – hidrogenado, <i>shot peening</i> e <i>shot peening</i> – hidrogenado....	94
Figura 4.16 -	Curvas médias dos ensaios mecânico de tração uniaxial para os corpos de prova do aço API 5L X-65 nas condições de como recebido, como recebido – hidrogenado, <i>shot peening</i> e <i>shot peening</i> – hidrogenado	95
Figura 4.17 -	Micrografias eletrônicas de varredura de amostras como recebido: amostras ensaiadas por tração uniaxial, com aumentos originais de 35, 200 e 200 vezes, respectivamente; e amostras ensaiadas por impacto, com aumentos originais de 30, 200 e 2000 vezes, respectivamente	98

Figura 4.18 - Micrografias eletrônicas de varredura de amostras hidrogenadas: amostras ensaiadas por tração uniaxial, com aumentos originais de 35, 200 e 200 vezes, respectivamente; e amostras ensaiadas por impacto, com aumentos originais de 30, 200 e 2000 vezes, respectivamente	99
Figura 4.19 - Micrografias eletrônicas de varredura de amostras hidrogenadas: amostras ensaiadas por tração uniaxial, com aumentos originais de 200, 1000 e 2000 vezes, respectivamente; e amostras ensaiadas por impacto, com aumentos originais de 200, 300 e 1000 vezes, respectivamente	100
Figura 4.20 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra do aço API 5L X-60 hidrogenado, mostrando o efeito do hidrogênio no material, evidenciado pela presença de empolamento, com aumentos originais de 1000 e 300 vezes, respectivamente	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	- Valores mínimos de limites de resistência e de escoamento de dutos, com seu respectivo emprego na indústria do petróleo, segundo a especificação API 5L X	27
Tabela 2.2	- Valores máximos de referência da composição química do aço API 5L X-65, segundo Norma API 5L	28
Tabela 2.3	- Três tipos de tensões residuais, com sua forma de apresentação e localização na estrutura ou microestrutura do material	31
Tabela 2.4	- Aplicação do processo de jateamento de partículas - Padrão Almen	34
Tabela 2.5	- Métodos para a medição quantitativa para os três tipos de tensões residuais com suas respectivas características	35
Tabela 2.6	- Índice parcial de agressividade do solo proposto por Steinrath	43
Tabela 2.7	- Índice total de agressividade do solo segundo Steinrath	43
Tabela 2.8	- Índice parcial de agressividade do solo pela bactéria redutora de sulfato pelo critério de Steinrath modificado	44
Tabela 2.9	- Possibilidades de absorção de hidrogênio pela estrutura cristalina do aço e sua origem	50
Tabela 3.1	- Especificações do tubo API 5L X-65 , fornecida pela Apolo Tubos e Equipamentos S.A	53
Tabela 3.2	- Composição química do Aço API 5L X-65.....	53
Tabela 3.3	- Composição química da solução NS4	61
Tabela 3.4	- Tempo de hidrogenação em função da espessura da seção central do corpo de prova para a concentração de hidrogênio igual a $0,262 \text{ mol H/m}^{-3}$	70
Tabela 4.1	- Valor de pH da solução NS4, nas condições aerada e desaerada.	74
Tabela 4.2	- Potencial de corrosão do aço API 5L X65 para a condição de ensaio aerada e desaerada	82
Tabela 4.3	- Densidade de corrente de corrosão para a condição de ensaio aerada e desaerada	83
Tabela 4.4	- Tempo de hidrogenação em função da espessura dos corpos de prova dos ensaios mecânicos tração e impacto Charpy	90
Tabela 4.5	- Valores médios de tensões residuais existentes nos corpos de prova	91

Tabela 4.6	-	Ensaio de dureza Rockwell B (HBR) obtidos em laboratório e do fabricante do tubo de aço API 5L X65	92
Tabela 4.7	-	Valores médios das propriedades mecânicas do aço API 5L X65 dos ensaios realizados em laboratório e pelo fabricante do tubo	93
Tabela 4.8	-	Valores médios das propriedades mecânicas do aço API 5L X65 obtidos nos ensaios de tração uniaxial	95
Tabela 4.9	-	Valores médios de energia absorvida dos ensaios de impacto Charpy realizados em laboratório e pelo fabricante do tubo	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API -	American Petroleum Institute
ANP -	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASME -	American Society of Mechanical Engineers
ASTM -	American Society for Testing and Materials
CE -	Contra-eletrodo
CFC -	Cúbica de face centrada
CSTI -	Corrosão sob tensão intergranular
CSTT -	Corrosão sob tensão transgranular
E -	Potencial do eletrodo
E_{ehs} -	Potencial em relação à referência de hidrogênio
E_{cor} -	Potencial de corrosão
E_{ecs} -	Potencial em relação ao eletrodo de calomelano saturado
HRB -	Dureza Rockwell B
I -	Densidade de corrente
I_{cor} -	Densidade de corrente de corrosão
IPRJ -	Instituto Politécnico do Rio de Janeiro
IME -	Instituto Militar de Engenharia
LE -	Limite de Escoamento
LR -	Limite de Resistência
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
NS1 -	Solução sintética de solo nº 1
NS2 -	Solução sintética de solo nº 2
NS3 -	Solução sintética de solo nº 3

NS4 - Solução sintética de solo n° 4

PETROBRÁS - Empresa Petróleo Brasileiro S.A

pH - Potencial hidrogeniônico

SimSE - Simulador de Solução Eletrolítica

UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

UFF - Universidade Federal Fluminense

LISTA DE SÍMBOLOS

A	=	constante das propriedades elásticas do material
a	=	raio iônico
a_i	=	atividade do íon i
C	=	Concentração
C_0	=	concentração na superfície do metal
$c(x,t)$	=	concentração de hidrogênio
D	=	coeficiente de difusão ou difusibilidade
d	=	diâmetro das partículas ou distância interplanar entre planos atômicos paralelos
HV_m	=	dureza do material jateado
HV_s	=	dureza da partícula
I	=	força iônica
K	=	fator de escala
L	=	espessura da amostra
n_p	=	número de termos da série de potências
NMP/g	=	Número mais provável por grama
\bar{n}	=	bissetriz do ângulo entre o feixe incidente e o difratado
p	=	distância de bombardeamento
v	=	velocidade de impacto das partículas
T	=	temperatura absoluta
t	=	Tempo
x	=	Posição
z_i	=	carga do íon i
λ	=	comprimento de onda
θ	=	ângulo de interferência construtiva

- θ_0 = ângulo de difração para uma amostra não-tensionada
- Δd = variação da distância interplanar
- $\Delta\theta$ = Variação do ângulo de interferência construtiva
- σ = tensão aplicada
- σ_φ = tensão residual
- ε = Deformação
- ε = constante dielétrica da água a 298,15 K
- $\dot{\varepsilon}$ = taxa de deformação
- E = módulo de elasticidade ou módulo de Young
- ν = coeficiente de Poisson
- φ = ângulo azimutal
- ψ = ângulo polar
- ψ_i = ângulo de incidência de feixe de raios X
- θ_{φ, ψ_i} = ângulo de difração de feixe de raios X
- γ_i = coeficiente de atividade

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	22
1.1– História dos dutos	22
1.1.1 – No Mundo	22
1.1.2 – No Brasil	22
1.2 – Necessidade de desenvolver novas tecnologias para a fabricação de tubos	23
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 – Tubos para a indústria do petróleo	26
2.1.1 – Material para a fabricação de tubos	27
2.1.2 – Processos de fabricação de tubos de aço API 5L X-65	28
2.1.2.1 - Processo “UOE”	28
2.1.2.2 - Processo de fabricação com utilização de soldagem por alta frequência	29
2.2 – Tensões residuais no processo de fabricação de tubos	30
2.2.1 – Conceito	30
2.2.2 – Tipos de tensões residuais	31
2.2.3 – Tratamentos superficiais para introdução de tensões residuais compressivas	31
2.2.4 – Métodos para medição de tensões residuais	34
2.2.5 – Tensometria por difração por raios-X para medições de tensões residuais	35
2.3 – Corrosão em dutos de aço	39
2.3.1 – Corrosão em tubulações provocadas pelo solo	40
2.3.2 – Corrosão sob tensão em tubulações de aço	44
2.3.3 – Processo de fragilização por hidrogênio de tubos de aço	47
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 – Material	53
3.2 – Preparação das amostras	53
3.3 – Caracterização do material	54
3.4 – Análises de Tensões Residuais	54
3.4.1 - Metodologia para medição de tensão residual	55
3.5 – Ensaio Eletroquímico	60
3.5.1 – Preparação dos corpos de prova	60
3.5.2 – Solução aquosa	60

3.5.2.1 – Preparo da solução	60
3.5.2.2 – Análise do valor do pH da solução	61
3.5.2.3 – Condições de equilíbrio químico da solução	61
3.5.2.4 - Modelo Matemático	62
3.5.2.4.1 - Solução Numérica	65
3.5.3 – Determinação do potencial de corrosão	65
3.5.4 – Curvas de polarização anódica e catódica	66
3.5.5 – Ensaio eletroquímico de hidrogenação de amostras	66
3.5.5.1 – Parâmetros do ensaio eletroquímico	66
3.5.5.2 – Determinação do tempo de ensaio de hidrogenação dos corpos de prova	67
3.6 – Ensaio de dureza do material	70
3.7 – Ensaio de tração	70
3.8 – Ensaio de impacto Charpy	71
3.9 – Tratamento superficial por jateamento de partículas	71
3.10 – Morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova	72
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 – Caracterização do material	73
4.2 – Ensaio Eletroquímicos	74
4.2.1 – Solução NS4	74
4.2.1.1 - Valor do pH da solução NS4	74
4.2.1.2 – Condições de equilíbrio químico da solução	75
4.2.1.2.1 – Efeito do Carbonato	75
4.2.1.2.2 – Efeito do bicarbonato	77
4.2.1.2.3 – Efeito do bissulfato	78
4.2.1.2.4 – Efeito do sulfato	79
4.2.1.2.5 – Efeito do cloreto	80
4.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica	81
4.2.2.1 – Potencial de corrosão	81
4.2.2.2 – Curvas de polarização	83
4.2.2.2.1 – Densidade de corrente de corrosão	83
4.2.2.2.2 – Polarização anódica e catódica	83
4.2.2.3 – Ensaio de hidrogenação	86
4.2.2.3.1 – Potencial de hidrogenação	86

4.2.2.3.2 – Tempo de hidrogenação dos corpos de prova	88
4.3 – Medição de tensão residual	90
4.4 – Ensaio mecânicos	92
4.4.1 – Ensaio de dureza do material	92
4.4.2 – Ensaio de Tração	93
4.4.3 – Ensaio de Impacto Charpy	96
4.5 – Morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova	97
5. CONCLUSÃO	102
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – História dos dutos

1.1.1 – No Mundo

A história dos dutos no Mundo teve início na Antiguidade, por volta de 2.000 anos atrás. Foram descobertos vestígios ou mesmo redes completas de tubulações na Babilônia, China e Pompéia. Os chineses construíram dutos de bambus para o escoamento de gás. Os egípcios e os astecas fabricaram dutos em material cerâmico, já os gregos e romanos fabricaram os primeiros dutos metálicos de chumbo para o escoamento de líquidos.

Segundo TELLES (2001), a primeira produção de tubos de ferro fundido aconteceu por volta do século XV, na Europa Central; e o primeiro tubo de aço só foi fabricado em 1825, na Inglaterra.

Nos Estados Unidos, o primeiro oleoduto foi construído no estado da Pensilvânia, no ano de 1865, para o transporte de petróleo e possuía 8 km de extensão. Ele interligava o campo de produção à estação ferroviária.

Só em 1886, na Inglaterra, foi patenteado o primeiro tubo de aço sem costura, pelos irmãos Mannesmann.

No ano de 1930, nos Estados Unidos, entrou em operação o primeiro oleoduto para o transporte de produtos refinados de petróleo a grandes distâncias, interligado a refinaria à cidade de Bayway – Pittsburg.

1.1.2 – No Brasil

No Brasil o primeiro oleoduto que se tem registro foi construído na Bahia e entrou em operação em 1942, escoando derivados de petróleo da Refinaria de Aratu ao Porto de Santa Luzia, com uma extensão de aproximadamente 1 km.

No ano de 1953 o Governo Federal criou a Empresa Petróleo Brasileiro S.A (PETROBRAS), com o objetivo de explorar, transportar e armazenar toda a produção nacional de petróleo. A primeira medida tomada pela PETROBRAS foi a construção de oleodutos no Pólo Petrolífero da Bahia.

Somente na década de 60 entrou em operação o primeiro oleoduto de grande extensão no país, com 365 km de extensão, destinado ao escoamento dos produtos refinados de

petróleo da Refinaria Duque de Caxias, localizada no município do Duque de Caxias-RJ, para o município de Betim-MG.

O primeiro gasoduto interestadual, interligando os estados de Sergipe e da Bahia, com extensão de 235 km, entrou em operação em 1975.

Os anos 80 foram marcados pela construção de um grande número de gasodutos no país, destacando-se os destinados ao escoamento de gás natural produzidos nas Bacias do Espírito Santo e de Campos - RJ. A Figura 1.1 mostra a distribuição da malha de dutos no Brasil, interligando bacias, refinarias e terminais.

Atualmente, segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2008), a malha dutoviária brasileira é composta de 526 dutos, com uma extensão de 16 mil km, dedicado ao escoamento de petróleo e seus derivados, gás natural e outros produtos.



Figura 1.1 – Rede de dutos, Refinarias e Terminais (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

1.2 – Necessidade de desenvolver novas tecnologias para a fabricação de tubos

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), o Brasil ocupa a 15ª posição em reservas comprovadas de petróleo e 16ª em produção de petróleo no cenário mundial, sendo que 93% dessas reservas localizam-se no mar e 7% em jazidas terrestres, destacando-se o Estado do Rio de Janeiro, que detém 80,6% do total das reservas. Em 2007, o Brasil alcançou uma produção diária de 1,8 milhões de barris de petróleo e 12,7 bilhões de metros cúbicos de gás natural. A Figura 1.2 mostra a distribuição das reservas comprovadas de petróleo no cenário nacional.

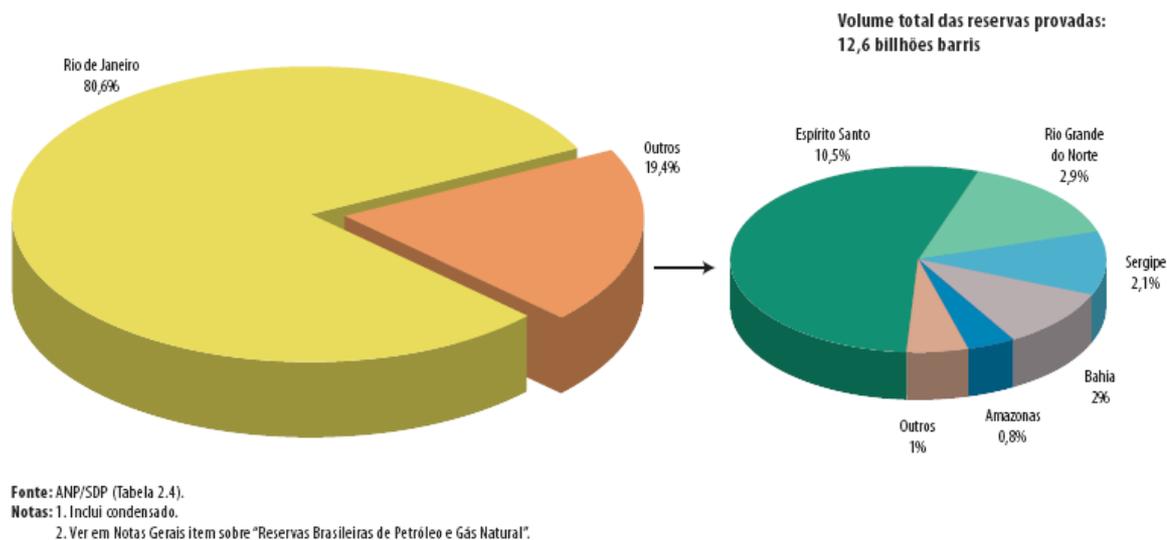


Figura 1.2 – Distribuição das reservas de petróleo no Brasil (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

Diante da necessidade de escoar a produção nacional de gás natural, petróleo e seus derivados, a indústria nacional tem procurado desenvolver novas tecnologias para a fabricação de tubos, visando aumentar o tempo de operação das tubulações e diminuir os riscos de falhas do material.

As condições operacionais de dutos empregados na indústria de petróleo são muito severas, em virtude das altas temperaturas de trabalho e, principalmente, da composição química variada do petróleo, que é uma mistura complexa de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos, constituído de átomos de carbono e hidrogênio, associados a pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais pesados.

As principais causas de falhas nas tubulações estão associadas à corrosão, à fragilização por hidrogênio e às tensões residuais oriundas do processo de fabricação dos tubos.

Segundo GENTIL (2007), a corrosão metálica é causada pela interação físico-química entre o material e o meio circundante. No mundo, grandes investimentos em pesquisas são feitos para aumentar a vida útil e a resistência à corrosão dos aços empregados na fabricação de tubos destinados à indústria de petróleo, com a finalidade de evitar danos materiais e pessoais, causados por acidentes.

A fragilização pelo hidrogênio dos aços empregados na indústria do petróleo está diretamente relacionada com o gás sulfídrico (H_2S), presente durante a extração ou processamento do óleo bruto. O H_2S , quando em contato com as paredes do tubo, promove a adsorção e posteriormente absorção do átomo de hidrogênio no metal, afetando suas propriedades mecânicas, e aumentando a taxa de corrosão e propagação de trincas, o que pode causar falhas prematuras e catastróficas de dutos de aço.

Outra preocupação com a falha do material está relacionada com a geração de tensões residuais nos processos de fabricação de tubos de aço com costura, bem como na montagem das dutovias para o transporte do petróleo e seus derivados. As tensões residuais são geradas principalmente durante os processos de soldagem, dos tratamentos térmicos e no processos de conformações mecânicas, que, quando somadas às tensões mecânicas de operação podem produzir corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio, em virtude, ainda, da corrosividade dos produtos escoados pelas tubulações.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço API 5L X-65, utilizando amostras hidrogenadas por técnicas eletroquímicas em solução simulada do solo, denominada NS4, sendo realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, ensaios mecânicos de tração uniaxial e de impacto Charpy, medições de tensões residuais e análise morfológica da superfície de fratura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Tubos para a indústria do petróleo

Tubos são condutos fechados utilizados para o transporte de líquidos, gases e sólidos, podendo ser fabricados de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos.

Na indústria do petróleo, os tubos fabricados de aço baixa liga são os mais empregados para o escoamento e transporte de petróleo e seus derivados.

Os tubos de aço são fabricados com ou sem costura, dependendo do processo de fabricação empregado. Os tubos sem costura são fabricados pelos processos de laminação, extrusão e fundição; e os com costura são fabricados pelo processo de conformação mecânica da chapa de aço, e finalizado com soldagem.

A fabricação de tubulações pressurizadas é normatizada, desde 1935, pela American Society of Mechanical Engineers (ASME), sendo determinados vários requisitos de segurança nos projetos e nas operações de dutos industriais destinados ao escoamento, armazenagem e transporte de petróleo e seus derivados. A Norma ASME B.31.8 (American National Standard Code for Pressure Piping - Gas Transmission and Distribution Piping Systems) abrange aspectos desde a fabricação de tubos até a operação de tubulações, tais como: prescrições de projetos, cálculo de espessuras e de flexibilidade, seleção e limitação de materiais, tensões admissíveis, fabricação, montagem, testes e inspeção de tubulações, dentre outras.

O American Petroleum Institute (API) foi fundado no ano de 1919, tendo como um dos objetivos a criação de especificações para a fabricação de tubos e acessórios para a construção de dutos empregados na indústria do petróleo, observando principalmente as propriedades mecânicas, composição química, dimensões, peso, etc. Ao longo dos anos, o API vem incentivando o desenvolvimento de tecnologia para melhorar as propriedades mecânicas dos aços destinados à fabricação de tubos. Um dos objetivos principais é especificar tubos com diâmetros nominais maiores e espessuras das paredes menores para operarem em alta pressão, visando o aumento do escoamento de petróleo e derivados.

A especificação API 5L X foi criada para normatizar a fabricação de tubos de aço baixa liga de alta resistência mecânica, com ou sem costura, destinados à construção de linhas de oleodutos e gasodutos, determinando os valores mínimos das propriedades mecânicas e seus respectivos empregos na construção dessas linhas.

A Tabela 2.1 mostra os valores mínimos dos limites de resistência (LR) e de escoamento (LE) de dutos, segundo a especificação API 5L X, para emprego na indústria do petróleo.

Tabela 2.1 - Valores mínimos de limites de resistência e de escoamento de dutos, com seu respectivo emprego na indústria do petróleo, segundo a especificação API 5L X (TELLES, 2001).

Grau	LE (MPa)	LR (MPa)	Emprego
X-42	284	412	Dutos não submetidos à pressão, onde a redução de peso é importante.
X-46	314	431	
X-52	353	451	
X-56	382	490	
X-60	412	510	Dutos submetidos à média e alta pressão, e onde a preocupação com o peso já é bem considerada.
X-65	441	530	
X-70	481	569	Dutos submetidos à alta pressão onde a redução de peso é importante.
X-80	549	618	Dutos submetidos à alta pressão onde a redução de peso é muito importante.

2.1.1 – Material para a fabricação de tubos

O aço baixa liga é o material mais utilizado na fabricação de tubos, principalmente na indústria de petróleo, representando 90% das tubulações utilizadas para o escoamento, armazenagem e transporte do petróleo e seus derivados. O fator predominante na utilização deste aço está na menor relação custo por resistência mecânica, além de ser um material de fácil conformação mecânica e de soldagem.

Segundo TELLES (2001), as propriedades mecânicas dos aços-carbono são influenciadas por sua composição química e pela sua temperatura de trabalho. O aumento do percentual de carbono na composição química produz aumento no limite de resistência, no limite de escoamento, na dureza e em sua temperabilidade, em contrapartida reduz a

ductilidade do material e dificulta o processo de soldagem durante a fabricação de tubos com costura.

Os aços-carbonos utilizados na fabricação de tubos têm o percentual de carbono em sua composição química limitado em 0,35%. Recebem a classificação de aços de baixo carbono aqueles com o teor até 0,25%; e os demais com percentuais superiores são denominados de médio carbono.

A Tabela 2.2 mostra a composição química do aço API 5L X-65, de acordo com a Norma API 5L (2000). Nota-se que está no limite inferior dos aços de médio carbono.

Tabela 2.2 – Valores máximos de referência da composição química do Aço API 5L X-65, de acordo com a norma API 5L (2000).

Composição química API 5L X-65 (em % em massa)						
C	Mn	P	S	Nb	V	Fe
0,26	1,40	0,04	0,05	0,005	0,02	Balanco

2.1.2 – Processos de fabricação de tubos de aço API 5L X-65

2.1.2.1 - Processo “UOE”

De acordo com a Norma API 5L X, a fabricação dos tubos de aço API 5L X-65 deve cumprir os seguintes processos: conformação mecânica a frio da chapa de aço com prensas dos tipos “U” e “O”; soldagem pelo processo de arco submerso; expansão interna a frio para normalização do diâmetro do tubo; ensaios não-destrutivos para detecção de defeitos (com realização de testes hidrostáticos, inspeção por raios-X e ultrassom), ensaios destinados à verificação de dimensão e peso.

O processo UOE é realizado por rolos conformadores que comprimem a chapa de aço em duas direções, inicialmente formando o “U”, onde a parte interna da chapa é deformada por compressão e a parte externa por tração, até que seja formado o “O”. Com a formação do “O”, as extremidades do tubo são soldadas para garantir o diâmetro nominal ao final do processo de soldagem. Finalizando o processo de fabricação, a expansão mecânica – “E” é executada por aplicação de pressão interna, com o objetivo de garantir o diâmetro final previsto na Norma API 5L.

A Figura 2.1 mostra o fluxograma do processo UOE utilizado na fabricação de tubo de aço com costura, fornecido pela Confab Industrial S.A (2009).

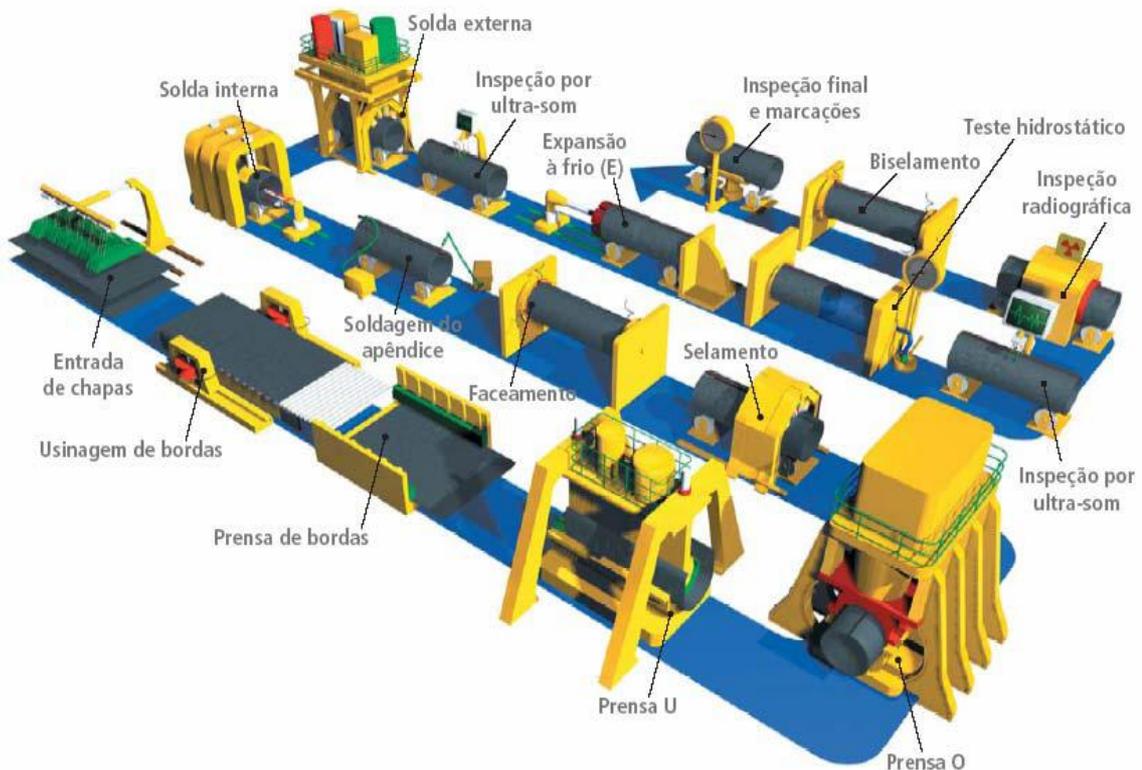


Figura 2.1 – Fluxograma do processo de fabricação UOE longitudinal para tubos de aço com costura (Confab Industrial S.A, 2009).

