



# CORROSÃO DE UM TUBO API 5L X80 EM MEIO CONTENDO SULFETO DE HIDROGÊNIO<sup>1</sup>

Bruno Nagle Armendro<sup>2</sup>

Mario Fernando González Ramírez<sup>3</sup>

Hélio Goldenstein<sup>4</sup>

Neusa Alonso-Falleiros<sup>4</sup>

## Resumo

Este trabalho compara a resistência à corrosão do metal base (MB) e da região do cordão de solda (RCS) de um tubo API 5L X80, em solução aquosa de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) 0,5% em massa, em três condições: naturalmente aerado, desaerado e desaerado contendo sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Empregou-se o método de polarização linear para a obtenção da Resistência de Polarização (Rp) que permitiu comparar a resistência à corrosão das diferentes condições. Os resultados mostraram que o MB e a RCS praticamente não apresentam variação da Rp com o tempo de imersão (até 8h). Tanto o MB quanto a RCS apresentaram maior resistência à corrosão para a condição desaerada, seguida da condição desaerada com H<sub>2</sub>S e naturalmente aerada; isso se explica pelo oxigênio dissolvido e mostra que o H<sub>2</sub>S pode acelerar levemente a corrosão. Independentemente da condição de aeração, a RCS sempre apresentou maior resistência à corrosão que o MB; provavelmente isso se deve a presença de elementos de liga na composição química do cordão de solda. A morfologia de corrosão foi examinada em microscópio óptico (MO) mostrando que a forma predominante de ataque é a corrosão uniforme.

**Palavras-chave:** Sulfato de hidrogênio; Tubo API 5L X80; Corrosão.

## CORROSION OF API 5L X80 PIPELINE IN MEDIA CONTAINING HYDROGEN SULPHIDE

### Abstract

The objective of this study is to compare the resistance to corrosion of the base metal (MB) and weld region (RCS) of a X80 pipeline in three types of aqueous solution of acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) 0,5% by weight: naturally aerated, non-aerated and non-aerated with H<sub>2</sub>S. Linear polarization was employed for it determinates Resistance of Polarization (Rp) which allowed comparing the resistance to corrosion of the different conditions. The results showed that Rp practically didn't change with the immersion time (until 8h), for both regions. The two regions had higher Rp in non-aerated aqueous solution, intermediate Rp in non-aerated with H<sub>2</sub>S and lower Rp in naturally aerated; this is due dissolved oxygen and shows that H<sub>2</sub>S can accelerate slightly the corrosion. The RCS has greater Rp than the MB for any aeration conditions. The presence of alloying elements in RCS justifies this behavior. The morphology of corrosion was examined under an optical microscope (MO) and showed that uniform corrosion is predominant.

**Key words:** H<sub>2</sub>S; API 5L X80 pipe; Corrosion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Discente de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP.

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

<sup>4</sup> Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

<sup>5</sup> Professora Doutora do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

Apesar do emprego de aço ARBL em tubos de gasodutos, diversos são os fatores ainda capazes de rompê-los; dentre eles, o trincamento induzido por hidrogênio e a corrosão sob tensão associada a sulfeto. O sulfeto é próprio da composição química do gás natural e o hidrogênio atômico (H) necessário aos processos de fragilização surge a partir da corrosão do aço em meio aquoso. O gás natural é composto por até 5% de H<sub>2</sub>S.<sup>(6)</sup> Em contato com o material constituinte da tubulação, promove a liberação de H atômico que se difunde no aço, formando, em áreas tensionadas, hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>). Estes fenômenos estimulam a nucleação de trincas e a propagação de trincas já existentes, tornando o material frágil.

Neste trabalho é investigada a influência de H<sub>2</sub>S sobre a resistência à corrosão do metal base (MB) e da região do cordão de solda (RCS) de um tubo API 5L X80, que é a etapa que gera o H atômico responsável pelos processos de fragilização.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado foi um tubo com costura API 5L X80. As composições químicas do MB e do cordão de solda estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composições químicas do MB e do cordão de solda do tubo API 5L X80 utilizado neste trabalho (%massa)

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

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

A avaliação da resistência à corrosão foi realizada por meio de ensaios de polarização linear.<sup>(7)</sup> Os corpos-de-prova com acabamento de lixa 600 eram imersos em solução aquosa contendo 0,5% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  em três diferentes condições: aeração natural, desaerada e desaerada contendo  $\text{H}_2\text{S}$ . Os procedimentos de desaeração e injeção de  $\text{H}_2\text{S}$  seguiram as recomendações da norma NACE TM0177.<sup>(8)</sup> Para a polarização linear foi utilizado o potenciostato da marca EG&G, modelo PAR273A, acoplado a microcomputador. O controle do ensaio e a aquisição dos dados foi realizada através do programa 352SoftCorr III, do mesmo fabricante. Utilizou-se uma célula eletroquímica tipo balão volumétrico, com eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina espiralado como contra-eletrodo. A polarização linear, para a determinação da resistência de polarização ( $R_p$ ), foi realizada com velocidade de varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , iniciando-se com sobretensão catódica de 20mV e término ao ser atingida a sobretensão anódica de 20mV. Foram realizadas medidas de  $R_p$  durante 8 horas de imersão, nos seguintes instantes de tempo: 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos, 40 minutos, 80 minutos, 160 minutos, 320 minutos e 480 minutos, cronometrados a partir do momento que o corpo-de-prova era conectado ao potenciostato.