A verificação da integridade do tubo é realizada por ensaios não-destrutivos de raios X e de ultrassom, principalmente no cordão de solda. Esses ensaios verificam a existência de defeitos ou trincas que possam comprometer a integridade das tubulações quando em operação.

Testes hidrostáticos são realizados nos tubos para verificar se as tensões admissíveis estão de acordo com a Norma API 5L, com a finalidade de evitar a falha prematura do material em operação, com limites de escoamento e de resistência abaixo dos especificados.

2.1.2.2 - Processo de fabricação com utilização de soldagem por alta frequência

No processo de fabricação de tubos de aço API 5L X-65 pode ser utilizado a soldagem por alta frequência – High Frequency Induction Welding (HFIW). O processo, que consiste na utilização de bobinas com correntes de alta frequência para geração de correntes induzidas na região de junta das paredes do tubo, provoca o aquecimento desta região por efeito Joule.

Este aquecimento facilita a deformação localizada, que juntamente com aplicação de pressão externa nas paredes do tubo permite a formação do cordão de solda. O processo pode ser automatizado, e é utilizado para fabricação de tubos com quaisquer espessuras de parede, com uma grande velocidade de soldagem, cerca de 300 m/min. O diferencial deste processo em relação a outros processos de soldagem empregados na fabricação de tubos, consiste no aquecimento localizado da junta soldada, e que reduz as alterações no metal de base. A Figura 2.2 mostra o processo de fabricação de tubo de aço com a utilização de soldagem por alta frequência.

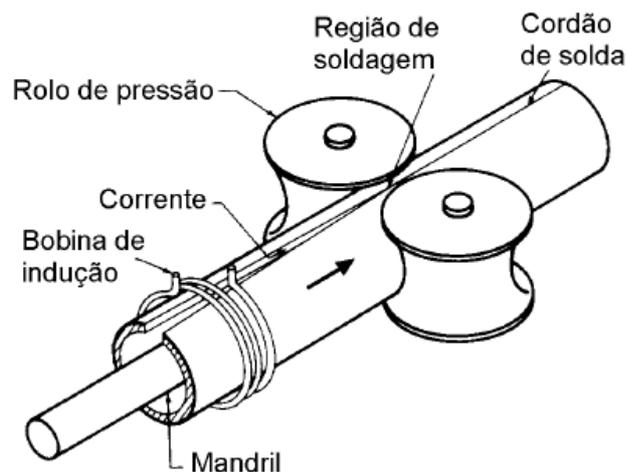


Figura 2.2 - Processo de fabricação de tubo de aço com a utilização de soldagem por alta frequência (MARQUES et al, 2005).

2.2 – Tensões residuais no processo de fabricação de tubos

2.2.1 – Conceito

As tensões residuais são tensões autoequilibradas existentes nos materiais, em condições de temperatura uniforme e sem carregamento externo (MACHERAUCH e KLOSS, 1987).

As principais fontes geradoras de tensões residuais, sejam mecânicas ou térmicas, são: usinagem, soldagem, fundição, jateamento por partículas (*shot peening*) e conformação mecânica (laminação, forjamento, trefilação, extrusão e estampagem), em virtude das deformações elásticas e plásticas sofridas pelos materiais, de modo heterogêneo, durante o processo de fabricação.

Segundo MARQUES et al (2005), o desenvolvimento de tensões residuais em peças e estruturas soldadas pode gerar diversos problemas, tais como: a formação de trincas, que

deixa o material propenso a falhar por fadiga ou por fratura frágil; e a perda de estabilidade dimensional, que provoca distorções que acabam por dificultar ou inviabilizar a montagem dos componentes soldados.

2.2.2 – Tipos de tensões residuais

Segundo MACHERAUCH e KLOSS (1987), as tensões residuais podem ser classificadas em três tipos: macrotensões, ou de 1º tipo, microtensões ou de 2º tipo e submicrotensões, ou de 3º tipo, dependendo da extensão e da localização das mesmas no material. O estado total de tensões residuais que atua em um determinado ponto do material é caracterizado pela superposição das tensões dos três tipos.

A Tabela 2.3 mostra os três tipos de tensões residuais, a forma de apresentação e localização na estrutura ou microestrutura do material.

Tabela 2.3 - Três tipos de tensões residuais, com sua forma de apresentação e localização na estrutura ou microestrutura do material (MACHERAUCH e KLOSS, 1987)

Tipo	Forma	Localização
1º	Macrotensões quase homogêneas	Nos limites de uma amostra de material ou de uma peça inteira.
2º	Microtensões quase homogêneas	Nos limites dos contornos de um grão ou entre grãos vizinhos.
3º	Submicrotensões heterogêneas	Nos limites de uma ou mais células unitárias, originadas por defeitos da rede cristalina.

2.2.3 – Tratamentos superficiais para introdução de tensões residuais compressivas

Os tratamentos superficiais para introdução de tensões residuais compressivas em materiais têm como objetivo impedir a iniciação e propagação de trincas, e em consequência, o aumento de sua vida fadiga. Este tipo de tratamento superficial é empregado em peças, estruturas e componentes que operam com tensões mecânicas trativas, e que estão propensos a falhar por fadiga.

O jateamento por partículas, cementação, nitretação e têmpera de indução são métodos utilizados para a introdução de tensões residuais em superfícies de materiais.

O método jateamento por partículas - *shot peening* consiste no bombardeamento da superfície do material de maneira uniforme, com a utilização de partículas metálicas ou cerâmicas, que podem ser esféricas ou não. Este método provoca o martelamento da superfície do material pelo impacto sucessivo de milhares de pequenas partículas em alta

velocidade. O impacto das partículas deforma a superfície do material de forma permanente, produzindo ondulações. A geração de tensões residuais superficiais compressivas acontece pelo fato de as camadas subsuperficiais do material tentar restaurar a forma original da superfície comprimindo-a.

O tratamento superficial por jateamento de partículas melhora sensivelmente as propriedades mecânicas de metais, tendo como principais benefícios o aumento do limite de escoamento do material e da resistência à fadiga mecânica e térmica. O objetivo principal deste tratamento superficial é aumentar a vida em fadiga do material, com a introdução de tensões residuais de compressão em sua superfície, para impedir a iniciação e a propagação de trincas.

A Figura 2.3 mostra o processo de jateamento de partículas para a introdução de tensões residuais compressivas em superfícies de dentes de engrenagem.



Figura 2.3 – Jateamento de partículas – *shot peening* para a introdução de tensões residuais compressivas em superfícies de dentes de engrenagem (CINDRA FONSECA, 2008).

Além dos benefícios citados, este método também é muito empregado para obtenção de selagem de porosidades em revestimentos de cromo-duro e de rugosidades controladas para retenção de lubrificantes. O processo de jateamento de partículas para a introdução de tensões residuais exige um controle rigoroso dos parâmetros de execução para se garantir a eficiência desejada.

A Figura 2.4 mostra que o controle dos parâmetros empregados no processo de *shot peening* é importante para alcançar o nível de tensões residuais superficiais desejadas no material metálico.

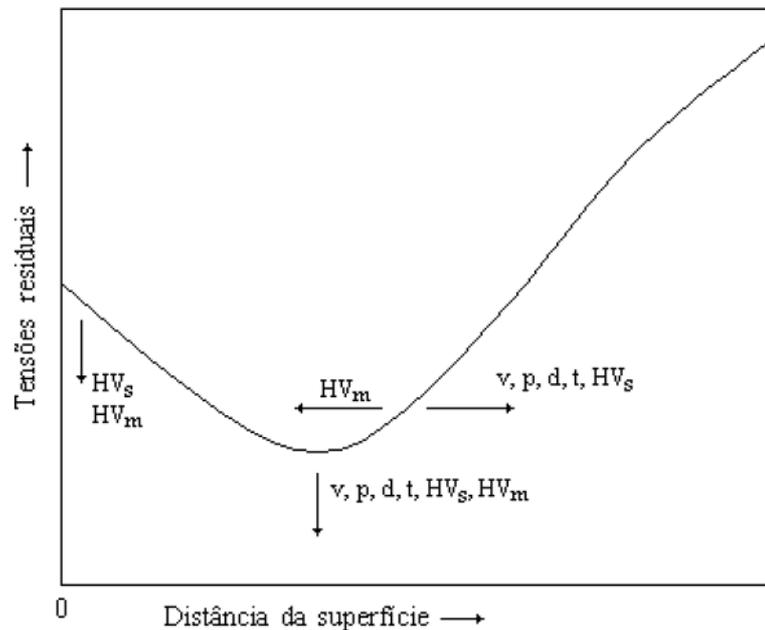


Figura 2.4 – Diagrama para o controle dos parâmetros do processo de jateamento de partículas (CINDRA FONSECA, 2008).

Onde: d = diâmetro das partículas; p = distância de bombardeamento; v = velocidade de impacto das partículas; t = tempo de tratamento; HV_m = dureza do material jateado; e HV_s = dureza da partícula.

A Norma conhecida como “Padrão Almen”, padroniza a intensidade de jateamento de partículas para produzir uma determinada deformação no material, cujo princípio é que deformações produzidas em chapas finas de aço padronizadas correspondem às aplicações de jateamento com iguais intensidades.

A Tabela 2.4 mostra a profundidade de deformação produzida em três tipos de placas de aço padronizadas pelo Padrão Almen, com dimensões, dureza e plasticidade iguais; com mesmo tipo de acabamento e espessura; e suas respectivas aplicações.

Tabela 2.4 - Aplicação do processo de jateamento de partículas - Padrão Almen
(CINDRA FONSECA, 2008).

Tipo de plaqueta	Profundidade de deformação (μm)	Aplicação
N	32 ± 1	Para introduzir tensões superficiais compressivas com pequena intensidade de jateamento com a utilização de esferas de vidro.
C	51 ± 1	Para introduzir tensões superficiais compressivas com média intensidade de jateamento com a utilização de esferas de cerâmica ou aço, são as mais utilizadas.
A	94 ± 1	Para introduzir tensões superficiais compressivas com grande intensidade de jateamento com utilização de granalhas de aço, aceleradas com bicos de pressão ou turbinas.

2.2.4 – Métodos para medição de tensões residuais

Os métodos de medições de tensões residuais são classificados em destrutivos e não-destrutivos. A aplicação dos métodos destrutivos provoca a destruição total ou parcial das amostras, enquanto que nos não-destrutivos a forma e as dimensões originais das amostras são preservadas.

Os métodos destrutivos para medição de tensões residuais, também chamados de métodos mecânicos, consistem na remoção de parte da amostra e, com auxílio de extensômetros instalados na superfície do material. As medições são realizadas para verificar o estado de deformação antes e após a remoção. A magnitude do estado de tensões residuais existente é calculada em função da diferença entre o estado de deformação inicial e o final do material. Os métodos destrutivos mais utilizados são: amostragem, furo cego e remoção de camadas.

Os métodos não-destrutivos para medição de tensões residuais utilizam radiações ou ondas eletromagnéticas para calcular o estado de tensões residuais existente na superfície e/ou em camadas internas do material. Os métodos não-destrutivos mais empregados são: Difração de raios-X, Difração de Nêutrons, Ultrassom e Ruído Magnético de Barkhausen.

Segundo MACHERAUCH e KLOSS (1987) não existem métodos fiéis, baratos e simples para a determinação quantitativa do estado de tensões residuais existente nos materiais, embora vários procedimentos tenham sido desenvolvidos ao longo do tempo.

Para a escolha adequada do método de medição de tensões residuais devemos considerar o tipo de tensões residuais existente no material, a forma e dimensão do material, o local de medição e, principalmente, o custo para a sua aplicação.

A Tabela 2.5 mostra os métodos destrutivos e não-destrutivos para a medição quantitativa dos três tipos de tensões residuais, com suas respectivas características.

Tabela 2.5 – Métodos para a medição quantitativa para os três tipos de tensões residuais com suas respectivas características (MACHERAUCH e KLOSS, 1987).

Método	Medição quantitativa	Tipo de tensões residuais	Características
Mecânico	Tensões superficiais macroscópicas	1°	Destrutivo
Difração por raios-X	Tensões residuais homogêneas	1° e 2°	Não-destrutivo
Difração de nêutrons	Tensões residuais heterogêneas	1° e 2°	Não-destrutivo
Ultrassom	Tensões superficiais e/ou internas; homogêneas e/ou heterogêneas	1°, 2° e 3°	Não-destrutivo
Ruído Magnético de Barkhausen	Tensões superficiais e/ou internas; homogêneas e/ou heterogêneas	1°, 2° e 3°	Não-destrutivo

2.2.5 – Tensometria por difração por raios-X para medições de tensões residuais

A tensometria por difração por raios-X é um método bem estabelecido e versátil para medição de tensões residuais, que pode ser utilizado em laboratório ou no campo, pois existem equipamentos portáteis, de fácil transporte e que requerem com pequenos tempos de exposição, cerca de 8 minutos para aços ferríticos.

A principal restrição ao método de tensometria por difração de raios-X é que só pode ser aplicado em materiais cristalinos, tendo em vista que este método está baseado em duas teorias: a teoria da difração de raios-X em materiais cristalinos, conhecida como a Lei de Bragg, e a teoria da elasticidade dos materiais sólidos.

A teoria da difração de raios-X estabelece que para um determinado comprimento de onda (λ) existe apenas uma distância interplanar (d) entre os planos atômicos paralelos e um ângulo de interferência construtiva (θ). Nos materiais cristalinos os átomos são organizados tridimensionalmente na rede cristalina, sendo a distância entre os planos atômicos uma característica de cada material. Caso o material venha a sofrer uma deformação elástica em

sua rede cristalina, ocorrerá uma variação da distância interplanar (Δd), em consequência uma variação no ângulo de interferência construtiva ($\Delta\theta$).

A Figura 2.5 mostra o diagrama para a derivação da Lei de Bragg, considerando as condições necessárias para as fases dos feixes de raios-X coincidirem, quando o ângulo de incidência se iguala ao ângulo de reflexão.

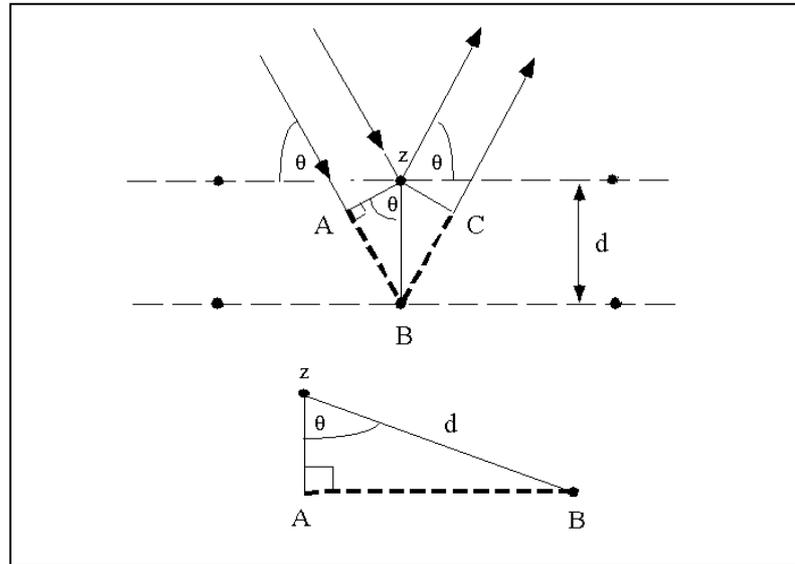


Figura 2.5 – Diagrama para a derivação da Lei de Bragg (TEIXEIRA, 2009).

Analisando a Figura 2.5 constatamos que os raios dos feixes incidentes estão sempre em fase e paralelos, até o feixe superior encontrar o átomo “z” no plano atômico superior e se refletir. O segundo feixe continua seu deslocamento até encontrar o átomo “B” no plano atômico inferior. Para que os dois feixes continuem adjacentes e paralelos, o segundo feixe tem que percorrer a distância $AB + BC$, para satisfazer esta condição, a distância $AB + BC$ tem que ser igual a um número inteiro (n) múltiplo do comprimento de onda (λ), então temos que:

$$n\lambda = AB + BC \quad (2.1)$$

Analisando o triângulo retângulo formado pelos pontos “A”, “B” e “z” na Figura 2.4, onde $Bz = d$, e aplicando a lei dos senos, temos:

$$AB = d \cdot \sin\theta \quad (2.2)$$

Como distância “AB” é igual à distância “BC”, substituindo na equação (2.2), temos:

$$n\lambda = 2 \cdot AB \quad (2.3)$$

Substituindo-se a equação (2.3) na equação (2.4), temos a equação da Lei de *Bragg*:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.4)$$

A teoria da elasticidade dos materiais sólidos está relacionada com a tensão aplicada e com a deformação sofrida pelo material. A elasticidade é a capacidade de um material se deformar, quando submetido a forças externas, e retornar, quase que totalmente, à forma e dimensões iniciais.

A constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a deformação sofrida (ε) pelo material é chamada de módulo de elasticidade ou módulo de Young (E).

A lei de Hooke pode ser escrita em duas formas:

1ª) para o estado uniaxial de tensões:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.5)$$

2ª) para o estado triaxial de tensões:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E} - \frac{\nu(\sigma_2 + \sigma_3)}{E} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma_2}{E} - \frac{\nu(\sigma_1 + \sigma_3)}{E} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma_3}{E} - \frac{\nu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E} \quad (2.8)$$

Onde:

ε_1 , ε_2 e ε_3 = deformações principais; σ_1 , σ_2 e σ_3 = tensões principais; ν = coeficiente de Poisson.

Para a aplicação da lei de Hooke na tensometria por difração por raios-X é necessário que se faça a análise do estado real de tensões existentes no material, utilizando o sistema de coordenadas polares.

A Figura 2.6 mostra o sistema de coordenadas polares para a determinação do estado real de tensões existentes no material a ser estudado.

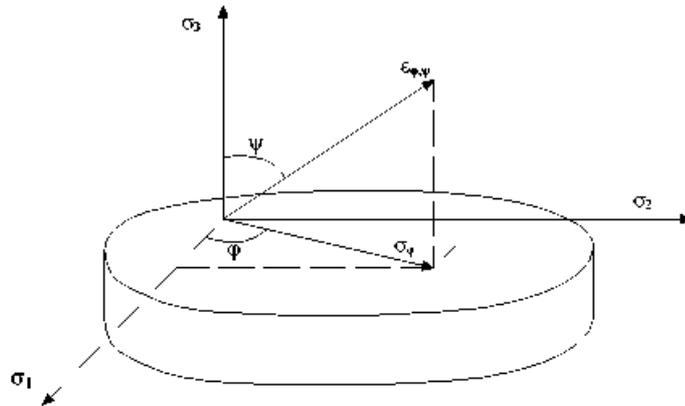


Figura 2.6 – Sistema de coordenadas polares para determinação do estado real de tensões (CINDRA FONSECA, 2008).

Onde: φ = ângulo azimutal e ψ = ângulo polar.

Para o estado real de tensões utilizando o sistema de coordenadas polares, temos a seguinte equação:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = (\sigma_1 \cdot \cos^2 \varphi + \sigma_2 \cdot \sin^2 \varphi) \cdot \sin^2 \psi - \nu \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}{E} \quad (2.9)$$

Analisando o sistema de coordenadas polares da Figura 2.6, em relação às deformações geradas pelas tensões σ_1 , σ_2 e σ_3 , temos que σ_1 e $\sigma_2 \neq 0$ (estão localizadas na superfície do material) e $\sigma_3 = 0$ (está perpendicular à superfície do material), então podemos escrever a equação (2.9) da seguinte forma:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_\varphi \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.10)$$

A equação (2.10) é aplicada na tensometria por difração por raios-X para a determinação da deformação sofrida pelo material, podendo ser utilizada em dois métodos de análise de tensões residuais: método do $\text{sen}^2\psi$, com o ângulo de incidência do feixe variando de 0 a 45°; ou no método da dupla exposição, com dois ângulos fixos de incidência do feixe, um com 0° e outro com 50°, para determinação de duas componentes de deformação ($\varepsilon_{\varphi, \psi_1}$ e $\varepsilon_{\varphi, \psi_2}$).

2.3 – Corrosão em dutos de aço

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007).

Na indústria do petróleo a deterioração de dutos e acessórios, causada pela interação físico-química do produto escoado com suas paredes internas, tem sido objeto de inúmeros estudos e pesquisas. O desenvolvimento de novas tecnologias para o controle da corrosão interna e externa de tubulações, e seus acessórios, tem exigido altos investimentos nos processos de fabricação, nos processos de proteção catódica e nos processos de revestimentos, com a finalidade de aumentar a vida útil e, principalmente, a de reduzir os riscos de falha prematura do material, que causam danos pessoais e materiais muitas vezes irreparáveis.

Segundo GENTIL (2007), as perdas econômicas causadas pela corrosão podem ser classificadas em diretas e indiretas. As perdas diretas estão relacionadas com os custos com substituição de equipamentos, peças, processos de proteção, mão-de-obra e energia. As perdas econômicas indiretas são causadas pela paralisação de linhas ou unidades em virtude de acidentes, diminuição da eficiência de equipamentos e tubulações, perda de produto escoado, contaminação dos produtos escoados e superdimensionamento nos projetos de tubos.

Segundo WOLYNEC (2003), os fenômenos de corrosão de metais podem ser reunidos em quatro grupos: corrosão em meios aquosos, oxidação, corrosão em meios orgânicos, e corrosão por metais líquidos. Noventa por cento dos casos de corrosão ocorrem em meios aquosos e no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente.

Para que ocorra uma reação eletroquímica entre dois materiais envolvidos, a troca de elétrons deve ocorrer de maneira simultânea, com o elemento redutor doando elétrons e o elemento oxidante recebendo elétrons. Essas reações também são chamadas de reações de oxirredução ou redox. A equação (2.11), por exemplo, é uma reação global de oxirredução, envolvendo o elemento químico - ferro (*Fe*), que reage com a substância química - ácido clorídrico (*HCl*), em meio aquoso:



As reações de oxiredução podem melhor ser entendidas pelas equações a seguir apresentadas.

Na equação (2.12) temos uma equação parcial de oxidação (reação de oxidação), onde o elemento ferro age como redutor, cedendo dois elétrons; e uma equação (2.13) parcial de redução, onde o íon hidrogênio age como oxidante, recebendo elétrons, originando as seguintes equações:



A reação da equação (2.12) é chamada de reação anódica, porque os elétrons são produtos na reação de oxidação, e a reação da equação (2.13) é chamada de reação catódica, porque os elétrons são reagentes na reação de redução.

Com a soma das equações (2.12) e (2.13), temos a equação iônica total de oxirredução:



A reação catódica de redução do hidrogênio (Eq. 2.14) pode dar origem a hidrogênio monoatômico (H), que se difunde pelo aço causando a fragilização pelo hidrogênio.

2.3.1 – Corrosão em tubulações provocadas pelo solo

O processo corrosivo de tubulações de aço-carbono provocado pelo solo é de extrema importância na indústria do petróleo, em virtude das grandes extensões de linhas subterrâneas de oleodutos e gasodutos. A grande preocupação é com a falha do material, a qual pode ocasionar sérios danos ao meio ambiente. Com objetivo de evitar situações catastróficas, vários estudos têm sido realizados para conhecer a natureza do solo por onde passam as tubulações, ou seja, a sua composição química, com o objetivo de desenvolver processos de proteção mais eficientes voltados para atenuar a taxa de corrosão.

Existem vários fatores que influenciam no processo corrosivo provocado pelas características morfológicas do solo onde estão enterradas as tubulações, destacando-se: a variabilidade do solo da região, as características físico-químicas, as condições microbiológicas e as condições operacionais das tubulações subterrâneas.

As condições climáticas influenciam de maneira decisiva na corrosividade do solo. O solo de regiões chuvosas é mais úmido, diminuindo a resistividade elétrica e solubilizando poluentes existentes na atmosfera. A presença de dióxido ou trióxido de enxofre na atmosfera produz a chamada chuva ácida, que ao ser absorvida pelo solo reduz o pH e a resistividade elétrica. Por outro lado, o excesso de chuva também pode ser benéfico, porque solubiliza os sais existentes nas camadas pouco abaixo da superfície, deslocando-os para camadas mais profundas. Outros fatores climáticos, como a temperatura, a umidade relativa do ar e os ventos também influenciam na umidade do solo.

A profundidade em que as tubulações são enterradas pode contribuir na redução do processo corrosivo. Em grandes profundidades, com são consideradas as maiores de 10 metros, o teor de oxigênio é baixo, bem com a resistividade elétrica e a taxa de corrosão, salvo em casos de existência de bactérias redutoras de sulfato.

Os tipos de solos em que as tubulações são enterradas têm importância significativa no processo corrosivo. Os solos argilosos são menos aerados do que os solos calcários ou arenosos. Os dutos enterrados que atravessam regiões com diferentes tipos de solos estão sujeitos à formação da pilha de aeração diferencial, onde a área anódica, responsável pela corrosão do metal, é a menos aerada.

Segundo PARKINS et al (1994), em estudo realizado com amostras de tubos de aço API 5L X-65 retiradas de tubulações enterradas de gasodutos, constataram que a presença de trincas de corrosão sob tensão do tipo intergranular nos solos formados por argila ou lodo é 7,5 vezes maior do que nos solos formados por areias ou granito. No mesmo estudo, observaram que 70% das amostras retiradas do trecho revestido com mantas de polietileno apresentavam trincas geradas por corrosão sob tensão, e que somente 14% das amostras retiradas de trechos revestidos com manta asfáltica apresentavam este tipo de corrosão.

A retirada de amostras de solo para análise nem sempre retrata sua real condição, porque durante o processo de coleta, o solo perde características importantes, como a aeração, o valor de pH, o potencial de oxirredução e a presença de microrganismos, em virtude do tempo entre a coleta e a análise em laboratório.

Como forma de atenuar essa complexidade na análise de solo, as amostras devem ser retiradas ao longo de toda a extensão da linha de oleodutos e gasodutos, com o objetivo de se obterem resultado mais próximo da realidade, mesmos que com elevação dos custos.

As características físico-químicas do solo influenciam e agem conjuntamente no processo corrosivo de superfícies metálicas de dutos. A presença de água, sais solúveis e gases no solo reduzem sua resistividade elétrica, favorecendo as reações eletroquímicas na superfície metálica das tubulações. Outra característica importante é o pH, que pode acelerar o processo corrosivo em tubulações de aço enterradas.

Segundo PARKINS et al (1994), estudos realizados com amostras de aço API 5L X-65 retiradas de tubulações de gasodutos de alta pressão, prostraram que o valor de pH do solo e a presença de substâncias corrosivas têm efeito determinante no tipo de corrosão sob tensão desenvolvida no material. Tubulações enterradas em solo de pH em torno de 9,5 desenvolveram corrosão sob tensão intergranular e corrosão sob tensão transgranular em solo com $\text{pH} \leq 6,5$. Constatou-se que a redução no valor de pH do solo está relacionado com a presença de CO_2 gerado pela decomposição de material orgânico.

As Tabelas 2.6 e 2.7 mostram o método proposto por Steinrath (TRABANELLI et al, 1972), em que são atribuídos índices parciais para cada parâmetro físico-químico que influencia a corrosividade do solo, o qual permite correlacionar a agressividade do solo com a corrosividade do aço. O índice total agressividade do solo é dado pelo somatório dos índices parciais da Tabela 2.6, cujo resultado é dado pela Tabela 2.7.

Tabela 2.6 – Índice parcial de agressividade do solo proposto por Steinrath
(TRABANELLI et al, 1972).

Parâmetros do solo			
Resistividade (ohm.cm)	Índice parcial	Potencial redox (mV/NHE)	Índice parcial
> 12.000	0	> 400	+2
12.000 a 5.000	-2	400 a 200	0
5.000 a 2.000	-1	200 a 0	-2
< 2.000	-4	0	-4
pH	Índice parcial	Umidade (%)	Índice parcial
> 5	0	< 20	0
< 5	-1	> 20	-1
Cloreto (mg/Kg)	Índice parcial	Sulfeto (mg/Kg)	Índice parcial
<100	0	ausente	0
100 a 1.000	-1	<0,5	-2
>1.000	-4	>0,5	-4
Sulfato (mg/Kg)		Índice parcial	
< 200		0	
200 a 300		-1	
> 300		-2	

Tabela 2.7 – Índice total de agressividade do solo segundo Steinrath
(TRABANELLI et al, 1972).

Classificação do solo	Índice total
Sem agressividade	> 0
Pouca agressividade	-1 a -8
Média agressividade	-8 a -10
Alta agressividade	< -10

Os microrganismos, em conjunto com outros fatores, podem determinar que a corrosividade do solo seja mais severa. A presença de bactérias influencia na velocidade das reações eletroquímicas, modifica a resistência de filme existente na superfície do metal e altera as características do meio.

Para analisar agressividade total do solo em função da concentração de bactérias redutoras de sulfato presente no solo, foi criado o critério de Steinrath modificado

(MAGALHÃES et al, 2002), que substituiu o índice parcial do potencial redox na tabela 2.7 pelo índice parcial de bactéria redutora de sulfato, conforme mostra a Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Índice parcial de agressividade do solo pela bactéria redutora de sulfato pelo critério de Steinrath modificado (MAGALHÃES et al, 2002).

Parâmetros do solo	
Bactéria Redutora de Sulfato (NMP/g)*	Índice parcial
< 2 x 10	+2
2 x 10 a 10 ³	0
10 ³ a 6 x 10 ⁴	-2
> 6 x 10 ⁴	-4

* NMP/g = Número Mais Provável por grama.

As condições operacionais de oleodutos e gasodutos são fatores importantes no processo corrosivo do solo. Fatores como a formação de pilha galvânica com outros metais e a eletrólise do aço por ação de correntes de fuga interferem fortemente na taxa de corrosão.

2.3.2 – Corrosão sob tensão em tubulações de aço

A corrosão sob tensão em tubulações de aço empregadas no escoamento, transporte e armazenagem de petróleo e seus derivados está diretamente relacionada com as condições operacionais a que estão submetidas essas tubulações. Para minimizar os custos com manutenção e substituição de peças e acessórios de linhas de oleoduto e gasodutos, vários investimentos em pesquisas têm sido feitos para atenuar as perdas com este tipo de corrosão.

Segundo GENTIL (2007), a corrosão sob tensão é a deterioração de materiais devido à ação combinada carregamentos externos e/ou residuais e meios corrosivos.

A ação conjunta de tensões e meios corrosivos reduz a vida útil de tubos de aço, provocado por falha do material. O tempo de operação de tubulações de aço está relacionado com as tensões de trabalho, com a concentração e natureza do meio corrosivo, com a temperatura de operação e com a microestrutura do material.

LIU et al (2008), em estudo realizado com amostras retiradas de tubulações de aço API 5L X-70 tratadas termicamente, constataram por ensaios eletroquímicos com aplicação de ensaio de baixa taxa de deformação, utilizando solução de solo ácido, que a alteração da microestrutura do aço provocada pelo tratamento de térmico, com a transformação de ferrita

em bainita, deixa o material suscetível à corrosão sob tensão transgranular. Os grãos grosseiros de bainita foram sensíveis à fragilização pelo hidrogênio, gerado a partir da reação do bicarbonato existente na solução em contato com o aço.

A Figura 2.7 mostra a microestrutura do aço API 5L X-70 temperado, com a presença de grãos grosseiros de bainita, e a superfície de fratura da amostra, após polarização estática de $-1,2 V_{ecs}$ associado ao ensaio tração com baixa taxa de deformação, conforme trabalho realizado por LIU et al (2008).

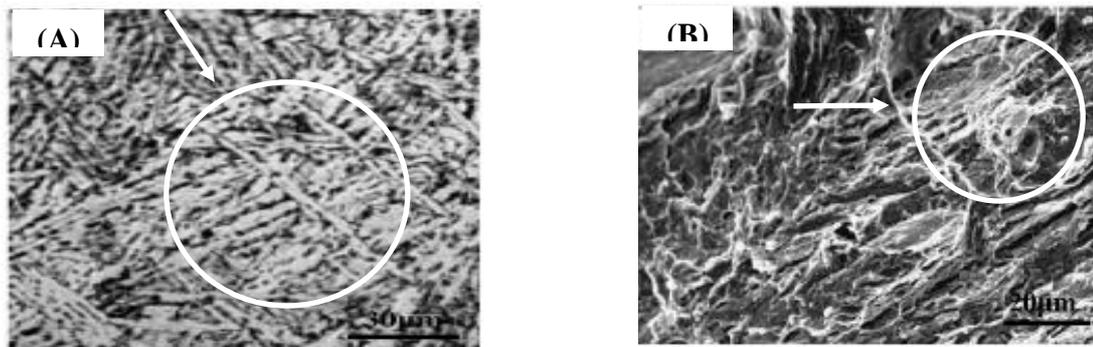


Figura 2.7 – (A) Microestrutura de um de aço API 5L X-70 temperado e (B) Superfície de fratura da amostra (LIU et al , 2008).

A etapa inicial da corrosão sob tensão em aços, conhecida como nucleação da trinca, começa com o ataque do meio corrosivo à superfície do material, dando origem à formação de pites ou, ainda, pelas discordâncias existentes na microestrutura do material, que rompem as camadas protetoras, expondo-as ao meio corrosivo.

A segunda etapa do processo corrosivo consiste na propagação da trinca, que pode ocorrer de duas formas, a intergranular e a transgranular, dependendo do caminho por onde ela se propaga.

A corrosão sob tensão intergranular (CSTI) ocorre na região dos contornos dos grãos da microestrutura do material, em virtude desta área apresentar maior energia em relação ao grão, funcionando como área anódica no processo corrosivo. A maior energia na região do contorno do grão é justificada pela sua composição química diferente em relação ao grão, causada por discordâncias, pela presença de átomos de impureza ou pela estrutura desordenada dos seus átomos. A CSTI desenvolve-se a partir da ação de carregamentos externos e/ou residuais, quando o material é exposto a um meio corrosivo, ocorrendo a propagação de trinca através do contorno dos grãos.

Segundo PARKINS et al (1994), analisando as superfícies laterais de trincas desenvolvidas por CSTI em tubulações de aço API 5L X-65, contataram que a presença de uma pequena quantidade de carboneto de ferro incorporado na película de filme agiu como inibidor da dissolução do metal, não permitindo a sua propagação.

Na corrosão sob tensão transgranular (CSTT) a propagação de trincas ocorre através dos grãos da estrutura cristalina dos metais, na presença simultânea de uma tensão externa e de um meio corrosivo, e sempre está associado a fenômenos de natureza eletroquímica.

Os materiais metálicos com estruturas cristalinas cúbica de face centrada (CFC) são os mais propensos à CSTT, em virtude da facilidade de deslizamentos dos planos cristalográficos, geralmente os planos {111} da rede cristalina, gerando discordâncias na estrutura cristalográfica, que fratura o filme passivo, facilitando a ação de produtos corrosivos.

Ainda segundo PARKINS et al (1994), o processo de desenvolvimento de CSTT está relacionado à significativa dissolução do metal das paredes laterais de trincas, em virtude da aderência expressiva de produtos corrosivos, que aumenta a taxa de propagação de trincas.

O processo de fragilização por hidrogênio dos metais também se relaciona com a corrosão sob tensão transgranular, em virtude da inclusão de hidrogênio na microestrutura do material, gerado pela reação eletroquímica entre o metal e o meio corrosivo (GENTIL, 2007).

PARKINS et al (1994) sugerem em estudo realizado em amostras de aço API 5L X-65, retiradas de tubulações enterradas, utilizadas para escoamento de gás em alta pressão, que o mecanismo de CSTT se desenvolve em solo de baixo pH, em torno de 6,5; em presença de dióxido de carbono gerado por decomposição orgânica. O CO_2 em contato com a superfície do tubo provocou a dissolução do ferro, dando origem à formação de pites e absorção do hidrogênio pela sua estrutura cristalina, facilitando a nucleação e a propagação de trincas na superfície do tubo.

CARNEIRO et al (2003), em estudo realizado para verificar a influência da composição química e da microestrutura de tubulações de aço API na fratura induzida pelo hidrogênio e na corrosão sob tensão, relataram que o tratamento térmico de revenido, transformando a microestrutura formada de ferrita/perlita em bainita/martensita, melhorou a resistência do material à fratura induzida pelo hidrogênio, e a microestrutura ferrítica/perlítica foi mais suscetível à corrosão sob tensão.

A corrosão sob tensão transgranular é bastante comum em tubulações de aço empregada no escoamento, transporte e armazenagem de petróleo e seus derivados, em

virtude da presença pelo gás sulfídrico gerado durante sua extração. A CSTT exige gastos vultosos com emprego de sistemas de proteção e tecnologia para a fabricação de tubos de aço de alta resistência mecânica para operar nestes ambientes.

Segundo CHEN et al (2009), em estudo realizado para analisar o crescimento de trinca intergranular em tubulação de aço API 5L X-65, quando em contato com solução aquosa de solo de pH próximo do neutro, utilizada para o escoamento de gás de alta pressão, constaram que este processo ocorre quando o filme de passivação das paredes da trinca é rompido por ação de deformação plástica localizada, provocada por um carregamento externo estático.

A Figura 2.8 mostra a morfologia típica de corrosão sob tensão transgranular em dutos de aço enterrados, exposta a solução aquosa de pH próximo do neutro, conforme trabalho realizado por CHEN et al (2009).

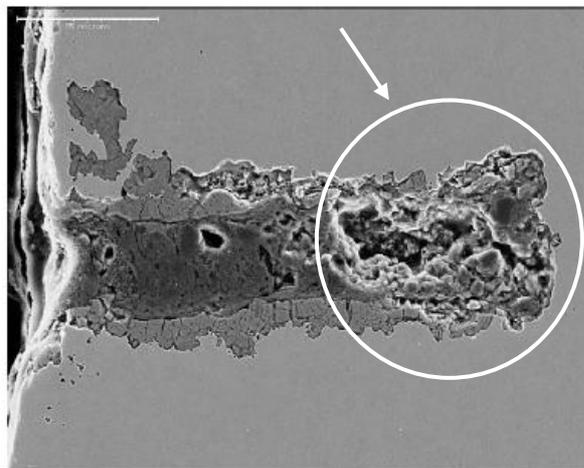


Figura 2.8 - Morfologia típica de corrosão sob tensão transgranular em tubulação de aço enterrada, exposta a solução aquosa de pH próximo do neutro (CHEN et al, 2009).

2.3.3 – Processo de fragilização por hidrogênio de tubos de aço

O gás sulfídrico (H_2S) quando em contato com superfície da tubulação de aço reage com o ferro, resultando em sulfeto de ferro e hidrogênio atômico. O hidrogênio, quando absorvido na estrutura cristalina do aço, causa sua fragilização, o que pode levar o material a falhar.

A fratura induzida pelo hidrogênio é provocada pela absorção do hidrogênio pela superfície sob forma atômica e sua adsorção nos defeitos da rede cristalina do material, onde

pode retornar à forma molecular e criar regiões de alta pressão que provocam a ruptura do material, mesmo na ausência de tensões externas.

Segundo WANG (2009) em estudo realizado com tubulações enterradas de aço API 5L X-70, utilizadas para o escoamento de óleo e gás, constatou que o hidrogênio é gerado pela reação de dissolução anódica de átomos de ferro e reação catódica de redução de íons de hidrogênio em reação corrosiva na superfície externa do tubo, e que a dissolução ativa do ferro na ponta da trinca é responsável pela sua iniciação e propagação.

A ruptura do aço por corrosão sob tensão induzida pelo hidrogênio é o mais conhecido tipo de falha do material provocada pela ação conjunta de tensões externas aplicadas ao material e pela presença de hidrogênio na estrutura cristalina, mais precisamente nos contornos dos grãos.

SMINORV (1997) apresentou o modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina do metal, em estudo realizado com o ferro e o paládio, destacando que a ação diferenciada do hidrogênio nestes materiais é atribuída à sua interação com a rede cristalina. Neste estudo, observou que quando o átomo de hidrogênio tinha efeito atrativo na rede cristalina do metal, região ao redor dos átomos de hidrogênio ou de seus agregados apresentava deformações compressivas, que inibiam a propagação de trincas e reduziam a fragilização. Quando átomos de hidrogênio tinham efeito repulsivo na rede cristalina, esses átomos se deslocavam por toda a rede até se acomodar na forma molecular em contornos de grãos, em regiões trativas em discordâncias, em microtrincas ou em superfícies de cavidades. A presença de átomos de hidrogênio na superfície de trincas gera forças repulsivas entre os seus lados opostos, ocasionando o crescimento e a propagação de microtrincas, que provocavam a diminuição da resistência e da plasticidade do material.

CHEN et al (2009) em estudo realizado com tubulações de aço API 5L X-65 enterradas, em contato com solução de solo aquosa de pH próximo do neutro, para verificar o papel do hidrogênio na corrosão sob tensão transgranular, observaram duas zonas distintas e adjacentes na superfície do tubo, uma com presença de trincas e outra em processo de corrosão por pites, e propuseram que os elétrons gerados pela reação anódica de dissolução do ferro na zona de corrosão por pites eram utilizados na reação catódica de redução de íons de hidrogênio da zona com presença de trincas, sendo o principal responsável pelo aumento da taxa de propagação de naquela região da tubulação.

A Figura 2.9 mostra a superfície externa do tubo API 5L X-65, com a presença de trincas e corrosão por pites próximo ao local de ruptura, após 19 anos de operação da tubulação.

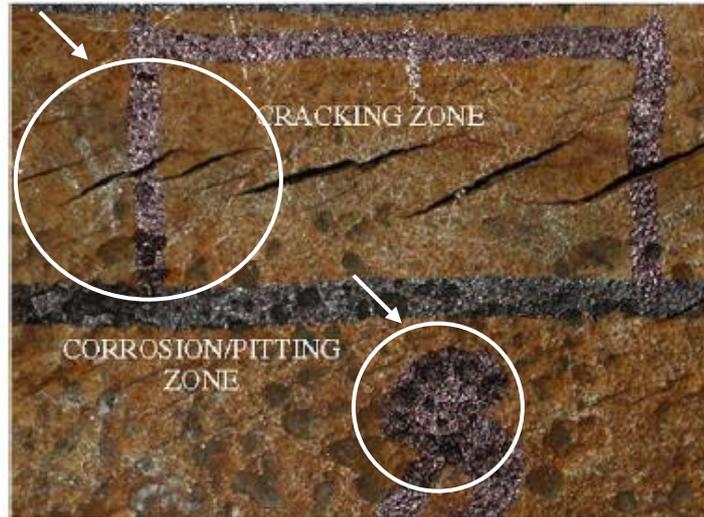


Figura 2.9 - Tubo API 5L X-65, com a presença de trincas e corrosão por pites próximo ao local de ruptura, após 19 anos de operação da tubulação (CHEN et al, 2009).

Segundo LIANG et al (2009), em estudo realizado com tubulações de aço API 5L X-80 para verificar o efeito do hidrogênio na suscetibilidade à corrosão sob tensão em solução simulada de solo, sugerem que a presença de pites profundos na superfície do material serviram para acúmulo de átomos de hidrogênio, aceleraram a deformação plástica localizada na região da ponta de trinca e facilitaram a iniciação e a propagação de trincas.

WANG (2009) em estudo realizado sobre o efeito do hidrogênio na tenacidade à fratura de tubulações de aço API 5L X-70, relatou que existem dois micromecanismos de fragilização pelo hidrogênio:

1º) O hidrogênio aumenta a plastificação localizada, caracterizada pelo hidrogênio atômico que melhora a mobilidade de discordâncias, ocasionada pelo efeito de proteção elástica, reduzindo o limite de resistência do material. Este processo de fratura é provocado pela existência de microvazios coalescentes ao longo do plano cristalográfico preferido nos deslizamentos, e que a superfície de fratura apresenta características de modo dúctil;

2º) O hidrogênio provoca a decoesão dos átomos da estrutura cristalina do metal, principalmente em regiões imediatamente à frente das pontas de trincas existentes no material, onde a presença de solução sólida de hidrogênio debilita a união dos átomos e provoca a dilatação das camadas, reduzindo a energia de fratura, e este processo de fratura apresenta morfologia frágil da superfície de fratura.

A presença do hidrogênio na microestrutura dos metais pode também ter origem durante os processos de fabricação dos tubos e acessórios, resultando na redução de suas propriedades mecânicas.

Durante o processo de fabricação, na soldagem e tratamento térmicos dos tubos, o hidrogênio pode ser absorvido pela superfície metálica, e penetrando na estrutura cristalina com facilidade devido ao seu pequeno volume atômico, sendo capaz de se difundir rapidamente pela malha cristalina.

Segundo SANTOS e MIRANDA (1998) em estudo realizado para avaliar a solubilidade de hidrogênio em materiais com estrutura amorfa e cristalina, constataram que a solubilidade do hidrogênio é muito maior em materiais com estrutura amorfa do que com estrutura cristalina, e que a difusão de hidrogênio em materiais com estrutura cristalina é independente de sua concentração, enquanto em materiais com estrutura amorfa existe uma importante dependência com a concentração de hidrogênio.

A Tabela 2.9 mostra as possibilidades de absorção de hidrogênio pela estrutura cristalina do aço e sua origem.

Tabela 2.9 – Possibilidades de absorção de hidrogênio pela estrutura cristalina do aço e sua origem (GENTIL, 2007).

Possibilidades de absorção	Origem do hidrogênio
Processos de fundição e soldagem	Provém do contato do metal em alta temperatura com umidade ou material orgânico, nestas condições tem alta solubilidade no metal em estado líquido, que após solidificação fica com altas concentrações.
Processo de decapagem ácida	Gerado pela ação de ácido clorídrico ou sulfúrico sobre a superfície do metal.
Fabricação de tensoativos	A utilização de flúor como catalisador no processo de sulfonação.
Aço em contato com substâncias químicas	Gerado pela reação do aço com solução concentrada de hidróxido aquecida.
Deposição eletrolítica	Formado pela reação catódica.
Tratamento térmico	Gerado a partir de atmosferas redutoras dos fornos, que contém hidrogênio puro ou sob forma de nitreto ou de hidrocarboneto.
Material submetido à alta temperatura	Formado a partir de decomposição térmica de hidrocarbonetos em altas temperaturas.
Material metálico em contato com água	Gerado a partir da reação do metal com água, formando óxidos e liberando hidrogênio.

A presença de hidrogênio na estrutura cristalina do metal provoca sua reação com fases não-metálicas inclusas na sua microestrutura, dando origem a produtos gasosos capazes de provocar a dilatação dessas regiões ou migrarem para regiões onde existam defeitos, vazios ou discordâncias, ou para os contornos dos grãos. Estes gases provocam desarranjo na estrutura cristalina do metal, gerando aumento de tensões internas, que agem como intensificadores de tensões externas aplicadas.

Em aços de alta resistência mecânica e baixa ductibilidade, descontinuidades presentes na malha cristalina provocadas pela presença do hidrogênio reduzem a deformação plástica em torno de vazios ou trincas, ocasionando a falha do material.

Segundo GENTIL (2007), estudos comprovam que a falha do material provocada pela corrosão sob tensão induzida pelo hidrogênio acontece com baixas taxas de deformação aplicada ao material, e que a eliminação do hidrogênio presente na sua microestrutura antes da aplicação da carga devolve a ductibilidade ao metal.

KIM et al (2009) em estudo realizado em aço de alta resistência mecânica, constataram que a alteração microestrutural provocada por tratamentos térmicos, com a transformação dos grãos austeníticos em martensíticos, deixa o material suscetível à fragilização pelo hidrogênio. Análise realizada na superfície de fratura da amostra, basicamente formada por microestrutura martensítica, após ensaio de tração com baixa taxa de deformação, comprovou que o hidrogênio adsorvido nos contornos grãos foi o responsável pela fratura intergranular de modo frágil.

A Figura 2.10 mostra microscopia eletrônica de varredura em duas superfícies de fratura de amostra de aço de alta resistência mecânica, com microestrutura martensítica e perlítica, hydrogenadas em solução aquosa de 0,1M NaOH e com densidade de corrente de 10 A/m², após ensaios de tração com taxa de deformação lenta (KIM et al, 2008).

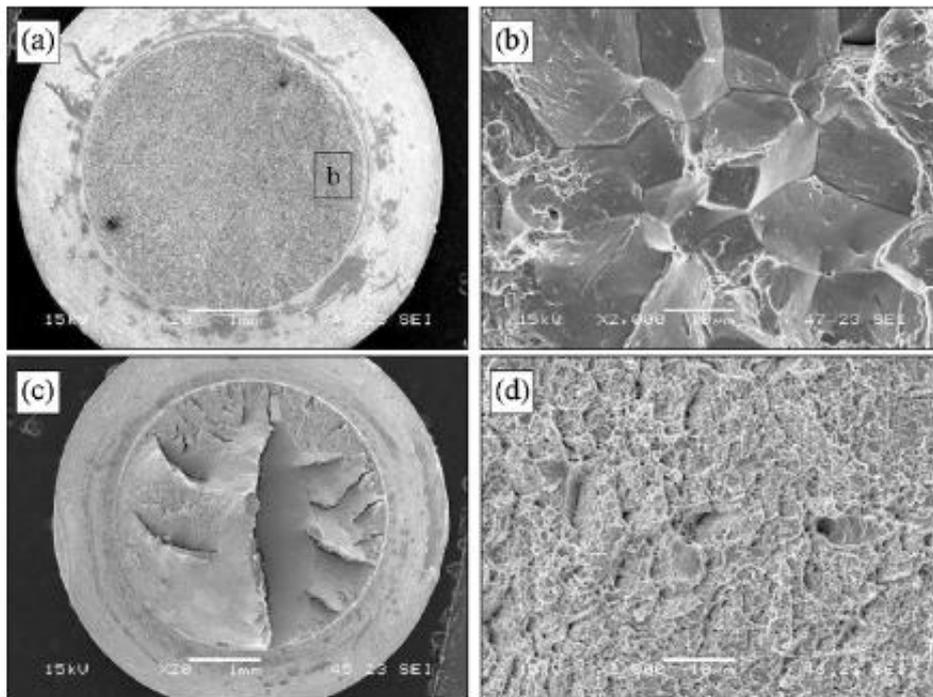


Figura 2.10 – Superfície de fratura de aço de alta resistência mecânica, após ensaios de tração com baixa taxa de deformação. (a) e (b) aço com microestrutura martensítica - superfície de fratura com características de modo frágil; (c) e (d) aço com microestrutura perlítica - superfície de fratura com características de modo dúctil (KIM et al, 2008).

ZAMPRONIO et al (1995) em estudo realizado com aço API 5L X-65, sugerem três formas para criar uma camada superficial no material que impeça a contaminação pelo hidrogênio:

1ª) Bloqueio do caminho de difusão do hidrogênio, resultando em uma camada com um reduzido coeficiente de difusibilidade de hidrogênio;

2ª) Catálise da reação eletroquímica de recombinação de hidrogênio, por aumento da cinética de formação da molécula de gás H_2 , conduzindo para menor contaminação de hidrogênio; e

3ª) Redução da taxa de corrosão, o que diminui a taxa de formação de hidrogênio dependente da reação de redução.

Pelo exposto, conclui-se que a difusão de hidrogênio em aços de baixa liga constitui um grave problema de engenharia. Além disto, o entendimento completo deste fenômeno ainda não é completamente conhecido, e isto requer que mais estudos sejam realizados com o intuito de reduzir o risco associado a este tipo de fratura de dutos.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Material

No presente trabalho foi utilizado um tubo de aço API 5L X-65 com costura, empregado em transporte de petróleo e gás, fornecido pela Apolo Tubos e Equipamentos S.A. (2007). A Tabela 3.1 mostra as especificações do tubo de aço API 5L X-65, fornecida pelo fabricante.

Tabela 3.1 – Especificações do tubo de aço API 5L X-65
(Apolo Tubos e Equipamentos S.A, 2007).

Norma	Grau	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (m)
API	X-65	168,30	9,50	13,0

A Tabela 3.2 mostra a composição química do aço API 5L X-65 fornecida pelo fabricante e os valores máximos de referência, segundo a Norma API 5L (2000).

Tabela 3.2 - Composição química do Aço API 5L X-65 (% em massa)

COMPOSIÇÃO QUÍMICA - AÇO API 5L X-65 (em % em massa)												
Dados	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Al	Fe
Fabricante	0,128	0,247	1,35	0,011	0,0035	0,022	0,016	0,0024	0,003	0,0029	0,033	Balanço
Norma API 5L	0,26	-	1,40	0,04	0,05	-	-	-	0,02	-	-	Balanço

3.2 – Preparação das amostras

As amostras para os ensaios eletroquímicos de tração e de impacto Charpy foram retiradas da direção longitudinal de um tubo de aço API 5L X-65, pelo processo de usinagem das paredes interna e externa do tubo. A Figura 3.1 mostra a posição de onde foram retiradas as amostras para os ensaios eletroquímicos, de tração e de impacto Charpy.

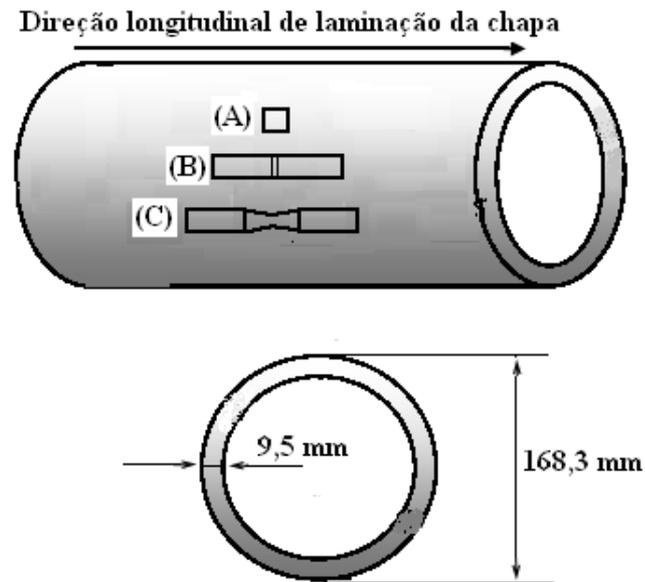


Figura 3.1 – Posição de retirada das amostras do tubo de aço - (A) Ensaio eletroquímico; (B) Ensaio de impacto Charpy; e (C) Ensaio de tração.

3.3 – Caracterização do material

Uma amostra foi preparada para microscopia ótica do metal base do tubo de aço API 5L X-65. A amostra foi preparada por lixamento, nas granulações de 100, 220, 400, 600 e 1200, seguido de polimento com alumina (Al_2O_3) com granulação de $1\mu m$ e ataque com solução de nital a 2% (vol/vol).

A observação metalográfica foi feita em microscópio ótico - marca: ZEISS - modelo: NEOPHOT 32, do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF).

3.4 – Análises de tensões residuais

As macrotensões residuais foram medidas por difração de raios-X, pelo método da dupla exposição, utilizando um equipamento portátil do Laboratório de Análise de Tensões do Departamento de Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, conforme Figura 3.2.

O equipamento possui uma unidade de controle, que permite o monitoramento e ajuste do nível de energia de alimentação do tubo de raios-X, com tensão e corrente de trabalho da fonte de raios-X de 25 kV e 1,5 mA, respectivamente. O tubo utiliza dois anodos de cromo com radiação $CrK\alpha$ ($\lambda_{CrK\alpha} = 0,289092$ nm) e filtro de vanádio para produção de feixes de radiação monocromática.

A profundidade de penetração dos raios-X no ferro é de aproximadamente $11\mu\text{m}$. O tempo de exposição, para medição de tensões residuais em aços, é de aproximadamente 6 minutos. O equipamento foi calibrado com material isento de tensão residual. Antes das medições foi feito um polimento eletrolítico, para remoção das camadas mais superficiais, sem alteração do campo de tensões residuais presentes nas amostras, pois a camada removida é muito fina. O equipamento portátil utilizado tem resolução de 15 MPa.

A leitura do filme foi feita com um microdensitômetro controlado por computador, com uso de programa para processamento dos perfis das linhas de difração, para medição das tensões.

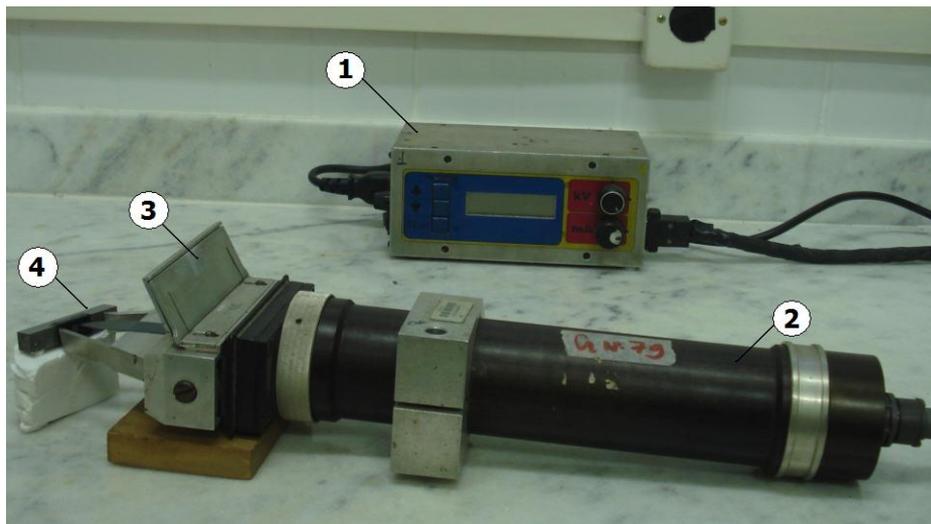


Figura 3.2 – Medidor portátil de tensões mecânicas: (1) unidade de controle; (2) tubo de raios-X; (3) colimador com filme, (4) amostra analisada
(Laboratório de Análise de Tensões – Universidade Federal Fluminense, 2009).

3.4.1 - Metodologia para medição de tensão residual

O método da dupla exposição foi utilizado na tensometria por raios-X para medição de tensões residuais dos corpos de prova de tração e de impacto Charpy, com dois ângulos fixos de incidência do feixe iguais 0 e 50° , utilizados para determinar as componentes de deformação $\varepsilon_{\varphi,\psi 1}$ e $\varepsilon_{\varphi,\psi 2}$.

Da Equação (2.4), que representa a diferenciação da lei de Bragg, pode-se escrever:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = -\cot g \theta_0 (\theta_{\varphi,\psi} - \theta_0) \quad (3.1)$$

Onde: θ_0 = ângulo de difração para uma amostra não-tensionada.

Assim, observando a Figura 2.6, pode-se escrever a diferença entre as deformações em duas direções diferentes, segundo o ângulo ψ , para as Equações (2.10) e (3.1), como:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi_2} - \varepsilon_{\varphi,\psi_1} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} (\text{sen}^2 \psi_2 - \text{sen}^2 \psi_1) \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{\varphi,\psi_2} - \varepsilon_{\varphi,\psi_1} = -\cot g \theta_0 (\theta_{\varphi,\psi_2} - \theta_{\varphi,\psi_1}) \quad (3.3)$$

Igualando os segundos membros das Equações (3.2) e (3.3) e rearranjando os termos, obtém-se:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \cot g \theta_0 \cdot \frac{\theta_{\varphi,\psi_2} - \theta_{\varphi,\psi_1}}{\text{sen}^2 \psi_1 - \text{sen}^2 \psi_2} \quad (3.4)$$

A Equação (3.4) permite calcular a componente σ_{φ} , mesmo que as direções principais não sejam conhecidas, e é usado o procedimento nas medidas realizadas.

Desta maneira, para determinar qualquer componente de tensão, é necessário medir os ângulos de difração correspondentes às reflexões dos planos cristalinos com normais caracterizadas por ângulos ψ_1 e ψ_2 . Os ângulos ψ usados no equipamento portátil foram $\psi_1 = 0^\circ$ e $\psi_2 = 50^\circ$. Assim, os feixes incidem na amostra segundo os ângulos $\psi_1 = 0^\circ$ (um dos feixes incide segundo a normal à superfície da amostra) e $\psi_2 = 50^\circ$ (ângulo de convergência dos dois feixes incidentes).

A Figura 3.3 apresenta o esquema de medição utilizado no equipamento portátil (CINDRA FONSECA, 2008).

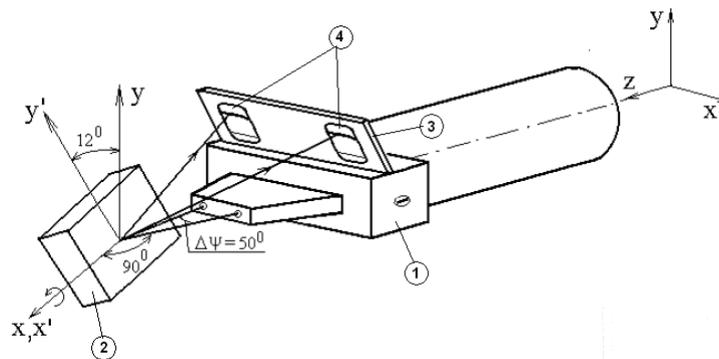


Figura 3.3 – Esquema de medição das tensões residuais no equipamento portátil: (1) colimador, (2) amostra, (3) cassete e (4) janelas de medição (CINDRA FONSECA, 2008).

No colimador existem dois calibradores para garantir os ângulos de incidência de 0 e 50° aos feixes difratados na amostra. No trajeto dos feixes difratados é colocado um filme fotográfico no cassete fixado no conjunto de colimação. Esse cassete possui duas janelas que permitem que apenas uma parte dos cones de difração atinjam o filme. A interseção do cone de difração com o filme é uma linha cônica, conforme mostrado na Figura 3.4.

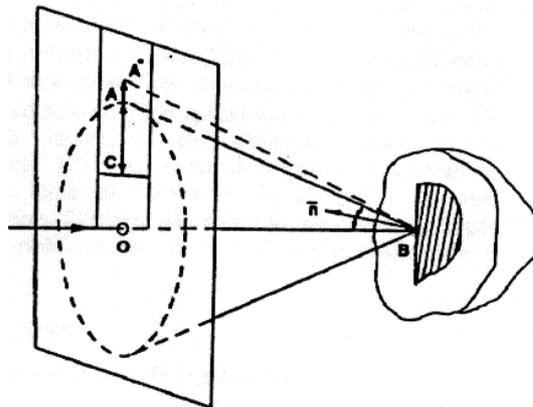


Figura 3.4 - Esquema da difração de raios-X (CINDRA FONSECA, 2008).

Da Figura 3.4, para cada ponto da linha cônica, o plano difratante é tal que sua normal (\vec{n}) é bissetriz do ângulo entre o feixe incidente e o difratado. Com isso, pode-se escrever:

$$O\hat{B}A = \pi - 2\theta \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{\pi - O\hat{B}A}{2} \quad (3.5)$$

Utilizando a referência em C obtém-se:

$$\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = \frac{O\hat{B}A - O\hat{B}A^*}{2} \quad \text{ou} \quad \Delta\theta = K(AC - A^*C) = K(L_2 - L_1) \quad (3.6)$$

Onde: K = fator de escala.

O fator de escala e a posição das referências são determinados com uma única calibração, utilizando materiais isentos de tensão, como pó de ferro e/ou de cromo com elevado grau de pureza. A linha de referência é obtida pelo posicionamento de um fio fino de tungstênio colocado na base da janela do colimador, que permite a determinação de L_1 e L_2 .

O ângulo θ_0 pode ser substituído por θ_φ , induzindo um erro na tensão medida inferior a 1%.

Assim para medição de tensões residuais em um material conhecido, pode-se trabalhar com a equação:

$$\sigma_{\varphi} = A(L_{50^{\circ}} - L_{0^{\circ}}) \quad (3.7)$$

Onde: A é uma constante que inclui propriedades elásticas do material da amostra (E e ν), o fator de escala e o ângulo de difração (obtidos na calibração do aparelho).

A Figura 3.5 mostra a projeção estereográfica da metodologia utilizada no equipamento portátil.

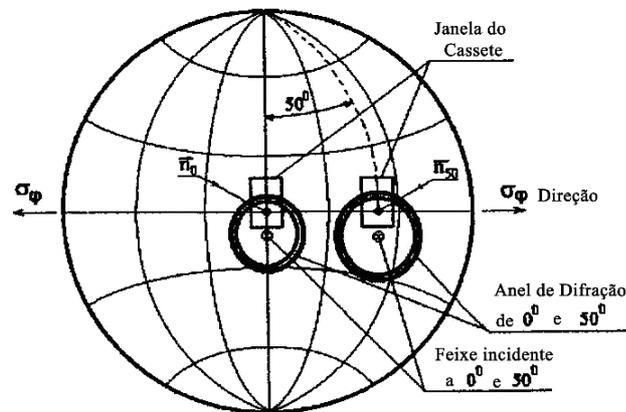


Figura 3.5 – Projeção estereográfica da metodologia do equipamento portátil (CINDRA FONSECA, 2008).

A Figura 3.6 mostra dois filmes obtidos na medição pelo método de difração de raios-X com o equipamento. Após ser exposto aos feixes de raios-X, o filme é revelado. A leitura do filme é feita por um microdensitômetro ligado ao computador, conforme mostrado na Figura 3.7, onde, pelo comando automático de um motor de passo, o filme é deslocado e, assim, obtém-se um traçado dos perfis experimentais dos feixes difratados, como mostrado na Figura 3.8. A partir desses perfis, são determinados os valores de $L_{0^{\circ}}$ e $L_{50^{\circ}}$, necessários para o cálculo das tensões.

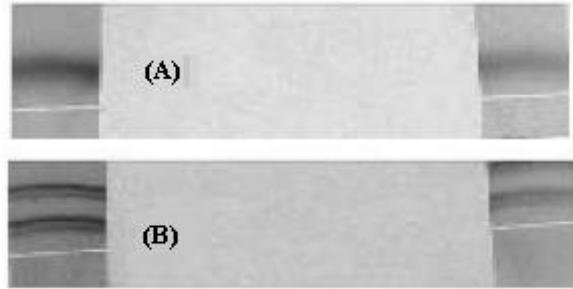


Figura 3.6 – Filmes obtidos no aparelho portátil de raios-X: (A) filme de leitura, (B) filme de calibração (CINDRA FONSECA, 2008).

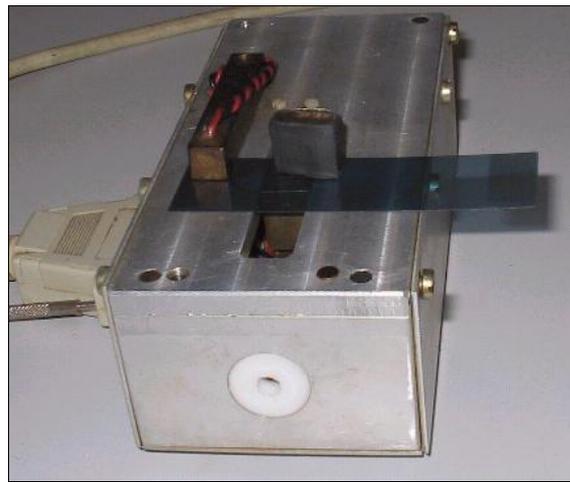


Figura 3.7 – Microdensitômetro (CINDRA FONSECA, 2008).

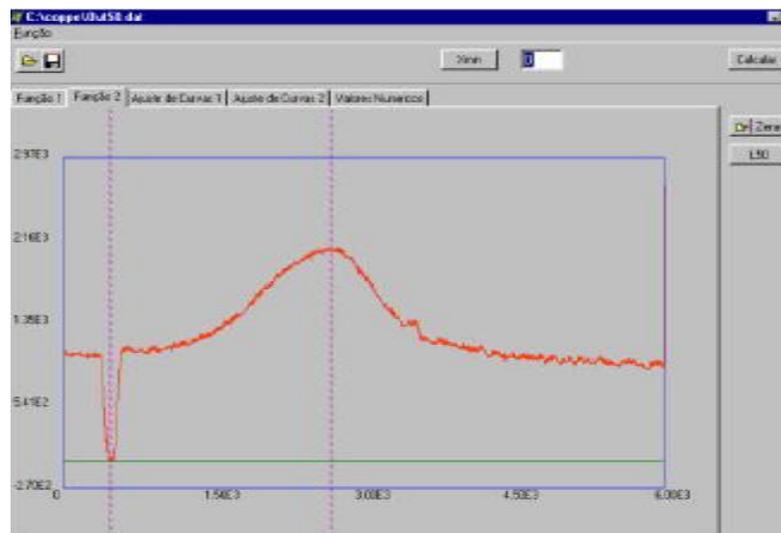


Figura 3.8 – Perfil experimental dos feixes difratados, com a linha de referência (CINDRA FONSECA, 2008).

3.5 – Ensaios eletroquímicos

3.5.1 – Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova de aço API 5L X-65 utilizados nos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram preparados conforme o desenho esquemático mostrado na Figura 3.9. Um fio de cobre foi soldado na face interna da amostra, que corresponde à parede interna do tubo, para servir de conexão elétrica com o potenciostato. As amostras foram envolvidas com resina MC130 em molde circular de 12,5 mm de diâmetro, de modo que a face externa, que corresponde à parede externa do tubo de aço, ficasse exposta para a execução dos ensaios eletroquímicos. Antes da execução de cada ensaio, as faces externas dos corpos de prova foram polidas sequencialmente com lixas de granulometria nº 100, 200, 320, 400, 500 e 600, lavadas com água destilada e álcool, e em seguida secadas com vapores quentes.

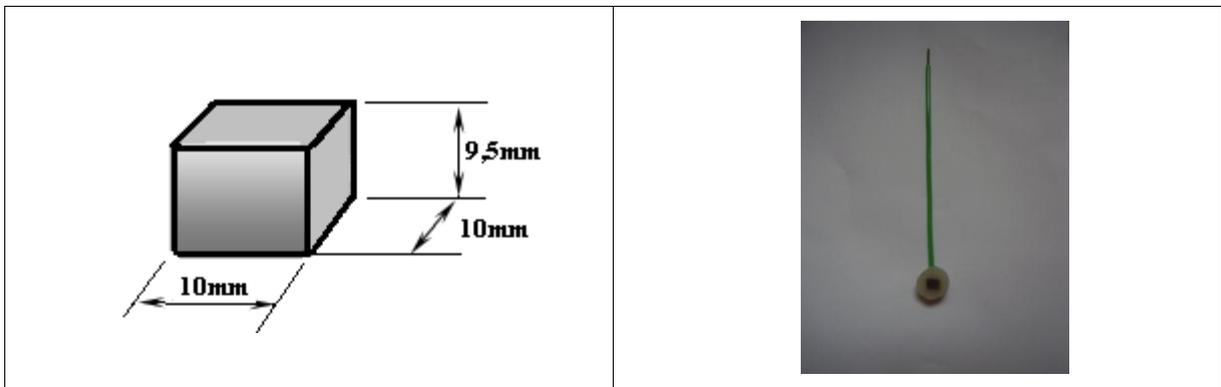


Figura 3.9 – (A) Dimensões da amostra; (B) Corpo de prova de ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica.

3.5.2 – Solução aquosa

3.5.2.1 – Preparo da solução

A solução aquosa eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos, denominada de NS4, é uma simulação sintética de solo, desenvolvida por PARKINS et al (1994) a partir de análise de amostras retiradas do solo, cuja composição química é mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química da solução NS4 (PARKINS et al, 1994).

Reagentes	Quantidade (g/L)
KCl	0,122
NaHCO ₃	0,483
CaCl ₂	0,181
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,131

O processo de preparo da solução aquosa NS4 iniciou-se com a pesagem das substâncias químicas envolvidas em uma balança de precisão – marca: OHAUS – modelo: ANALYTICAL STANDARD, do Laboratório de Corrosão, e foi finalizado com a dissolução de todas as substâncias em água destilada.

3.5.2.2 – Análise do valor do pH da solução

Foi realizada a análise da solução NS4 para a determinação do valor de pH utilizando o equipamento – marca: PHTEK – modelo: PHS-3B, do Laboratório de Corrosão, à temperatura de 22 °C.

3.5.2.3 – Condições de equilíbrio químico da solução

Foi utilizado o programa computacional - SimSE 2.1[®], desenvolvido e adaptado para esta aplicação por PLATT et al (2006). O programa foi implementado em linguagem Scilab 4.1 para analisar o equilíbrio químico das substâncias que compõem a solução NS4, e também para aplicações biomédicas. A Figura 3.10 mostra a interface do programa computacional - SimSE 2.1[®] utilizado na análise do equilíbrio químico da solução NS4 (PLATT et al, 2006).

Figura 3.10 - Interface do programa SimSE 2.1[®] utilizado na análise do equilíbrio químico da solução NS4 (PLATT et al, 2006).

Com a análise do equilíbrio químico da solução NS4, foram obtidos os valores para a concentração, o coeficiente de atividade e a atividade das substâncias químicas que compõem a solução NS4, para faixa de valores pH de 6 a 12, em temperatura ambiente de 25 °C.

3.5.2.4 - Modelo matemático

Os coeficientes de atividade (γ_i) das espécies eletricamente carregadas foram calculados pela Eq. (3.1), que expressa o modelo de Debye- Hückel estendido.

$$\log(\gamma_i) = -\frac{z_i^2 A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} \quad (3.1)$$

Onde: z_i = carga do íon i ; I = força iônica; a = raio iônico; A e B = constantes que dependem da natureza do solvente e da temperatura.

O valor da constante A é dado pelo seguinte expressão:

$$A=1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{3/2} \quad (3.2)$$

Onde: ϵ = constante dielétrica da água a 298,15 K e T = temperatura absoluta.

Para solução da Eq. (3.1) foi utilizado o valor de $B_a \cong 1,5$, segundo o modelo de GLINKINA et al (2004) e recomendado pela IUPAC (convenção de Bates-Guggenheim para o íon cloreto), para valores de $I < 0,2$ mol/L.

Segundo LAVORENTI (2002), a teoria de Debye-Hückel considera os efeitos de interação eletrostática entre os íons em solução. A intensidade do campo elétrico devido à presença de íons em solução é quantificada pela força iônica. Este parâmetro descreve o potencial elétrico dos eletrólitos e por sua vez influencia a capacidade de dissolução das espécies presentes. Para a determinação da força iônica da solução, são considerados todos os íons presentes na solução, por meio de sua concentração analítica e carga elétrica, e pode ser calculada pela seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (3.3)$$

Onde: C = concentração em mol/L.

Com a determinação do valor da concentração, cujo valor é igual a 0,026 mol/L para o pH de 8,50, podemos calcular a força iônica da solução NS4.

A atividade do íon (a_i) pode ser expressa por:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (3.4)$$

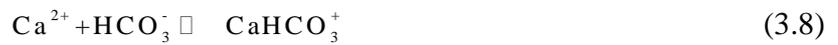
Segundo SENA et al (2009), a determinação do coeficiente de atividade dos íons das substâncias químicas presentes solução NS4 constitui um problema algébrico não-linear, mostrado nas equações de balanços de materiais atômicos e pelas reações de equilíbrio.

Para este trabalho foram considerados os seguintes equilíbrios químicos em solução:

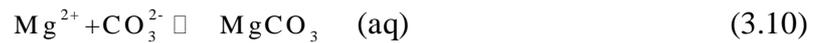
(a) Equilíbrio da água



(b) Equilíbrio do cálcio



(c) Equilíbrio do magnésio



(d) Equilíbrio do carbonato/bicarbonato



(e) Dissociação do ácido sulfúrico



(f) Balanço de massa do carbono

$$[\text{C}]_{\text{TOT}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CaCO}_3] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{MgCO}_3] + [\text{MgHCO}_3^+] \quad (3.14)$$

(g) Balanço de massa do cálcio

$$[\text{Ca}]_{\text{TOT}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaCO}_3] + [\text{CaHCO}_3^+] \quad (3.15)$$

(h) Balanço de massa do magnésio

$$[\text{Mg}]_{\text{TOT}} = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{MgCO}_3] + [\text{MgHCO}_3^+] \quad (3.16)$$

(i) Balanço de massa do enxofre

$$[\text{S}]_{\text{TOT}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (3.17)$$

3.5.2.4.1 - Solução numérica

Segundo SENA et al (2009), o sistema de equações algébricas não-linear é solucionado para avaliar todas as concentrações e os coeficientes de atividades para as substâncias químicas presentes em solução. O sistema não-linear tem treze equações [Eq. 3.5 – 3.17] e quatorze espécies químicas, que representam as incógnitas a serem determinadas:

$[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CaCO}_3]$, $[\text{MgCO}_3]$, $[\text{MgHCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CaOH}^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{MgOH}^+]$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Este método matemático apresentado para a determinação da concentração, das atividades dos íons e dos coeficientes de atividade das substâncias presentes na solução NS4 pode ser solucionado para um valor de pH especificado. No presente trabalho, foram calculados para valores de pH na faixa de 6,0 a 12,0.

3.5.3 – Determinação do potencial de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos para obtenção das curvas de polarização - potencial x tempo, foram realizados com o objetivo de se determinar o potencial de corrosão estável do aço API 5L X-65 na condição aerada e desaerada (com borbulhamento de gás de nitrogênio na solução). Foi aplicado um tempo de borbulhamento de gás nitrogênio de até 12 horas na solução NS4 durante a realização do ensaio. Os ensaios foram realizados com a utilização do potenciostato – marca: OMNIMETRA – modelo: PG-3901.

A célula eletroquímica foi montada com eletrodo de trabalho – aço API 5L X-65, eletrodo de referência de calomelano saturado (ecs) e solução NS4, na temperatura de 22°C.

3.5.4 – Curvas de polarização anódica e catódica

Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foram realizados para a obtenção das curvas de polarização anódica e catódica, com a utilização de um Potenciostato – marca: AMETEK - modelo: VERSASTAT 3.

As curvas de polarização anódica e catódica foram obtidas separadamente, nas condições de aerada e desaerada, com aplicação de taxas de varreduras de 0,1, 1,0 e 10 mV/s, com a finalidade de verificar o comportamento eletroquímico do aço API 5L X-65 em taxas lentas e rápidas.

A célula eletroquímica foi montada com um eletrodo de trabalho – aço API 5L X-65, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ecs), um contra-eletrodo – fio de platina e solução NS4, na temperatura de 22°C. Para os ensaios na condição desaerada, a célula eletroquímica foi montada com borbulhamento de gás nitrogênio na solução NS4.

3.5.5 – Ensaio eletroquímico de hidrogenação de amostras

A hidrogenação das amostras foi realizada com aplicação de polarização catódica ao eletrodo de trabalho, com objetivo de se avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço API 5L X-65, por intermédio de ensaio de tração uniaxial e de impacto.

3.5.5.1 – Parâmetros do ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos de hidrogenação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tração uniaxial e tenacidade foram realizados com a utilização do potenciostato - marca: OMNIMETRA – modelo: PG-3901.

A célula eletroquímica foi montada com a utilização de três eletrodos, um eletrodo de trabalho – Aço API 5L X-65, um contra-eletrodo – fio de platina, envolvendo o corpo de prova, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ecs) e solução NS4 com borbulhamento de gás de nitrogênio.

Foi aplicado um potencial de 0,7 V abaixo do potencial de corrosão, que corresponde a um potencial de $-1,453 V_{ecs}$ ao eletrodo de trabalho – corpo de prova, conforme estudo realizado por BUENO (2007), em estudo realizado para comparar a suscetibilidade de aços API à permeação pelo hidrogênio em solução aquosa NS4, com imposição de polarizações catódicas de 0,3; 0,7; e 1,0 V abaixo do potencial de corrosão do eletrodo de trabalho. No referido estudo verificou que para o aço API 5L X-60, a densidade de corrente máxima de

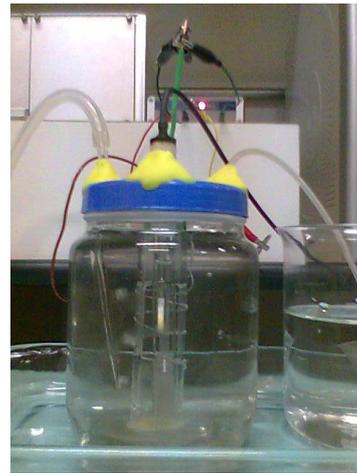
permeação foi alcançada a partir do potencial catódico de 0,7 V abaixo do potencial de corrosão.

A solução NS4 foi utilizada como eletrólito, na condição de ensaio desaerada, por intermédio de borbulhamento de gás de nitrogênio, na temperatura ambiente de 22°C.

A Figura 3.11 ilustra o esquema de montagem do contra-eletrodo (CE) – fio de platina envolvendo o eletrodo de trabalho - corpo de prova na célula eletroquímica para o ensaio de hidrogenação.



(A)



(B)

Figura 3.11 - Esquema de montagem célula eletroquímica: (A) Contra-eletrodo envolvendo o eletrodo de trabalho; (B) Ensaio eletroquímico de hidrogenação.

Imediatamente após o término do ensaio eletroquímico de hidrogenação, as amostras para os ensaios mecânicos de tração uniaxial e impacto foram recobertas com uma película de cobre, por imersão em solução saturada de sulfato de cobre, para evitar a saída do hidrogênio do interior da amostra, conforme descreve VIANA (2005) em estudo realizado com o aço API 5L X-60.

3.5.5.2 – Determinação do tempo de ensaio de hidrogenação dos corpos de prova

A difusão de hidrogênio no interior da amostra e o tempo necessário para total saturação no volume dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tração uniaxial e impacto foram determinados com aplicação da Segunda Lei de Fick, que prevê a difusão de espécies em sólidos em estado não estacionário, com a variação do fluxo de difusão e do gradiente de concentração em um ponto específico da amostra ao longo do tempo.

A Segunda Lei de Fick é expressa por:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.18)$$

Onde : D = coeficiente de difusão ou difusibilidade.

A Figura 3.12 mostra as condições iniciais e de contorno da Segunda Lei de Fick para gerar um perfil de concentração de hidrogênio [c(x,t)] no interior da amostra, com espessura (L), em função do tempo (t), até alcançar o perfil linear do estado estacionário.

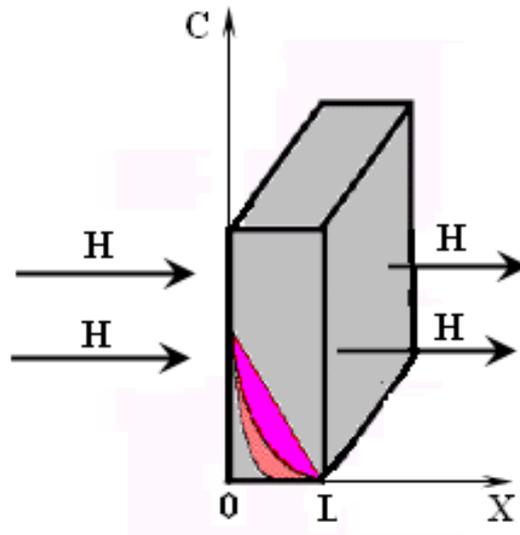


Figura 3.12 - Condições iniciais e de contorno da Segunda Lei de Fick para gerar um perfil de concentração de hidrogênio [c(x,t)] no interior da amostra.

A solução matemática para a Segunda Lei de Fick para as condições de contorno utilizada na Figura 3.12 é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{c(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n_p=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n_p}}{2n_p+1} \exp \left[- (2n_p+1)^2 \cdot \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{L^2} \right] \cdot \cos \left[\left(\frac{2n_p+1}{2} \right) \cdot \pi \cdot \frac{x}{L} \right] \quad (3.19)$$

Onde: C_0 = concentração na superfície do metal; D = difusibilidade; L = espessura do corpo de prova; t = tempo de hidrogenação; e n_p = número de termos da série de potências.

A equação (3.19) foi implementada em programa computacional na linguagem MATLAB, desenvolvido por REIS (2009), para obtenção das curvas dos perfis de concentração de hidrogênio em função da espessura do corpo de prova para os ensaios mecânicos de tração uniaxial e impacto.

A Figura 3.13 mostra a interface do programa computacional – MATLAB para obtenção do perfil de concentração de hidrogênio nos corpos de prova (REIS, 2009).



Figura 3.13 - Interface do programa computacional - MATLAB para obtenção do perfil de concentração de hidrogênio nos corpos de prova (REIS, 2009).

A Tabela 3.4 mostra o tempo de hidrogenação em função da espessura da seção central do corpo de prova para a concentração de hidrogênio igual a $0,262 \text{ mol H/m}^{-3}$. Foi considerado o tempo em que o centro da amostra atinge 90% da concentração da superfície.

Tabela 3.4 - Tempo de hidrogenação em função da espessura da seção central do corpo de prova para a concentração de hidrogênio igual a $0,262 \text{ mol H/m}^{-3}$.

Corpo de prova	Espessura (mm)	Tempo de hidrogenação (ks)
Tração	6,0	158,4
Impacto Charpy	10,0	453,6

3.6 – Ensaio de dureza do material

O ensaio de dureza do aço API X 5L X-65 foi realizado de acordo com a Norma ASTM A370 - 08a, no equipamento – Marca: MITUTOYO – Modelo: WIZAHARD, do Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metrologia, Instituto Politécnico do Rio de Janeiro. Foram utilizadas três amostras de aço API 5L X-65, na condição de como-recebido. O método Rockwell B foi utilizado com aplicação de uma carga de 100 kgf, com esfera de 1/16 polegadas de diâmetro e com a duração de 60 segundos. Antes do início do ensaio, foi aplicada uma carga inicial de 10 kgf para reduzir erros relacionados ao efeito de acomodação do sistema penetrador-amostra, ocasionado pela deformação plástica do aço.

3.7 – Ensaios de Tração

Os corpos de prova de tração foram preparados conforme Norma ASTM A370 – 08a, cujo desenho é mostrado na Figura 3.14.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de tração uniaxial - marca: SHIMADZU – modelo: AG-I, do Laboratório de Polímeros, Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, com aplicação de taxa de deslocamento da ponte de 1,50 mm/min, que corresponde à taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Foram utilizadas quatro condições de corpos de prova de aço API 5L X-65 nos ensaios de tração uniaxial: como-recebido, como-recebido – hidrogenado, *shot peening* e *shot peening* – hidrogenado. Para cada tipo de corpo de prova foram realizados três ensaios. A hidrogenação foi aplicada na solução NS4 desaerada e sob potencial fixo de $-1,453 \text{ V}_{\text{ecs}}$.

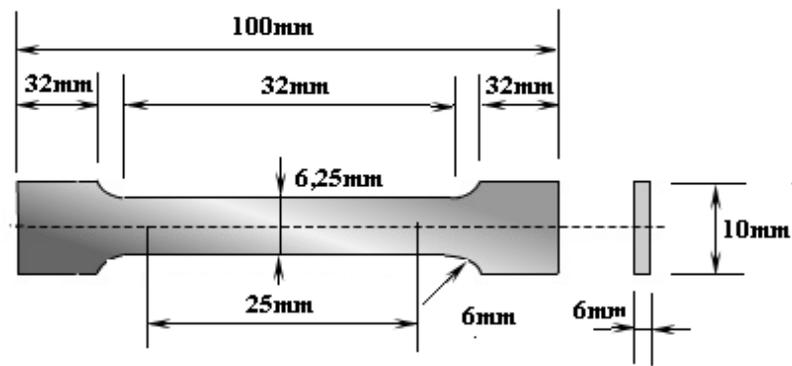


Figura 3.14 – Desenho do corpo de prova de tração.

3.8 – Ensaio de impacto Charpy

Foram preparados corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy conforme Norma ASTM A370 – 08a e desenho esquemático mostrado na Figura 3.15. Os ensaios de impacto Charpy foram realizados em um martelo pendular – marca: HECKERT, do Laboratório de Ensaio Mecânicos, do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal Fluminense.

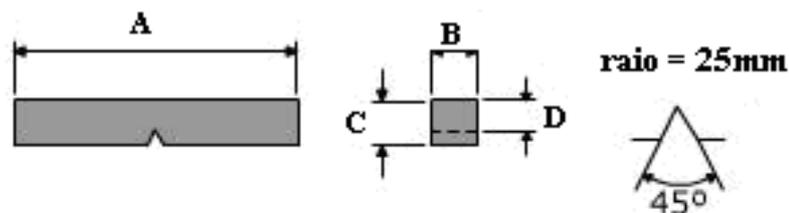


Figura 3.15 – Desenho esquemático do corpo de prova de impacto Charpy.

Onde: A = 55 mm; B = 7,5 mm; C = 7,5 mm; e D = 5,5 mm.

3.9 – Tratamento superficial por jateamento de partículas

O tratamento mecânico superficial por jateamento de partículas, *shot peening*, para introduzir no material um estado de tensões superficiais de compressão, foi realizado na Empresa Ford Motor Company, em toda superfície dos corpos de prova de tração, com cobertura da área jateada de 200%. Este tratamento consiste no bombardeamento uniforme da superfície da peça com partículas esféricas metálicas, produzindo uma deformação plástica nas camadas superficiais e a consequente produção de tensões de compressão. A intensidade de tensão produzida neste processo é controlada pela medição da deformação residual por ele introduzida em barras denominadas “padrão Almen”.

3.10 – Morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova

A morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova de aço API 5L X-65 utilizados nos ensaios de tração e impacto Charpy foi realizada por microscópio eletrônico de varredura - marca: JEOL – modelo: JSM-5800LV, do Laboratório de Imagem, do Instituto Militar de Engenharia.

Foram realizadas análises nas superfícies de fratura dos corpos de prova nas condições como-recebido e hidrogenado, com o objetivo de confirmar a absorção de hidrogênio na estrutura cristalina do material e de verificar o modo de fratura.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização do material

A análise realizada no aço API 5L X-65 por microscopia óptica revelou que a sua microestrutura é formada por ferrita e perlita, com carbonetos precipitados nos contornos dos grãos, conforme nota-se na Figura 4.1.

Na análise micrográfica realizada pelo fabricante do aço foi constatado que o tamanho médio dos grãos é de $8,5 \mu\text{m}$, que está de acordo com a Norma ASTM E 112 *Standard* (Apolo Tubos e Equipamentos S.A., 2007).

CHEN et al, 2009 em estudo realizado para avaliar o crescimento de trinca em tubulação de aço API 5L X-65 enterrada em contato com solução aquosa de pH próximo ao neutro, sugerem que o processo de iniciação de trincas pode ser causado pela dissolução preferencial em descontinuidades físicas e metalúrgicas, tais como a presença de inclusões na microestrutura do material.

A Figura 4.1 mostra análise metalográfica realizada no metal de base em laboratório.

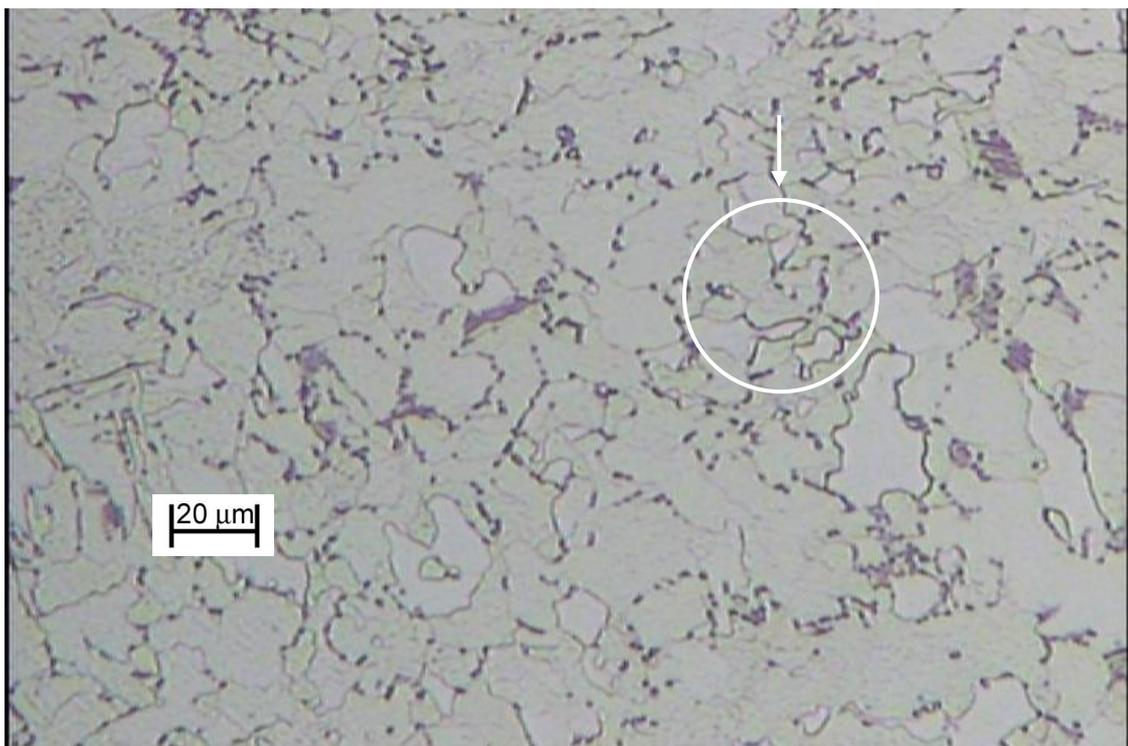


Figura 4.1- Micrografia do metal de base (ataque: Nital a 2%), aumento original de 200X.

4.2 – Ensaios eletroquímicos

4.2.1 – Solução NS4

4.2.1.1 - Valor do pH da solução NS4

A medida de potencial hidrogeniônico realizada na Solução NS4 constatou que o valor de pH está de acordo com o descrito por PARKINS et al (1994).

A solução NS4 apresentou valor de pH médio de 8,55, não havendo uma diferença significativa para as condições de ensaio aerada e desaerada, em temperatura de 25°C.

BUENO e GOMES (2009) em estudo realizado com aços de Grau API, com a realização de ensaios eletroquímicos, observaram que a solução NS4 com borbulhamento de $N_2 + 5\% CO_2$ e as soluções preparadas com amostras de solo tiveram comportamento eletroquímico semelhantes, e, portanto a solução sintética NS4 pode ser usada para representar as propriedades corrosivas de um solo com pH próximo do neutro.

LIANG et al (2009) em estudo realizado com tubulações de aço API 5L X-80, utilizada para o escoamento de gás natural em alta pressão, relataram que o mecanismo de corrosão sob tensão é atribuído ao alto pH do eletrólito, que promove a ruptura do filme de passivação e dissolução anódica do metal na ponta da trinca. No mesmo estudo os autores sugerem que o valor de pH da solução próximo do neutro está relacionado com aparecimento de trinca intergranular no processo de corrosão sob tensão, e que elas não têm correlação com a temperatura de trabalho das tubulações.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da análise para a determinação do valor de pH da solução NS4 nova, nas condições aerada e desaerada, realizada em laboratório e do valor descrito por PARKINS et al (1994).

Tabela 4.1 - Valor de pH da solução NS4 nova e do descrito por PARKINS et al (1994).

Condições	pH	
	Laboratório	PARKINS et al (1994)
Aerada	8,54	8,0
Desaerada	8,56	

4.2.1.2 – Condições de equilíbrio químico da solução

A solução NS4 desenvolvida por PARKINS et al (1994) é utilizada por vários pesquisadores como eletrólito para avaliar o efeito do hidrogênio na corrosão sob tensão e em fadiga, por apresentar valor de pH próximo neutro, facilitar a hidrogenação de amostras e promover a fragilização pelo hidrogênio.

A força iônica da solução NS4, calculada pela equação (3.3), é igual a 0,026 mol/L, cujo valor é igual à solução NS1 e intermediário às forças das soluções NS3 e NS2 (PARKINS et al, 1994), que valem 0,021 e 0,044 mol/L, respectivamente, e foram apresentados por SENA et al (2009).

Segundo PARKINS et al (1997), em estudo realizado em aço de carbono-mangânês em contato com as substâncias químicas CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , observaram que associação destas substâncias a determinados potenciais, influenciadas pelo valor do pH e concentração na solução, promovem a iniciação e propagação de trincas intergranular ou transgranular.

Para aprofundar esta compreensão simulou-se computacionalmente a distribuição de diversas espécies químicas nas faixas de pH de interesse para o uso de tubulações. Isto é, próximo da neutralidade para dutos sem proteção catódica e na região alcalina que ocorre quando o pH se eleva por decorrência da reação catódica de redução do oxigênio na interface metálica, regida pela seguinte equação:



4.2.1.2.1 – Efeito do carbonato (CO_3^{2-})

A Figura 4.2 mostra a atividade, o coeficiente de atividade e a concentração do íon CO_3^{2-} em função do valor de pH da solução NS4.

A presença de carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), em soluções aquosas com valor de pH próximo do neutro, promove a dissolução ativa do ferro em determinadas faixas de potenciais, que está diretamente relacionado com os efeitos de concentração e atividade dos íons na solução NS4.

A análise do íon CO_3^{2-} mostrou que para soluções com o valor de pH na faixa de 6 a 8, o efeito da atividade apresentou valor nulo, e que para valores de pH superiores a 8, este efeito aumentou expressivamente no equilíbrio da solução NS4. O coeficiente de atividade apresentou valor constante de 0,813 até a faixa de valor de pH de 8, a partir deste valor

diminuiu até o valor de pH igual a 12. A concentração de carbonato é nula, na faixa de valor de pH de 6 a 8, mas para valores superiores a 8 ocorre um aumento importante no equilíbrio da solução.

LINTER e BURSTEIN (1999) sugeriram que o aumento da taxa de dissolução anódica do aço de baixa-liga, em presença de solução aquosa de dióxido de carbono, está relacionado com a formação de CO_3^{2-} a partir de hidrólise do HCO_3^- , resultando na formação do íon $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ fora da superfície do metal. De fato, os resultados presente no equilíbrio químico de carbonato (Figura 4.2), mostram que a quantidade de carbonato aumenta com o valor do pH da solução NS4 de forma que o ataque corrosivo depende do potencial hidrogeniônico.

Estudo realizado por PARKINS et al (1994) em tubulações de aço de alta pressão em contato com soluções aquosas com valor de pH próximo do neutro, constataram que a corrosão sob tensão transgranular está associada à concentração de carbonato e bicarbonato em soluções com valor de pH até 6,5, e para valores na região de 9,5 está associada ao desenvolvimento de corrosão sob tensão intergranular.

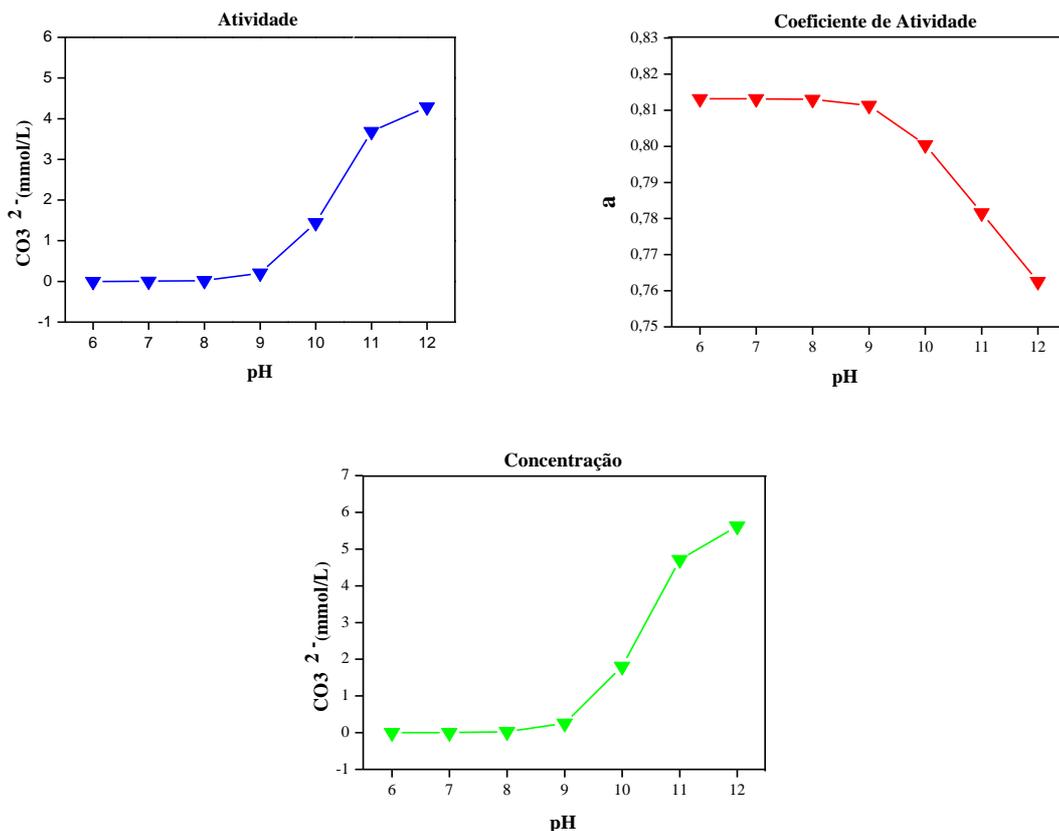


Figura 4.2 – Atividade, coeficiente de atividade e concentração do íon CO_3^{2-} em função do valor de pH da solução NS4.

4.2.1.2.2 – Efeito do bicarbonato (HCO_3^-)

A análise realizada do íon HCO_3^- mostrou que o efeito de atividade na solução NS4 apresentou um valor constante de 5,8 mmol/L, na faixa de valor de pH de 6 a 8, mas para valores de pH superior a 8, o teor diminuiu de forma considerável. O coeficiente de atividade manteve um valor constante de 0,95 até a faixa de valor de pH igual a 8, e para valores superiores de pH, o efeito diminuiu consideravelmente no equilíbrio da solução. A concentração apresentou um valor constante de 5,9 mmol/L para valores de pH da solução entre 6 e 8, e a partir deste valor, o efeito da concentração diminuiu no equilíbrio da solução NS4.

A Figura 4.3 mostra a atividade, o coeficiente de atividade e a concentração da distribuição de bicarbonato em função do valor de pH da solução NS4.

Segundo DAVIES e BURSTEIN (1980), diversos trabalhos estudaram o efeito do bicarbonato na corrosão e na corrosão sob tensão em aços de baixa-liga. Um ponto de interesse é o estado da formação de fases precipitadas e a dissolução anódica, entretanto não foi realizado no presente trabalho.

LINTER e BURSTEIN (1999), em estudo realizado com aço de baixa-liga em solução aquosa de dióxido de carbono observaram que a presença do íon HCO_3^- aumenta a velocidade da dissolução anódica do ferro.

Segundo PARKINS et al (1997), em estudo realizado em aço com baixo teor de carbono, observaram que o aumento do valor da concentração de bicarbonato na solução reduz a faixa de potencial catódico onde ocorre o primeiro pico de oxidação na superfície do material, e que para soluções com valor de pH na região de 8,5, o primeiro pico de oxidação ocorre na faixa de potencial entre -0,5 e -0,6 V_{ecs} , e que pela localização da posição ativo-passiva nas curvas de polarização anódica é possível prever os potenciais associados à trinca intergranular e transgranular.

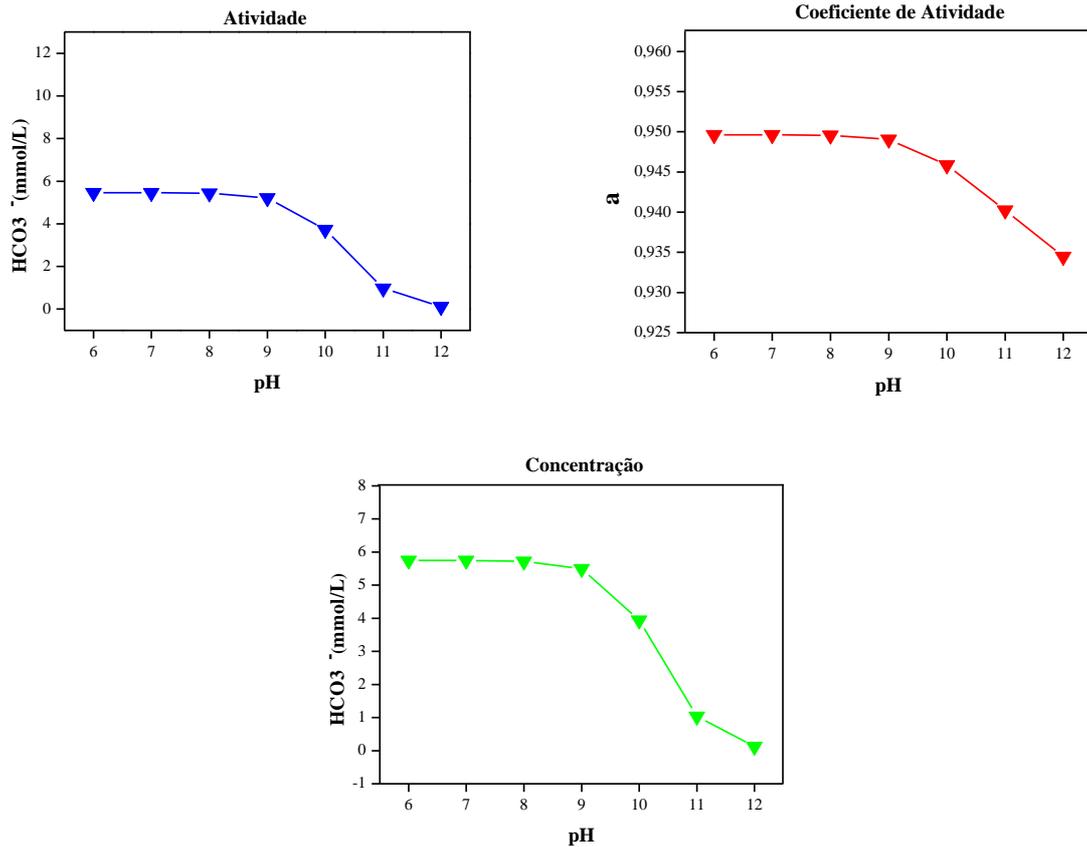


Figura 4.3 - Atividade, coeficiente de atividade e concentração de bicarbonato em função do valor de pH da solução NS4.

4.2.1.2.3 – Efeito do bissulfato (HSO_4^-)

Na simulação computacional realizada com a substância química HSO_4^- não foram gerados valores para os efeitos de atividade do íon e concentração, que pode ser explicado pelo fato do valor da concentração da substância ser muito pequeno e não provocar alteração no equilíbrio químico da solução NS4, isto é, para a faixa de pH considerado (6 - 12). O coeficiente de atividade apresentou um valor igual a 0,95 na faixa de valor de pH de 6 a 8, e a na faixa de 8 a 12 ocorreu um redução significativa.

A Figura 4.4 mostra como o coeficiente de atividade do HSO_4^- varia com de pH da solução NS4.

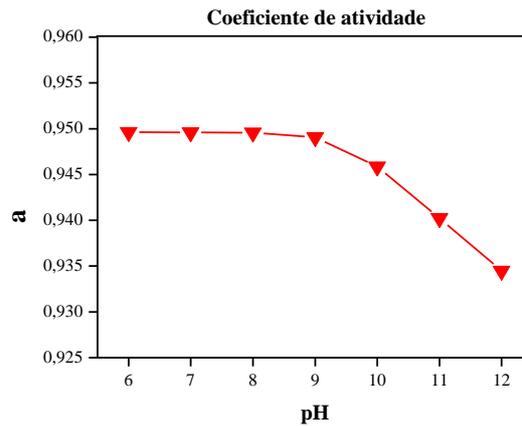


Figura 4.4 - Coeficiente de atividade do HSO_4^- em função do valor de pH da solução NS4.

4.2.1.2.4 – Efeito do sulfato (SO_4^{2-})

A reação do sulfato com a superfície de tubulação de aço pode resultar na formação do sulfato ferroso, que serve de nutriente para as bactérias redutoras de sulfato, provocando aumento da corrosividade do solo e da taxa de corrosão de tubulações enterradas. Assim há interesse no conhecimento de como o sulfato se encontra nos solos, cujo pH varia bastante.

A reação catódica de redução do sulfato é expressa pela seguinte equação:



Os resultados da análise da substância química SO_4^{2-} mostrou que o valor do efeito de atividade apresentou um valor constante de 0,44 mmol/L até a faixa de pH de 9, a partir deste valor a atividade dos íons na solução obteve um diminuição não significativa. O coeficiente da atividade para valores de pH até 8, manteve um valor constante de 0,81, apresentando uma redução expressiva com o aumento do valor de pH. A concentração no equilíbrio da solução NS4 é igual a 0,55 mmol/L em todas as faixas de pH estudadas.

A Figura 4.5 mostra a atividade, o coeficiente de atividade e a concentração do sulfato em solução NS4.

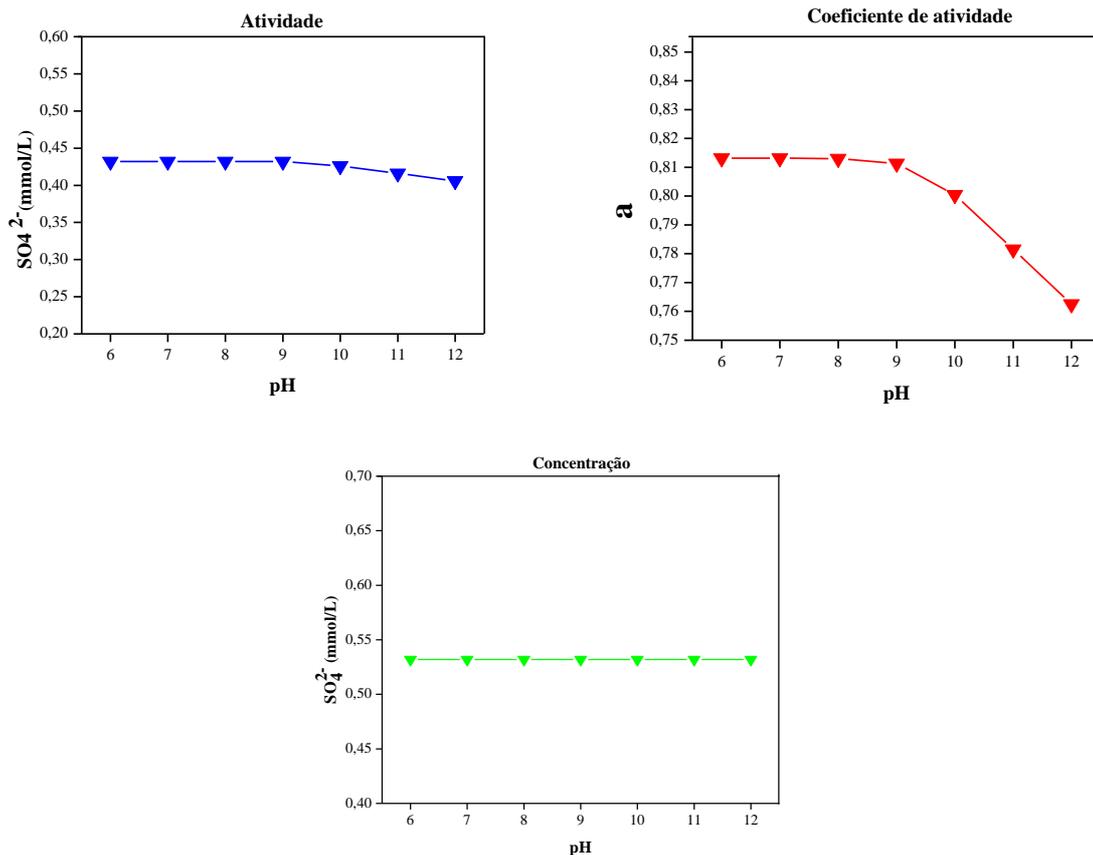


Figura 4.5 - Atividade, coeficiente de atividade e concentração do sulfato em função do valor de pH da solução NS4.

4.2.1.2.5 – Efeito do cloreto (Cl^-)

A presença do íon de cloreto em solução aquosa resulta em ácido clorídrico (HCl), que é a principal responsável pela quebra da passivação do ferro. O ácido clorídrico reduz o valor de pH e a resistividade da solução e facilita o aumento do fluxo de corrente no processo de corrosão. Estes fatores aceleram o processo de fragilização do aço pelo hidrogênio, pois permite o abaixamento do pH e do potencial de corrosão.

No equilíbrio químico considerado (Eq. 3.5 a 3.17), o cloreto não reage com nenhuma espécie química. Assim sua concentração é constante para qualquer pH. Entretanto, dois efeitos importantes ocorrem para o cloreto, que é o aumento da força iônica da solução que vale 0,026 mol/L e ainda mais relevante, o aumento da reatividade da superfície.

A simulação do efeito da atividade e coeficiente de atividade do cloreto deixou de ser gerado pelo programa computacional, em virtude do íon Cl^- ser inerte ao equilíbrio químico da solução. O efeito da concentração apresentou valor igual a 5,0 mmol/L para as faixas de valor de pH de 6 a 12.

A Figura 4.6 mostra a concentração do cloreto em função do valor de pH da solução NS4.

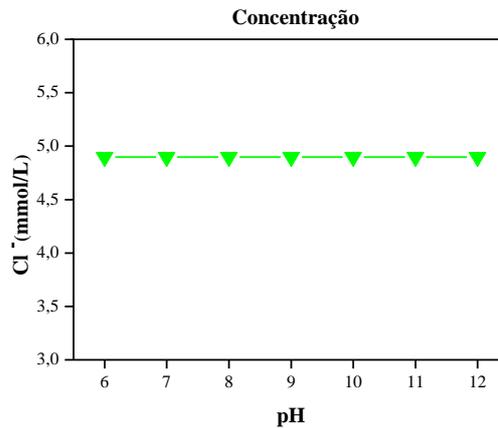


Figura 4.6 – Distribuição do cloreto na solução NS4.

4.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico do aço API 5L X-65 foi analisado por meio das curvas de potencial x tempo e de polarização potenciodinâmicas anódica e catódica, nas condições aerada e desaerada, utilizando a solução aquosa NS4 como eletrólito.

4.2.2.1 – Potencial de corrosão

O potencial de corrosão do aço API 5L X-65 foi obtido por polarização do eletrodo de trabalho em circuito aberto, com o tempo total de ensaio de 43,2 ks, tanto para a condição aerada e como para a desaerada, em solução NS4, à temperatura de 22 °C. O potencial de corrosão estabilizou a partir do tempo de 16 ks, para a condição aerada e desaerada.

A Figura 4.7 mostra as curvas de potencial de corrosão em função do tempo para a amostra de aço API 5L X-65, em solução NS4, para a condição aerada e desaerada.

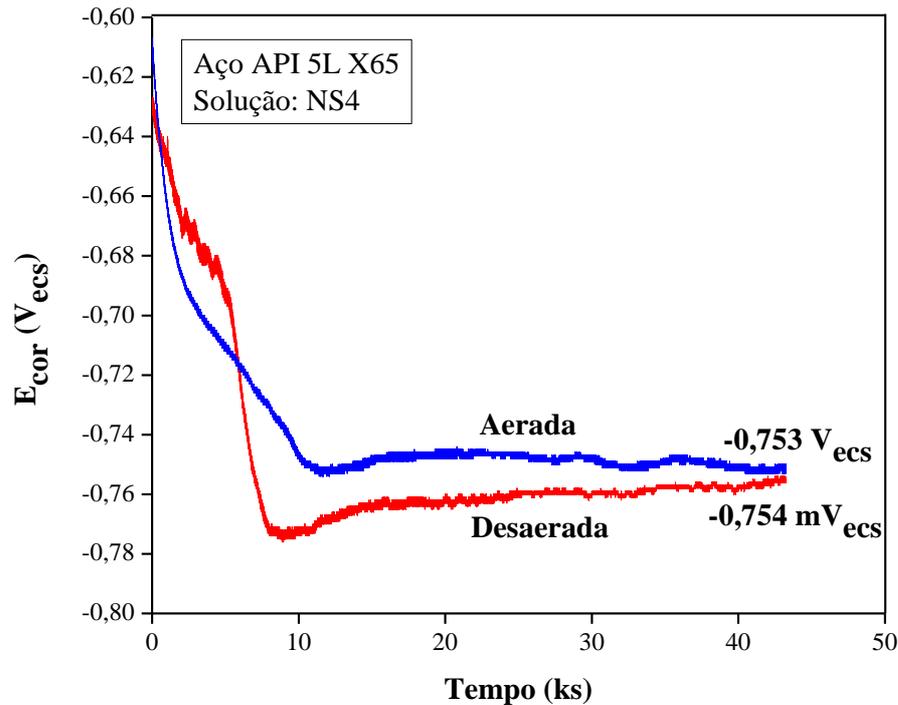


Figura 4.7 - Potencial de corrosão em função do tempo para a amostra de aço API 5L X-65, em solução NS4, para a condição de ensaio aerada e desaerada.

A Tabela 4.2 mostra o potencial de corrosão do aço API 5L X-65 para a condição de ensaio aerada e desaerada, e que não houve um aumento significativo no potencial de corrosão com a desaeração da solução NS4 com o borbulhamento de gás nitrogênio.

A queda do potencial de corrosão que inicia logo após a imersão do aço no meio indica que há uma redução do óxido formado ainda no ar atmosférico. Após cerca de 10 ks, é formado um produto de corrosão estável, indicando ser este o potencial característico do aço API 5L X-65 na solução NS4.

Tabela 4.2 - Potencial de corrosão estacionário do aço API 5L X-65 para a condição de ensaio aerada e desaerada.

Condições de ensaio	Potencial de corrosão (V _{ecs})
Aerada	- 0,753
Desaerada	-0,754

4.2.2.2 – Curvas de polarização

4.2.2.2.1 – Densidade de corrente de corrosão

A densidade de corrente de corrosão, na condição de ensaio aerado, foi maior em virtude do predomínio da reação catódica de redução do oxigênio até a estabilização a reação eletroquímica, que pode ser justificado pela presença do íon Cl^- na solução NS4, que é o principal responsável pela dissolução ativa do ferro. A Tabela 4.3 mostra a densidade de corrente de corrosão para a condição de ensaio aerada e desaerada.

Segundo LIANG et al (2009) em estudo realizado com tubulações de aço API 5L X-65 para verificar o efeito do hidrogênio na suscetibilidade a corrosão sob tensão, com ensaio eletroquímico associado à ensaio de tração com baixa taxa de deformação, sugeriram que a densidade de corrente de corrosão diminuiu, notavelmente, pelo efeito do hidrogênio contido na microestrutura do material, e que a mesma gerou um aumento na taxa de dissolução anódica do ferro na ponta da trinca.

Tabela 4.3 - Densidade de corrente de corrosão para a condição de ensaio aerada e desaerada.

Condições de ensaio	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Aerado	2,2
Desaerado	0,80

4.2.2.2.2 – Polarização anódica e catódica

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram obtidas com aplicação de um potencial de até $1,753 V_{\text{ecs}}$ acima e $1,047 V_{\text{ecs}}$ abaixo do potencial de corrosão do aço API 5L X-65, respectivamente, com a aplicação de taxas de varredura de 0,1 e 10 mV/s. Este ensaio objetivou verificar se há formação de filme no trecho anódico, conforme procedimento usado por LINTER e BURSTEIN (1999).

A densidade de corrente anódica na condição aerada foi maior do que na desaerada, devido ao aumento da faixa de potencial, justificada pelo domínio da reação catódica de redução do oxigênio durante a reação eletroquímica.

No ensaio desaerado houve uma diminuição da densidade de corrente anódica, em virtude da retirada do gás oxigênio da solução por borbulhamento de gás nitrogênio na célula eletroquímica. Esta diminuição da densidade de corrente anódica é justificada pela redução da

faixa de potencial na reação catódica redução de oxigênio e aumento da faixa de potencial na reação catódica redução do hidrogênio durante a reação eletroquímica.

Segundo BUENO (2007), em estudo realizado com aço API 5L X60, constatou que o material sofreu dissolução ativa em solução aquosa NS4, porque o potencial de corrosão está entre o potencial de equilíbrio H/H^+ e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} , e que nestas condições as reações de dissolução anódica Fe/Fe^{2+} e de redução de hidrogênio ocorrem de forma termodinâmica espontânea.

BUENO e GOMES (2009) em ensaios eletroquímicos realizados com aços de Grau API, utilizando solução NS4 e soluções preparadas com amostras de solo, observaram que quando o oxigênio é removido da solução, por intermédio de borbulhamento de gás N_2 , o potencial do eletrodo assume valores abaixo do potencial de equilíbrio H/H^+ , e que a corrosão do material é associada à reação catódica de redução de hidrogênio. A Figura 4.8 mostra a curva de polarização anódica do aço API 5L X-65.

O ramo anódico é pouco sensível ao efeito de desaerar a solução. Provavelmente pelo longo tempo de estabilização do potencial de corrosão, que torna as reações anódicas muito semelhantes sobre o filme de corrosão existente.

O trecho catódico, por outro lado, mostra uma inibição da corrente na condição desaerada até 300mV abaixo do potencial de corrosão. Para potenciais inferiores, quando a redução de hidrogênio é importante, não há grande diferença entre as curvas.

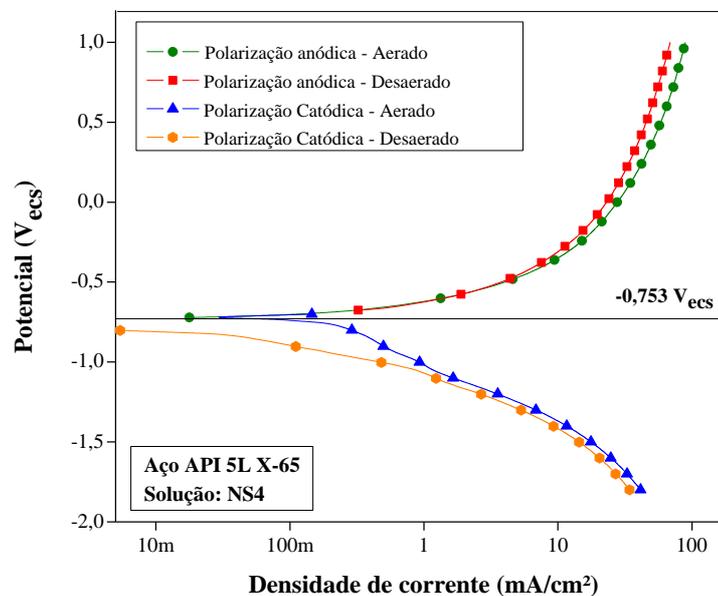


Figura 4.8 - Polarização anódica e catódica do aço API 5L X-65, na condição de ensaio aerada e desaerada, com taxa de varredura de 1,0 mV/s.

BUENO e GOMES (2009) em análise realizada na superfície de amostras de aço API 5L X-65 observaram a formação de precipitados de carbonato de ferro, após ensaio de tração com baixa taxa de deformação associado com o ensaio eletroquímico em solução NS4 desaerada.

Para detectar esta possível formação do filme foi realizado neste trabalho varreduras com taxas diferenciadas de 0,10 e 10 mV/s, conforme procedimento realizado por PARKINS et al (1997). A Figura 4.9 mostra as curvas de polarização anódica e catódica do aço API 5L X-65, com taxas de varredura de 0,1 e 10 mV/s.

Há uma dissolução ativa na faixa de potencial de $-753 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ a $0 \text{ mV}_{\text{ecs}}$. Acima deste potencial observa-se uma tendência à limitação da corrente, provavelmente por efeito de transporte de massa. A formação de filme, que poderia ocorrer no potencial de corrosão e $0 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ não surge para qualquer que seja a condição de aeração do eletrólito.

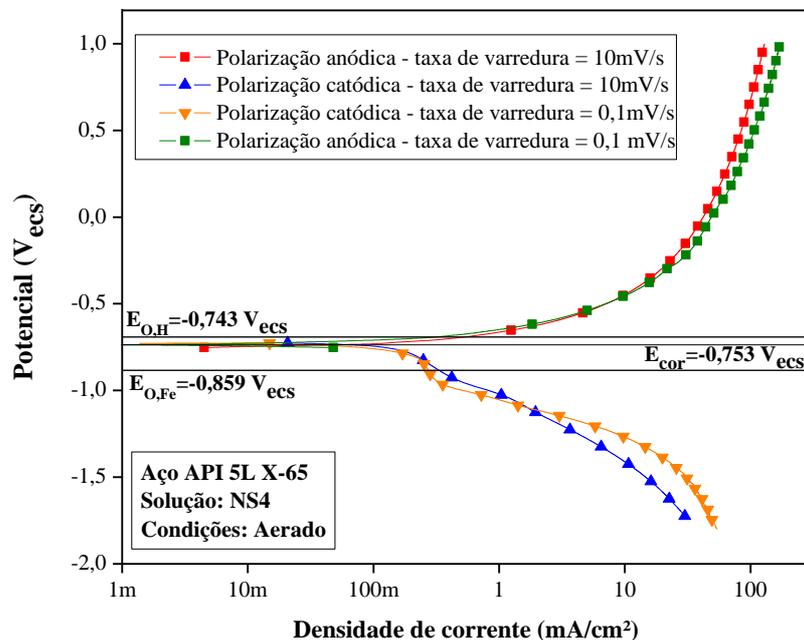


Figura 4.9 - Polarização anódica e catódica do aço API 5L X-65, na condição de ensaio aerada, com taxas de varreduras iguais a 0,1 e 10 mV/s, em solução NS4.

A Figura 4.9 mostra que o potencial de corrosão se situa abaixo do potencial de equilíbrio H/H^+ e acima do potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} . Neste caso, o aço sofre ação conjunta de dissolução ativa e redução de hidrogênio na superfície, uma vez que o aço está dentro do domínio de corrosão com estabilidade do íon Fe^{2+} na concentração de 10 a $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ e abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ . A diferença de potencial entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} foi de aproximadamente 100 mV, esta

é a sobretensão catódica que o aço necessita para se situar dentro do domínio de imunidade, não sofrendo corrosão, segundo POURBAIX (1974).

No trecho anódico, mesmo com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s, não é constatada a passivação do aço na reação de dissolução anódica. A presença do íon Cl^- na solução aquosa NS4, e ainda o filme prévio formado durante a estabilização da superfície devem ter contribuído para este comportamento.

No trabalho de LINTER e BURSTEIN (1999), a formação de filme ocorreu na presença do gás CO_2 , que promove a formação de $FeCO_3$ e outras fases, de modo que foi possível notar o efeito da taxa de varredura na corrente.

PARKINS et al (1997) em estudo realizado para verificar a corrosão sob tensão em aço baixo carbono quando exposto à solução de $NaHCO_3$, observaram em ensaio eletroquímico associado ensaio de tração com baixa taxa de deformação, com aplicação de potenciais obtidos em ensaios de polarização com taxas de varreduras 0,1 e 10 mV/s, que em determinada faixa de potencial ocorre a transição de corrosão sob tensão transgranular para intergranular.

4.2.2.3 – Ensaio de hidrogenação

4.2.2.3.1 – Potencial de hidrogenação

O potencial de catódico de $-1,453 V_{ecs}$ foi utilizado na hidrogenação dos corpos de prova dos ensaios mecânicos de tração e impacto Charpy, embora com tempos diferentes, pois as seções das amostras são distintas. Neste potencial, a densidade de corrente catódica é da ordem de $30 mA/cm^2$, que é um valor bem elevado.

Segundo o Atlas de Equilíbrio Eletroquímico em Soluções Aquosas (POURBAIX, 1974), o potencial de equilíbrio do Fe/Fe^{2+} é igual a $-0,611 V_{ehs}$, quando o valor de pH da solução menor ou igual 9. Já o potencial de equilíbrio H/H^+ em pH de 8,5 é $-0,502 V_{ehs}$.

A Figura 4.10 mostra a curva de polarização potenciodinâmica catódica do aço API 5L X-65 com os potenciais de equilíbrio que foram utilizados para a determinação do potencial de catódico a ser aplicado no ensaio de hidrogenação de amostras.

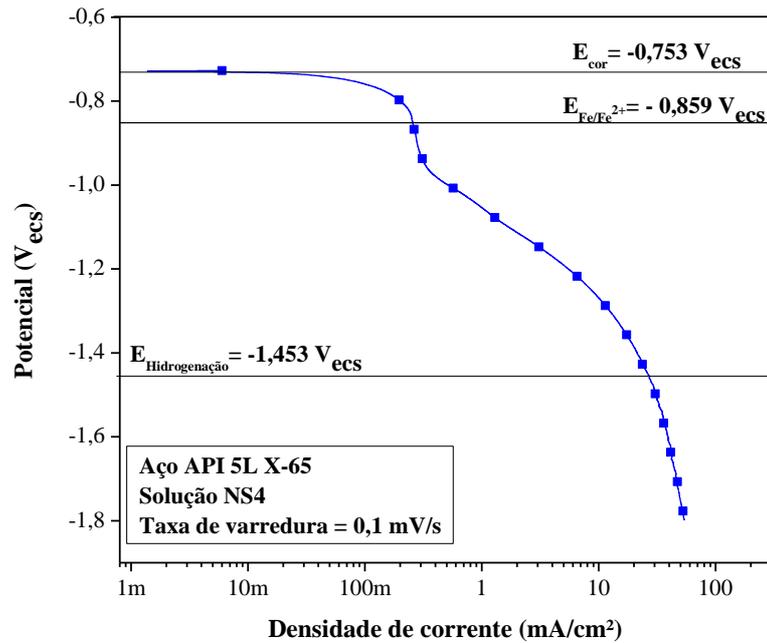


Figura 4.10 – Curva de polarização potenciodinâmica catódica do aço API 5L X-65 em solução aquosa NS4, na condição de ensaio aerada.

Tanto na condição de ensaio aerada como na desaerada, o valor médio de pH da solução NS4 nova é 8,55 e o potencial de corrosão do aço estudado é de $-0,51 V_{\text{ehs}}$.

A Figura 4.11 mostra que a reação catódica de redução do hidrogênio ocorre em potencial próximo do potencial de corrosão das amostras. A aplicação de um potencial de polarização de $-0,7 V$ abaixo do potencial de corrosão satisfaz as condições de hidrogenação dos corpos de prova e está na região de imunidade do ferro, que é de $-0,61 V_{\text{ehs}}$. Existe, portanto uma forte sobretensão de 700 mV para a redução de hidrogênio.

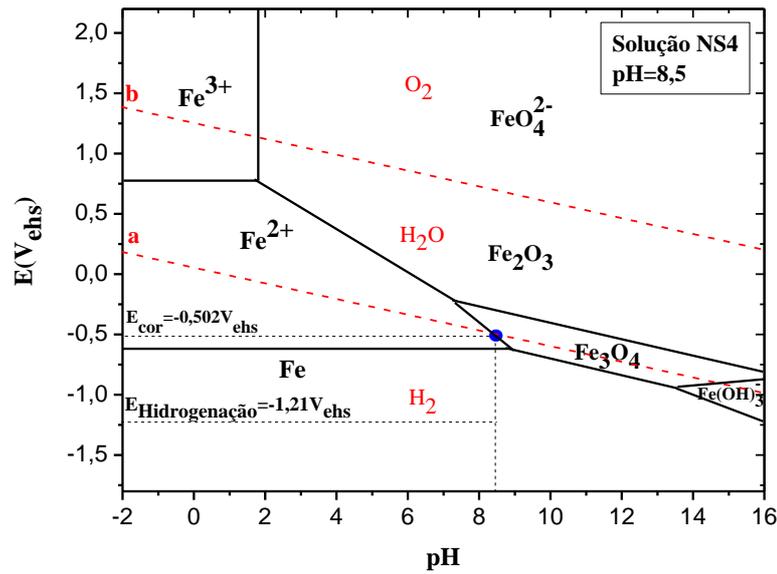


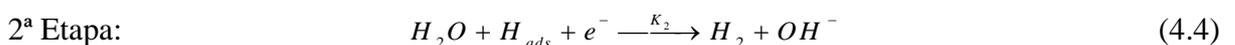
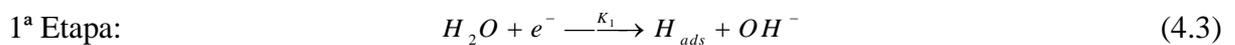
Figura 4.11 – Diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe-H₂O a 25 °C e concentrações iônicas de 10⁻⁶ M (POURBAIX, 1974).

A Figura 4.11 mostra que no Diagrama de equilíbrio eletroquímico, o domínio de imunidade do ferro é alcançado a partir de potenciais menores ou iguais a -0,617 V_{ehs} (-0,859 V_{ecs}), e que o potencial de polarização catódica de -1,21 V_{ehs} (-1,453 V_{ecs}) aplicado garantiu a evolução do hidrogênio na reação eletroquímica para a hidrogenação dos corpos de prova. A redução do íon H⁺ gera gás H₂ que evolui e também hidrogênio monoatômico que se difunde pelo metal.

4.2.2.3.2 – Tempo de hidrogenação dos corpos de prova.

O tempo de hidrogenação obtido pela análise das curvas geradas pelo programa computacional, em função das espessuras dos corpos de prova, garantiu a concentração de hidrogênio correspondente a 90% da concentração superficial no interior da amostra.

Conforme descrito por WOLYNEC (2003), o desprendimento de hidrogênio na superfície metálica sob potencial catódico ocorre segundo o mecanismo de Volmer-Heyrousky em duas etapas em meio alcalino:



A segunda etapa é a etapa determinante da velocidade da reação, pois é a mais lenta. Assim a superfície fica recoberta de hidrogênio adsorvido que pode se difundir por uma reação não eletroquímica ($H_{ads} \xrightarrow{K_3} H_{ads}$) e regido pela equação de Fick [Eq. 3.18]. Estudos cinéticos têm sido realizados para avaliar este fenômeno (AMOKRANE et al, 2007).

LIANG et al (2009) em estudo realizado com tubulações de aço API 5L X-80 para verificar o efeito do hidrogênio na suscetibilidade a corrosão sob tensão em solução simulada de solo, com realização de ensaio de tração com baixa taxa de deformação, sugeriram que o aumento do tempo de hidrogenação das amostras aumenta a suscetibilidade de corrosão sob tensão no material.

A Figura 4.12 mostra a curvas geradas pelo programa computacional para a determinação do tempo de hidrogenação dos corpos de prova para ensaios mecânicos de tração e impacto Charpy.

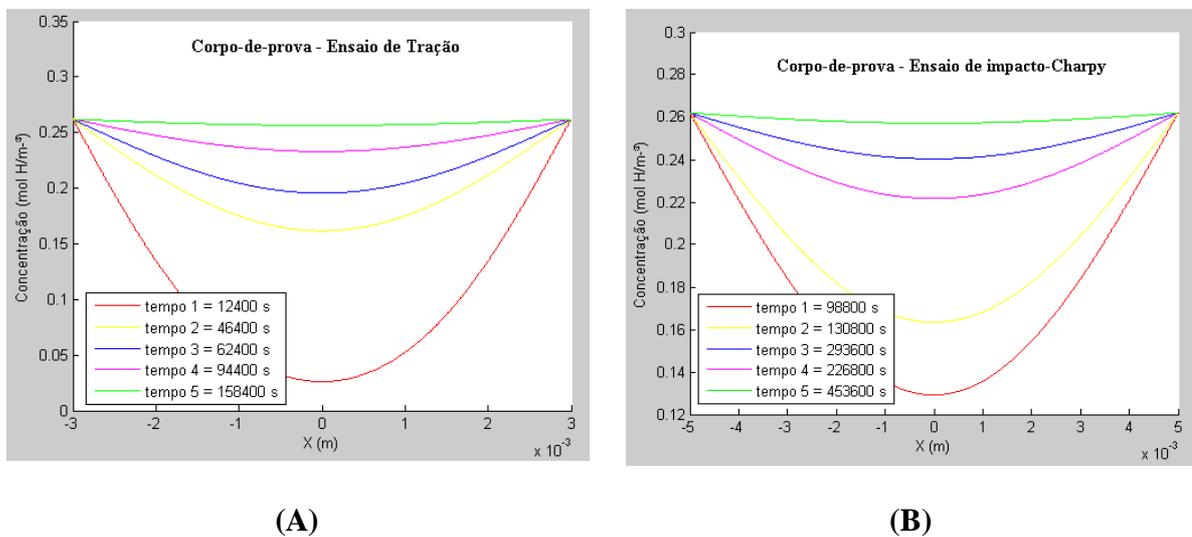


Figura 4.12 – Curvas geradas pelo programa computacional para a determinação dos tempos de hidrogenação dos corpos de prova – (A) Tração uniaxial e (B) Impacto Charpy.

O tempo de hidrogenação foi estimado para se obter, aproximadamente, 90% de concentração de hidrogênio no centro do corpo de prova. A Tabela 4.4 mostra o tempo utilizado na hidrogenação dos corpos de prova dos ensaios mecânicos de tração e de impacto Charpy.

Tabela 4.4 – Tempo de hidrogenação em função da espessura dos corpos de prova dos ensaios mecânicos tração e impacto Charpy.

Corpo de prova	Espessura (mm)	Tempo (h)
Tração	6,0	44
Impacto Charpy	10,0	126

Embora seja difícil conhecer a concentração superficial, pois a parcela de densidade de corrente que resulta em hidrogênio monoatômico é influenciada pela própria natureza do eletrólito, a concentração superficial é a mesma para qualquer das amostras, pois o potencial e o estado superficial é idêntico.

4.3 – Medição de tensão residual

A medição das tensões residuais nos corpos de prova, utilizados nos ensaios de tração foi realizada e revelou a presença de tensões residuais superficiais compressivas, tanto na direção longitudinal e como na transversal, após a usinagem. Os corpos de prova com *shot peening* apresentaram tensões residuais compressivas de mais elevada magnitude, o que influenciou de maneira positiva os resultados dos ensaios mecânicos de tração uniaxial, conforme mostra a Figura 4.13.

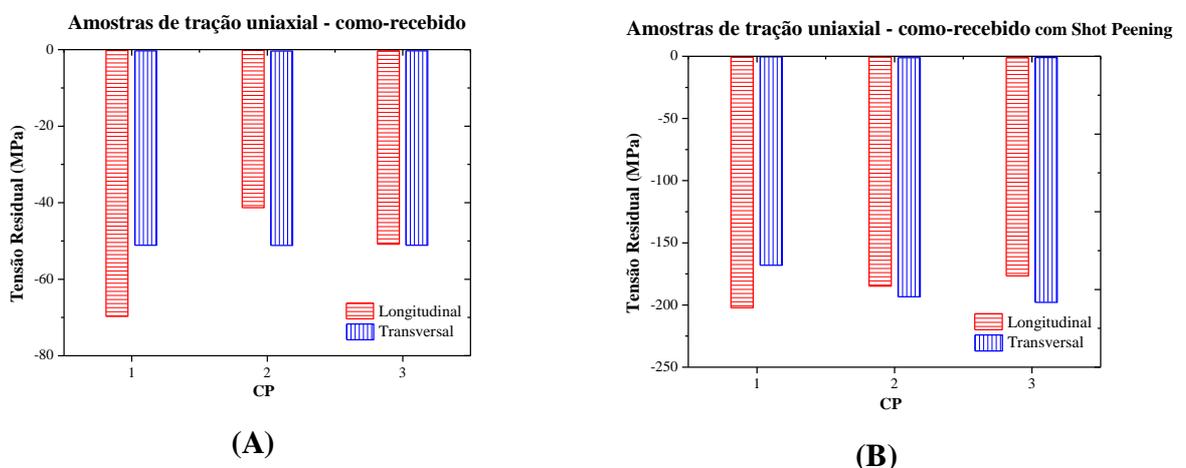


Figura 4.13 – Tensões residuais em corpos de prova de ensaio de tração uniaxial: (A) como recebido; (B) com *shot peening*.

Os corpos de prova de impacto Charpy apresentaram tensões residuais trativas após a usinagem (Figura 4.14), que após a abertura do entalhe por usinagem, foram aliviadas e passaram a ser compressivas, conforme mostrado na Tabela 4.4.

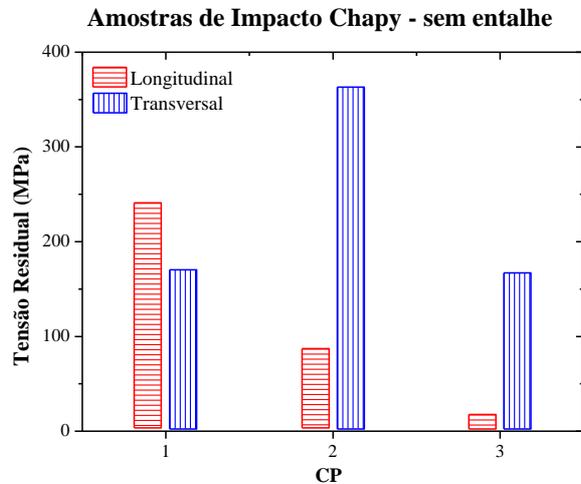


Figura 4.14 – Tensões residuais longitudinais e transversais em corpos de prova de ensaio de impacto Charpy – sem entalhe.

A Tabela 4.5 mostra os valores médios de tensões residuais existentes nos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração uniaxial e de impacto Charpy.

Tabela 4.5 - Valores médios de tensões residuais existentes nos corpos de prova.

Corpo de prova	Tensão Residual (MPa)	
	Longitudinal	Transversal
Tração – como recebido	-60	-50
Tração - <i>shot peening</i>	-180	-190
Impacto – Charpy sem entalhe	50	170
Impacto – Charpy após o entalhe	-160	-170

Os resultados da Tabela 4.5 mostram que os corpos de prova de tração apresentaram tensões superficiais compressivas após a usinagem, o que corresponde à condição de como recebido.

Nos corpos de prova de tração com tratamento superficial de *shot peening*, os valores de tensões residuais compressivas no material, aumentaram de forma considerável atingindo, em média, 190MPa na direção transversal, o que constitui um fator benéfico ao material, pois

evita a nucleação e propagação de trincas e, conseqüentemente, confere melhoria em suas propriedades mecânicas, em especial em fadiga.

As tensões residuais medidas nos corpos de prova de impacto Charpy, antes da abertura do entalhe, apresentaram-se trativas em ambas as direções, sendo que na direção transversal atingiu uma magnitude de 170MPa. Após a abertura do entalhe, as tensões residuais foram compressivas em ambas as direções, longitudinal e transversal, atingindo o valor médio de -170MPa na direção transversal, possivelmente devido à ação da operação de usinagem por brochamento, usada na abertura dos entalhes.

CHEN et al (2009) em estudo realizado em tubos de aço API 5L X-65 enterrados, em contato com solução aquosa de solo de pH próximo do neutro, para avaliar o crescimento de trinca transgranular, relataram que o crescimento de trincas superficiais é devido a presença de tensões residuais trativas de alta intensidade somadas às tensões externas aplicadas ao material, e que em uma colônia de trincas superficiais, cerca de 5% se propagam e provocam a ruptura da tubulação. Resultados semelhantes mostram a importância de conhecer a tensão residual de aços para dutos.

4.4 – Ensaios mecânicos

4.4.1 – Ensaio de dureza do material

O resultado do ensaio de dureza Rockwell B (HRB) realizado na amostra de aço API 5L X-65 está de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante do tubo de aço (Empresa Apolo de Tubos e Equipamentos, 2007).

A Tabela 4.6 mostra os valores médios dos ensaios de dureza Rockwell B (HBR) obtidos em laboratório e pelo fabricante do tubo de aço API 5L X-65, na condição como recebido, e que os resultados ficaram próximos dos ensaios realizados em laboratório.

Tabela 4.6 – Valores médios dos ensaios de dureza Rockwell B (HRB) obtidos em laboratório e do fabricante do tubo de aço API 5L X-65 – como recebido.

Resultados	Dureza Rockwell (HRB)
Laboratório	91,60 ± 0,35
Fabricante	88,58 ± 0,41

4.4.2 – Ensaio de tração

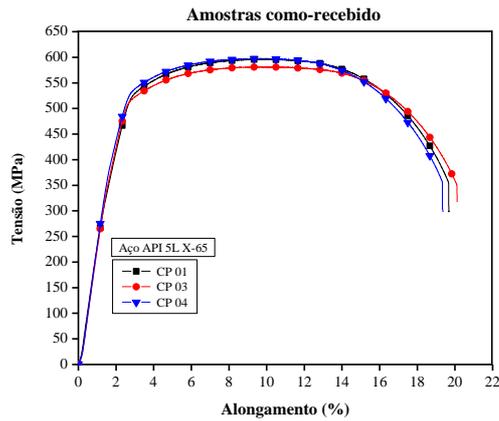
A Tabela 4.7 mostra os valores médios das propriedades mecânicas do aço API 5L X-65 dos ensaios realizados em laboratório, do fabricante do tubo.

Os resultados dos ensaios com as amostras de aço API 5L X-65, na condição como recebido mostram que os valores da tensão limite de escoamento (LE) e do limite de resistência (LR) estão de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante do tubo de aço API 5L X-65 (Empresa de Apolo Tubos e Equipamentos, 2007) e com os valores mínimos especificados pela Norma API 5L (2000).

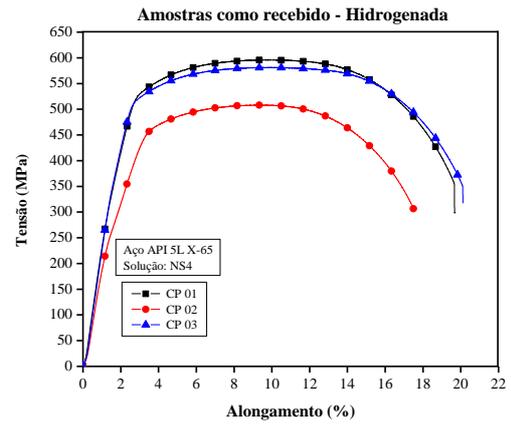
Tabela 4.7 - Valores médios das propriedades mecânicas do aço API 5L X-65 dos ensaios realizados em laboratório e do fabricante do tubo.

Dados de Ensaio	Propriedades Mecânicas		
	LE (MPa)	LR (MPa)	Alongamento (%)
Laboratório	525	596	19
Fabricante	476	575	18
Norma API 5L (2000)	448	531	18

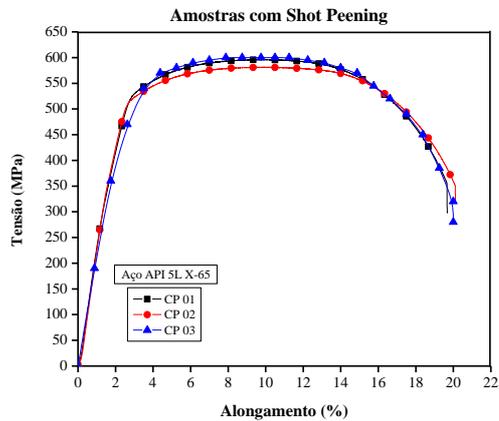
A Figura 4.15 mostra as curvas dos ensaios mecânico de tração uniaxial para os corpos de prova do aço API 5L X-65 nas condições de como recebido, como recebido – hidrogenado, *shot peening* e *shot peening* – hidrogenado.



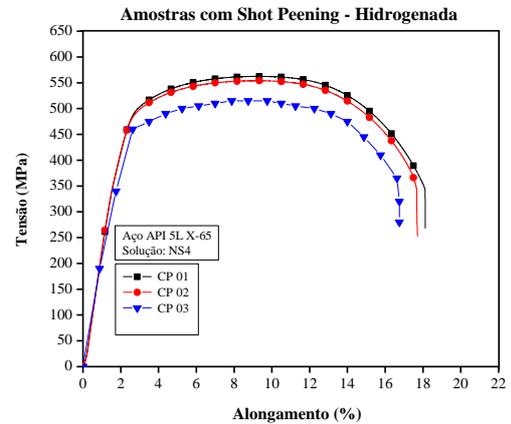
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.15 - Ensaio mecânico de tração uniaxial para as amostras de aço API 5L X-65: (A) como recebido; (B) como recebido – hidrogenada; (C) *shot peening*; (D) *shot peening* – hidrogenada.

A Figura 4.16 mostra as curvas médias dos ensaios mecânico de tração uniaxial para os corpos de prova do aço API 5L X-65 nas condições de como recebido, como recebido – hidrogenado, *shot peening* e *shot peening* – hidrogenado.

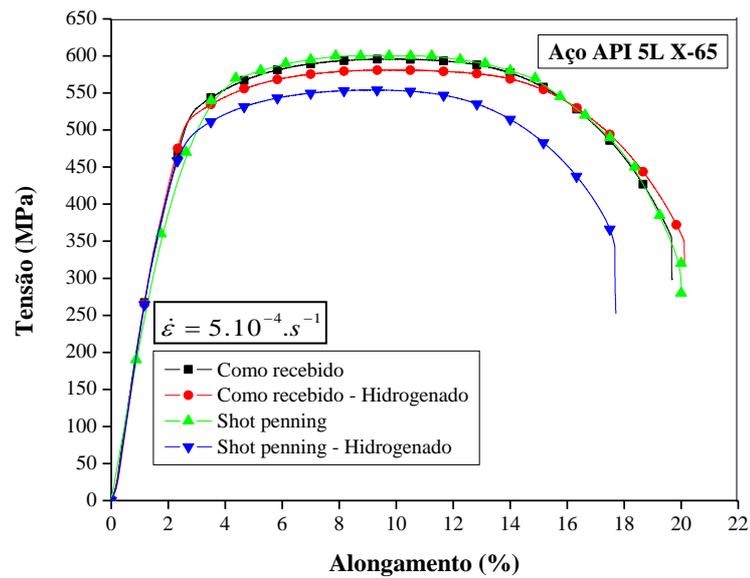


Figura 4.16 – Curvas médias dos ensaios mecânicos de tração uniaxial para as amostras de aço API 5L X-65 nas condições como recebido, como recebido – hidrogenada, *shot peening* e *shot peening* – hidrogenada.

A Tabela 4.8 mostra os valores médios das propriedades mecânicas do aço API 5L X-65 dos ensaios realizados com amostras nas condições de como recebido, como recebido – hidrogenada, *shot peening* e *shot peening* – hidrogenada resultantes da curva de tração.

Tabela 4.8 - Valores médios das propriedades mecânicas do aço API 5L X-65 obtidos nos ensaios de tração uniaxial.

Amostra	Propriedades Mecânicas		
	LE (MPa)	LR (MPa)	Alongamento (%) $L_0 = 50 \text{ mm}$
Como recebido	525	596	19
<i>Shot peening</i>	520	601	20
Como recebido – hidrogenado	510	581	18
<i>Shot peening</i> – hidrogenado	480	554	17

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração uniaxial mostram que as amostras submetidas ao tratamento de *shot peening* permaneceram com o mesmo nível de limite de escoamento das amostras na condição do material como recebido. Ocorreu um aumento não

significativo no valor do limite de resistência à tração, e que este rendimento pode ser explicado pela introdução de tensões residuais compressivas na superfície do material, que inibiu a iniciação e propagação de trincas superficiais.

As amostras foram imersas em solução de sulfato de cobre após a hidrogenação até o momento do ensaio de tração, conforme procedimento de VIANNA (2005), com isto evita-se dessorção de hidrogênio por bloqueio da superfície por formação de cobre metálico.

As amostras hidrogenadas apresentaram uma redução significativa de ductibilidade e no valor da tensão - limite de resistência à tração, quando comparadas ao resultado da amostra como recebido. Esta redução de ductibilidade pode ser explicada pela presença do hidrogênio nos defeitos cristalinos e/ou vazios existentes na microestrutura do material ou até mesmo em discordâncias.

Segundo TSAY et al (2001) em estudo realizado com amostras de aço API 5L X-65 hidrogenadas em solução saturada com H_2S , em condição de ensaio aerada, constataram em ensaios mecânicos de tração uniaxial que houve uma significativa redução no limite de escoamento e resistência, em virtude da adsorção de hidrogênio na estrutura cristalina do material. Estes efeitos provavelmente podem ter ocorrido nos ensaios realizados.

O tratamento de *shot peening* aumenta a área superficial das amostras e isto, talvez, tenha contribuído pra uma maior entrada de hidrogênio no aço. Se assim for, é razoável supor que a menor resistência mecânica no ensaio de tração possa ser creditada a este efeito.

LASAGE et al (2000) em estudo realizado com amostras de aço API 5L X-65 nitretadas e não-nitretadas, com ou sem hidrogenação, observaram que amostras hidrogenadas apresentaram uma pequena redução na ductibilidade, em virtude do ação do hidrogênio aprisionado em discordâncias móveis da estrutura cristalina do material.

ZHANG et al (2003) em estudo realizado em tubulações de aço API 5L X-80 para verificar a correlação entre a tensão induzida pelo hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio, relataram que uma tensão elástica adicional induzida pelo hidrogênio, quando adicionada a uma tensão externa, facilita a deformação plástica do material, e que a mesma aumenta linearmente com o aumento da concentração de hidrogênio.

4.4.3 – Ensaio de Impacto Charpy

Os resultados do ensaio de impacto Charpy mostraram que as amostras sob o efeito da hidrogenação não apresentaram alterações significativas na tenacidade quando comparadas com amostras não-hidrogenadas.

A Tabela 4.9 mostra os valores médios de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy realizado em laboratório e pelo fabricante do tubo (Empresa Apolo de Tubos e Equipamentos, 2007), em temperatura de 25° e -20° C, respectivamente.

Tabela 4.9 - Valores médios de energia absorvida dos ensaios de impacto *Charpy* realizados em laboratório e pelo fabricante do tubo.

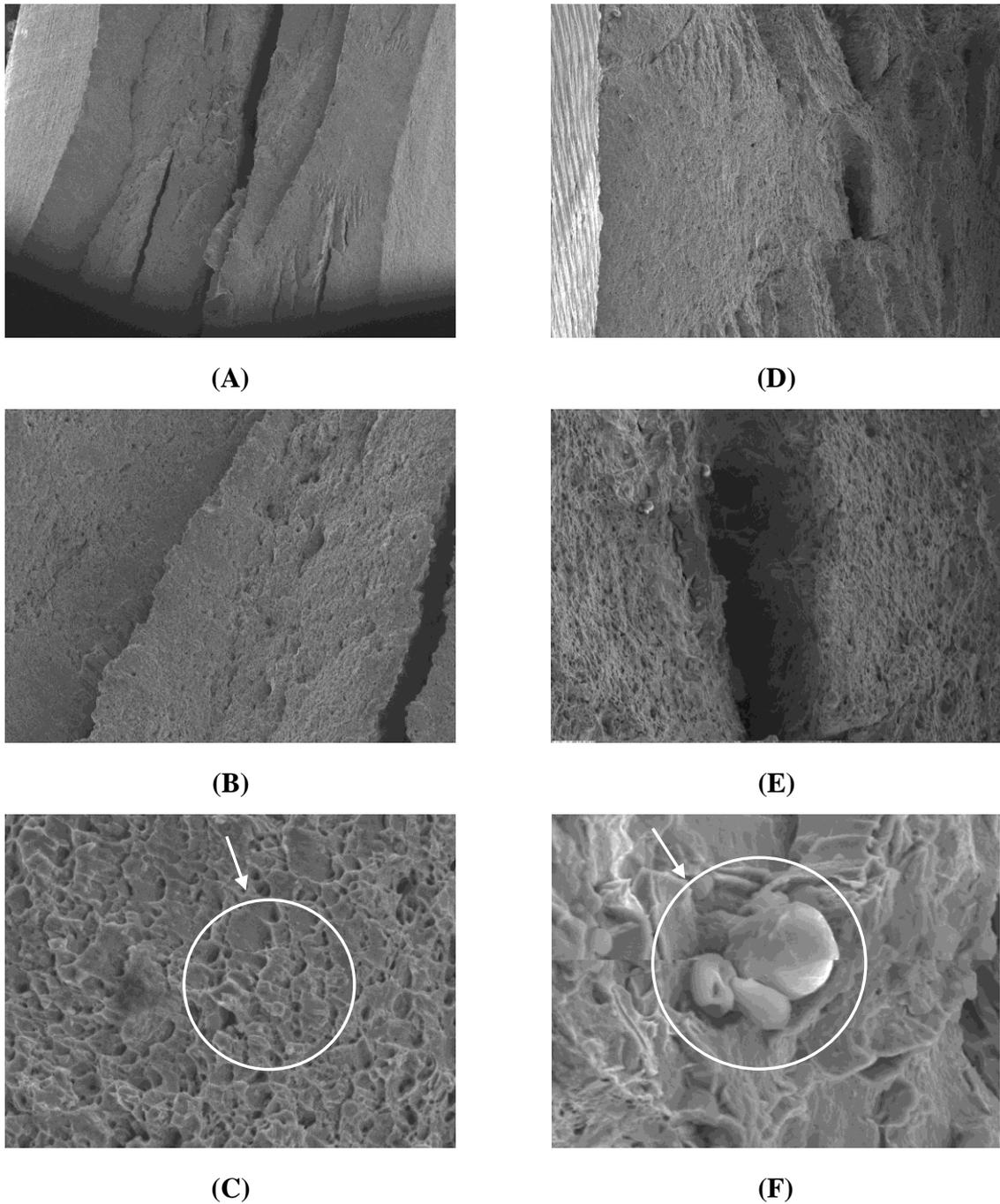
Amostra	Energia Absorvida (J)	Temperatura (°C)
Fabricante	108	-20
Laboratório – como recebido	117	25
Laboratório - hidrogenada	109	

Os resultados da Tabela 4.9 mostram que o material não sofreu redução significativa em sua tenacidade, mesmo em condições de baixa temperatura de ensaio, e que as amostras hidrogenadas sofreram pequena redução de tenacidade, que pode ser explicada pela presença do hidrogênio em vazios e/ou defeitos da microestrutura do material.

4.5 – Morfologia da superfície de fratura

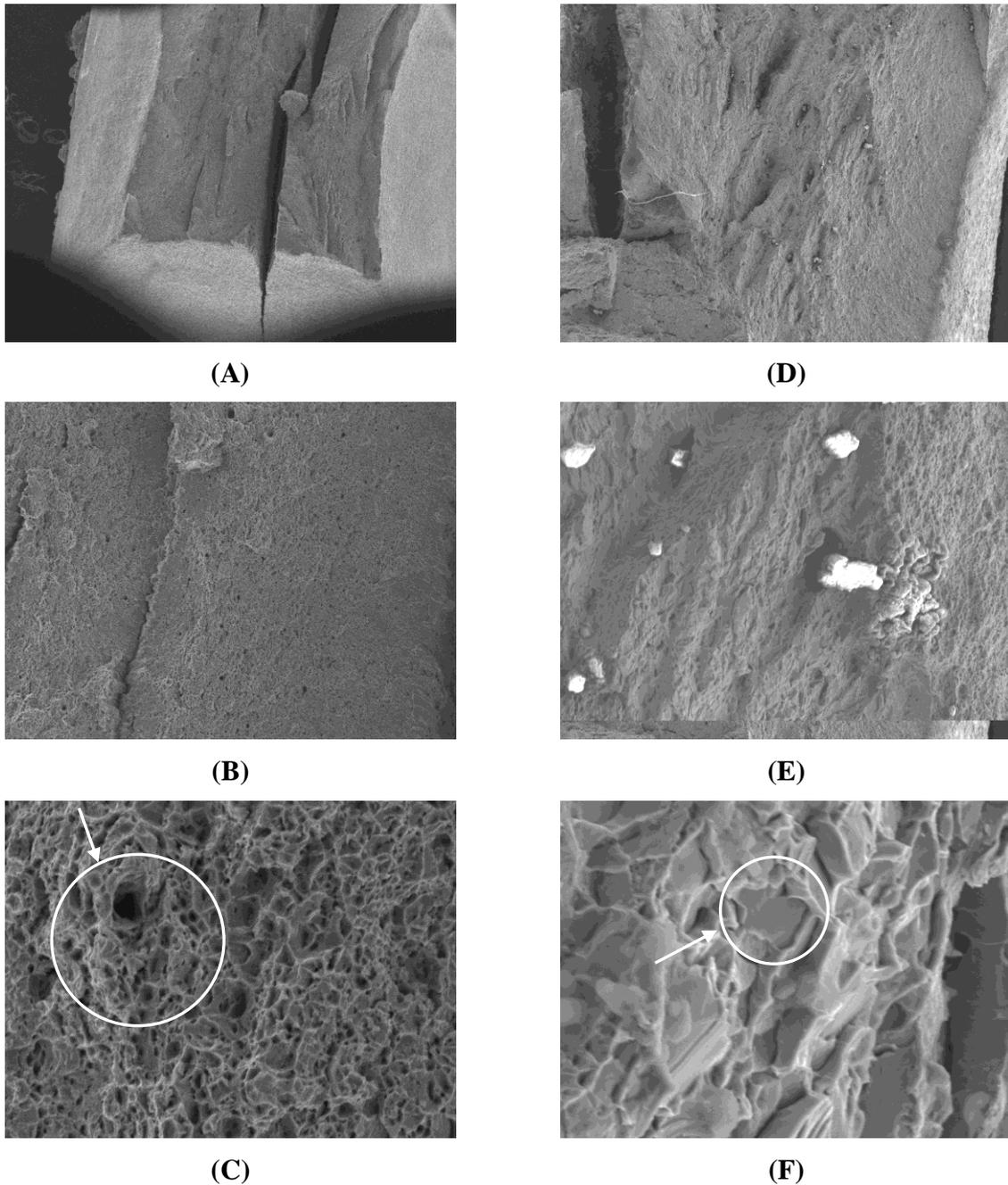
As micrografias eletrônicas de varredura mostram que as superfícies de fratura das amostras rompidas por tração uniaxial e por impacto Charpy apresentaram morfologia essencialmente dúctil, nas condições como recebido e hidrogenada, entretanto, há evidência de fragilização localizada causada pelo hidrogênio.

A Figura 4.17 mostra as micrografias de amostras como recebido, rompidas por tração uniaxial e por impacto, com a presença de superfície rugosa e microvazios, morfologia de fratura dúctil.



Figuras 4.17 - Micrografias eletrônicas de varredura de amostras como recebido: (A), (B) e (D) - amostras rompidas por tração uniaxial, com aumentos originais de 35, 200 e 2000 vezes, respectivamente; (D); (E) e (F) - amostras rompidas por impacto, com aumentos originais de 30, 200 e 2000 vezes, respectivamente.

A Figura 4.18 mostra as micrografias de amostras como recebido – hidrogenadas: rompidas por tração uniaxial, com superfície rugosa e microvazios, morfologia de fratura dúctil; e rompidas por impacto, com regiões de superfície de fratura de quase-clivagem – morfologia de fratura frágil.



Figuras 4.18 - Micrografias eletrônicas de varredura de amostras hidrogenadas: (A), (B) e (C) - amostras rompidas por tração uniaxial, com aumentos originais de 35, 200 e 2000 vezes, respectivamente; e (D); (E) e (F) - amostras rompidas por impacto, com aumentos originais de 30, 200 e 2000 vezes, respectivamente.

A Figura 4.19 mostra a morfologia da superfície de fratura de amostras hidrogenadas, rompidas por tração uniaxial e por impacto, com presença de microvazios menores do que das

amostras como recebido e de regiões que sofreram empolamento por hidrogênio, até mesmo empolamento em cadeia, confirmando o efeito do hidrogênio na redução das propriedades mecânicas do aço API 5L X-65.

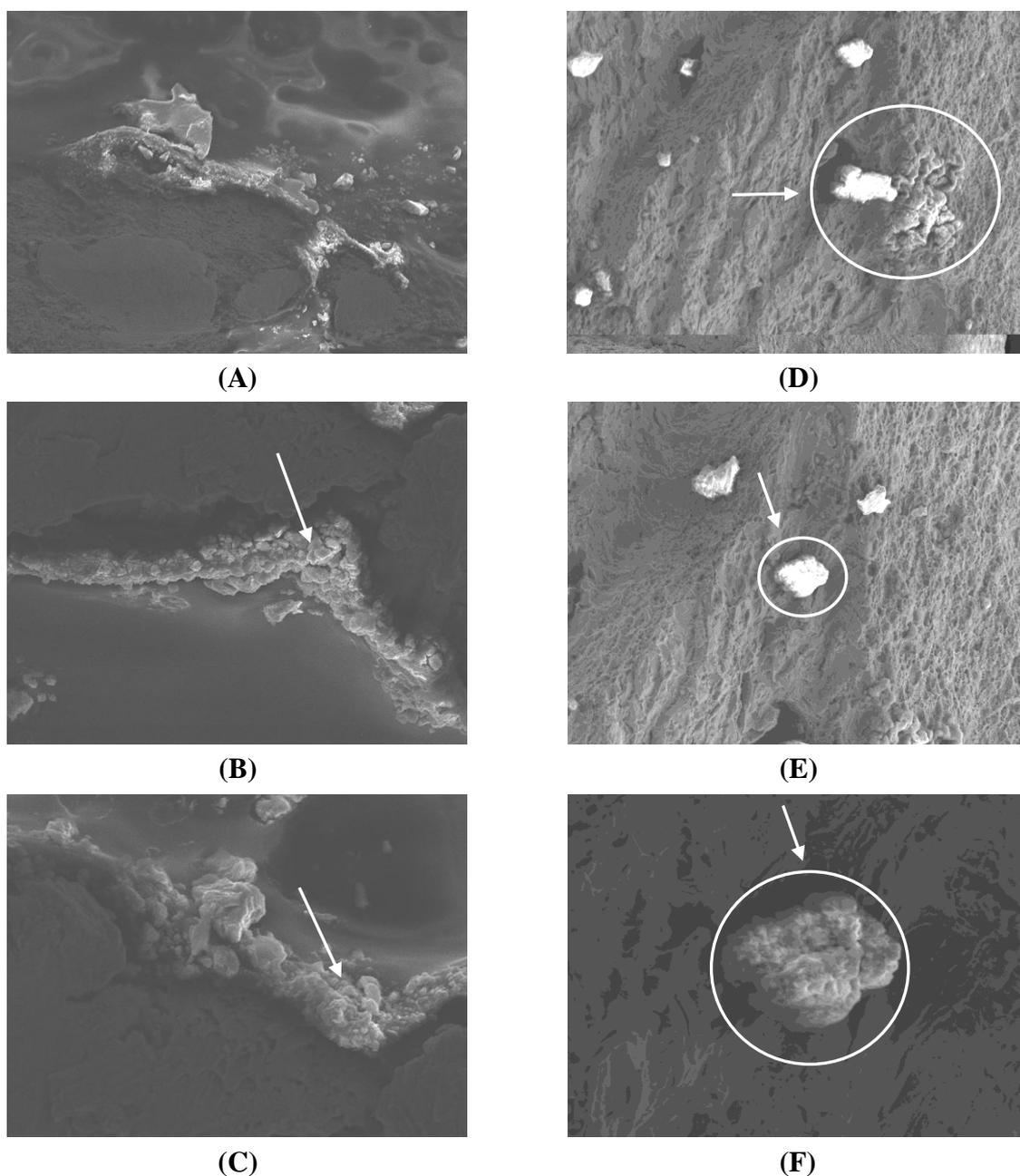


Figura 4.19 - Micrografias eletrônicas de varredura de amostras hidrogenadas: (A), (B) e (C) amostras rompidas por tração uniaxial, com aumentos originais de 200, 1000 e 2000 vezes, respectivamente; (D); (E) e (F) amostras rompidas por impacto, com aumentos originais de 200, 300 e 1000 vezes, respectivamente.

Resultados semelhantes foram obtidos por VIANNA (2005) para o aço API 5L X-60, no qual foi encontrado empolamento semelhante ao mostrado na Figura 4.19. Este estudo mostrou que regiões da superfície de fratura do aço hidrogenado apresentaram empolamento, o que evidenciou o efeito do hidrogênio no material, sob tração uniaxial.

A Figura 4.20 mostra a semelhança morfológica encontrada nas micrografias da Figura 4.19, que de base para concluir que a solução NS4 é capaz de promover a hidrogenação do aço e induz à fragilização pelo hidrogênio.

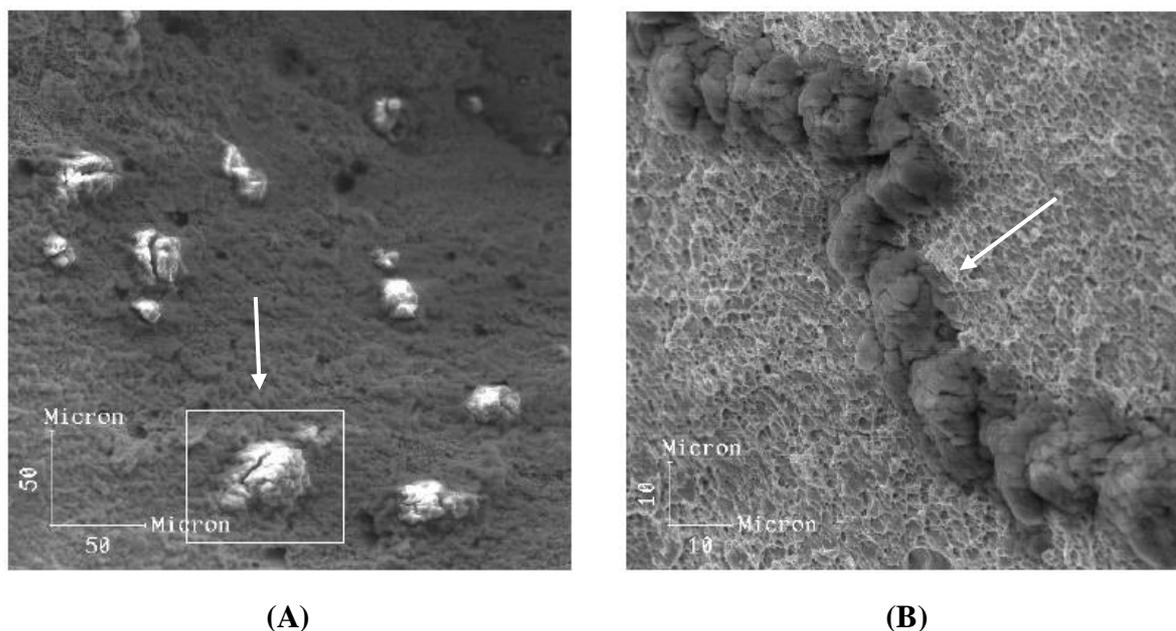


Figura 4.20 - Micrografia eletrônica de varredura de amostras do aço API 5L X-60 hidrogenadas, mostrando o efeito do hidrogênio no material, evidenciado pela presença de empolamento: (A) região empolada com uma trinca na superfície, aumento original de 300X; (B) região que sofreu empolamento em seqüência, aumento original de 1000X (VIANNA, 2005).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados obtidos no presente trabalho, concluímos que:

- (1) A presença das espécies químicas na solução NS4 contribuiu para a dissolução anódica ativa do aço API 5L X-65;
- (2) O potencial de corrosão do aço, tanto na condição aerada e como na desaerada, levou um longo tempo para alcançar estabilização, da ordem de 10 ks;
- (3) Não ocorreu a passivação do aço na polarização anódica, quando testado nas taxas de varredura de 0,1 a 10 mV/s;
- (4) A densidade de corrente anódica na condição desaerada foi menor do que na aerada, em função da redução do teor de oxigênio dissolvido;
- (5) As tensões residuais compressivas introduzidas nos corpos de prova de tração pelo tratamento de *shot peening* aumentaram as tensões existentes em cerca de 200%, o que constitui um fator benéfico, pois evita a nucleação e a propagação de trincas na superfície;
- (6) O tratamento de *shot peening* nas amostras de tração uniaxial, na condição como recebido, aumentou o limite de resistência do aço API 5L X-65;
- (7) Um efeito surpreendente ocorreu nos corpos de prova de impacto Charpy, que antes da abertura do entalhe apresentavam tensões residuais trativas, e com abertura do entalhe essas tensões foram aliviadas, tornando-se compressivas e de mesma magnitude. Mais estudos devem ser realizados para confirmar estes resultados;
- (8) O hidrogênio permeado reduziu a ductilidade do aço API 5L X-65, tanto nas amostras como recebido e com *shot peening*;
- (9) O material ensaiado em temperatura ambiente apresentou a mesma energia absorvida da amostra ensaiada à baixa temperatura;
- (10) A morfologia da superfície de fratura das amostras de tração uniaxial, hidrogenadas ou não, apresentou característica de modo de dúctil. Nas amostras hidrogenadas, a absorção de hidrogênio na estrutura cristalina foi confirmada pelo aparecimento de regiões com empolamento e, até mesmo com empolamento em cadeia; e
- (11) A morfologia da superfície de fratura das amostras de impacto Charpy – como recebido apresentou característica de modo de dúctil, enquanto as amostras hidrogenadas apresentaram morfologia de modo frágil. Nas amostras hidrogenadas, a presença de hidrogênio na estrutura cristalina foi confirmada pelo aparecimento de regiões com empolamento.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o comportamento eletroquímico de juntas soldadas do aço API 5L X-65, fabricado pelo processo de soldagem por alta frequência, em solução NS4.
2. Analisar o comportamento das tensões residuais com e sem tratamento de *shot peening* com aplicação de diferentes níveis de deformação.
3. Fazer um perfil das tensões residuais, em profundidade, através de polimento eletrolítico, para verificar as dimensões da camada atingida pelo jateamento.
4. Analisar as tensões residuais em corpos de prova de ensaio de impacto Charpy, antes e após abertura do entalhe.
5. Estudar o comportamento mecânico de amostras de aço API 5L X-65 contendo cordão de solda e comparar os resultados com aqueles obtidos no metal base.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. American National Standard Code for Pressure Piping - Gas Transmission and Distribution Piping Systems - ASME B31.8, United States, 2003.
- [2] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for Line Pipe - API Specification 5L, Ed. 42, United States, 2000.
- [3] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products - ASTM A 370 – 08A, United States, 2008.
- [4] AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. American National Standard Code for Pressure Piping - Gas Transmission and Distribution Piping Systems - ASME B31.8, United States, 2003.
- [5] AMOKRANE, N. ; GABRIELLI, C. ; NOGUEIRA, R. P. Indirect Identification of H_{ads} Relaxation of Different Metals by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Electrochimica Acta, v. 52, p. 4202-4209, 2007.
- [6] APOLO TUBOS E EQUIPAMENTOS S.A. Relatório de Metalografia – Ensaio N° R477-07. Lorena – SP, 2007. 3f.
- [7] BUENO, Alysson Helton Santos. Avaliação Integrada de Mecanismos de Falha por Corrosão em Dutos. 2007. 254 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [8] BUENO, A. H. S. ; GOMES, J. A. C. P. Environmentally Induced Cracking of API Grade Steel in Near-Neutral pH Soil. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science, V. 31, n. 2, p. 97-104, 2009.
- [9] BERNSTEIN, I. M. ; THOMPSON A.W. The Role of Microstructure in Hydrogen Embrittlement. Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking. American Society for Metals, p. 135-152, 1984.
- [10] CARNEIRO, R. A. ; RATNAPULI, R. C. ; LINS, V. F. C. The Influence of Chemical Composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking. Materials Science and Engineering, v. A357, p. 104-110, 2003.
- [11] CHEN, W. ; KANIA, R. ; WORTHINGHAM, R. ; BOVEN, G. V. Transgranular Crack Growth in the Pipeline Steels Exposed to Near-neutral pH Soil Aqueous Solutions: The Role of Hydrogen. Acta Materialia, v. 57, p.6200-6214, 2009.
- [12] CINDRA, M. P. F. Curso de Análise de Tensões Residuais. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, 2008.

- [13] CONFAB INDUSTRIAL S.A. Fluxograma do Processo de Fabricação SAW Longitudinal para Tubos de Aço com Costura. Disponível em: < http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/files/proc_saw_long.pdf > Acesso em: 25 nov. 2009.
- [14] DAVIES, D.H. ; BURSTEIN, G. T. The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron. Corrosion, v. 36. n. 8, p. 416-422, 1980.
- [15] GENTIL, V. Corrosão. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.
- [16] GLINKINA, I. V. ; DUROV, V. A. ; MEL'NITCHENKO, G. A. Modelling of Electrolyte Mixtures with Application to Chemical Equilibria in Mixtures-prototypes of Blood's Plasma and Calcification of Soft Tissues. Journal of Molecular Liquids, v. 110, p.63-67, 2004.
- [17] JANG, B. J. ; JUNG, S. L. ; JAE, I. J. ; WOO, S. K. ; DONGIL, K. Determination of Welding Residual Stress Distribution in API X65 Pipeline Using a Modified Magnetic Barkhausen Noise Method. International Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 80, p.641-646, 2003.
- [18] INDÚSTRIA Nacional de Petróleo e Gás Natural. In: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - 2008, Brasília – DF, 2008, Seção 2, p. 59-73.
- [19] KIM J. S. ; LEE Y. H. ; LEE D. L. ; PARK K. T. ; LEE C. S. Microstructural Influences on Hydrogen Delayed Fracture of High Strength Steels. Materials Science and Engineering, v. A505, p. 105-110, 2009.
- [20] LESAGE, J. ; CHICOT, D. ; BARTIER, O. ; ZAMPRONIO , M. A. ; MIRANDA, P. E. V. Influence of Hydrogen Contamination on the Tensile Behavior of a Plasma Ion Nitrided Steel. Materials Science and Engineering, v. A282, p. 203–212, 2000.
- [21] LIANG, L. ; DU, C. ; LI, X. ; CHEN, X. ; LIANG, Z. Effect of Hydrogen on the Stress Corrosion Cracking Behavior of X80 Pipeline Steel in Ku'erle Soil Simulated Solution. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 16, n. 4, p. 407, 2009.
- [22] LINTER, B. R.; BURSTEIN, G. T. Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions. Corrosion Science, v. 41, p. 117-139, 1999.
- [23] LIU, Z. Y. ; LI, X. G. ; DU, C. W. ; ZHAI, G. L. ; CHENG, Y. F. Stress Corrosion Cracking Behavior of X70 Pipe Steel in an Acidic Soil Environment. Corrosion Science, v. 50, p. 2251-2257, 2008.
- [24] LOVERENTI, A. Atividade Iônica. Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2002. Disponível em: < <http://www.lce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade02.pdf> > Acesso em: 12 dez. 2009.
- [25] MACHERAUCH, E. ; KLOOS, K. H. Origin, Measurement and Evaluation of Residual Stresses. Residual Stress in Science and Technology, 1987.

- [26] MACHERAUCH, E. ; WHOLFAHRT, H. Different Sources of Residual Stress as a Result of Welding. Institut Für Werkstoffkunde I, Universität Karlsruhe, German Federal Republic, 1977.
- [27] MAGALHÃES, F. C. ; BAPTISTA, W. ; PENNA, M., O. ; SILVA, E. D. ; OLIVEIRA, H., B. ; COSTA, J. C. Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bactérias Redutoras de Sulfato. In: 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ) – 22º Congresso Brasileiro de Corrosão (CONBRASCORR), Salvador – BA, agosto, 2002.
- [28] MARQUES, P. V. ; MODENESI, P. J. ; BRACARENSE, A.Q. Soldagem: Fundamentos e Tecnologia. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.
- [29] PARKINS, R. N. ; BLANCHARD, JR . ; DELANTY, B. S. Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact With Solutions of Near Neutral pH. Corrosion, U. P., Maio, 1994.
- [30] PARKINS, R. N., ZHOU, S. The Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ Solutions. II Electrochemical and Other Data. Corrosion Science, v. 39, n. 1, p.175-191, 1997.
- [31] PLATT, G. M. V; BASTOS, I. N. Simulador de Soluções Eletrolíticas – SimSe, Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [32] POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2.ed., Texas, USA: National Association of Corrosion Engineers (NACE International & Cebelcor), 644 p., 1974.
- [33] REIS, R. B. Programa Computacional - MATLAB para Obtenção do Perfil de Concentração de Hidrogênio nos Corpos-de-prova. Programa de Iniciação Científica da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ, Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.
- [34] SANTOS, D. S. ; MIRANDA, P. E. V. Hydrogen Solubility in Amorphous and Crystalline Materials. Journal of Hydrogen Energy, v. 23, n. 11, p. 1011-1017, 1998.
- [35] SENA, R. ; FONSECA, M. P. C. ; BASTOS, I. N. ; PLATT, G. Theoretical and Experimental Aspects of the Corrosivity of Simulated Soil Solutions. Materials Chemistry and Physics. No prelo 2009.
- [36] SMIRNOV, L. I. Effect of Interaction of Dissolved Hydrogen Atoms Upon Metals Strength and Plasticity. Journal of Hydrogen Energy, v. 22, n. 2/3, p. 299-302, 1997.
- [37] TEIXEIRA, R. M. R. Lei de Bragg e Difração. Tradução do Texto escrito por SHIELDS, P. J. Center for High Pressure Research, Department of Earth & Space Sciences, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY 11794-2100. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01101/home.html>> Acesso em: 15 jul. 2009.

- [38] TELLES, P. C. S. Tubulações Industriais, Materiais, Projeto, Montagem. Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.
- [39] TICIANELLI, E., A., GONZALES, E., R., Eletroquímica. 2.ed. São Paulo: Editora Universidade de São Paulo, 2005.
- [40] TRABANELLI, G. ; ZUCCHI, F. ; ARPAIA, M. Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures. In: Chinica Pura ed Applicata, v. III, Sezione V, n. 4, pp. 43-59, 1972.
- [41] TSAY, L.W. ; CHEN, Y.C. ; CHAN, S. L. I. Sulfide Stress Corrosion Cracking and Fatigue Crack Growth of Welded TMCP API 5L X65 Pipe-Line Steel. International Journal of Fatigue, v. 23, p. 103-113, 2001.
- [42] VIANNA, Cristia dos Santos. Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- [43] ZAMPRONIO, M. A. ; FASSINI, F. D. ; MIRANDA, P., E., V. Design of Ion-implanted Hydrogen Contamination Barrier Layers for Steel. Surface and Coating Technology, v. 70, p.203-209, 1995.
- [44] ZHANG, T. ; CHU, W. Y. ; GAO, K. W. ; QIAO, L. J. Study of Correlation Between Hydrogen-induced Stress and Hydrogen Embrittlement. Materials Science and Engineering, v. A347, p.291-299, 2003.
- [45] WANG, R. Effects of Hydrogen on the Fracture Toughness of X70 Pipeline Steel. Corrosion Science, v. 51, p. 2803-2810, 2009.
- [46] WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.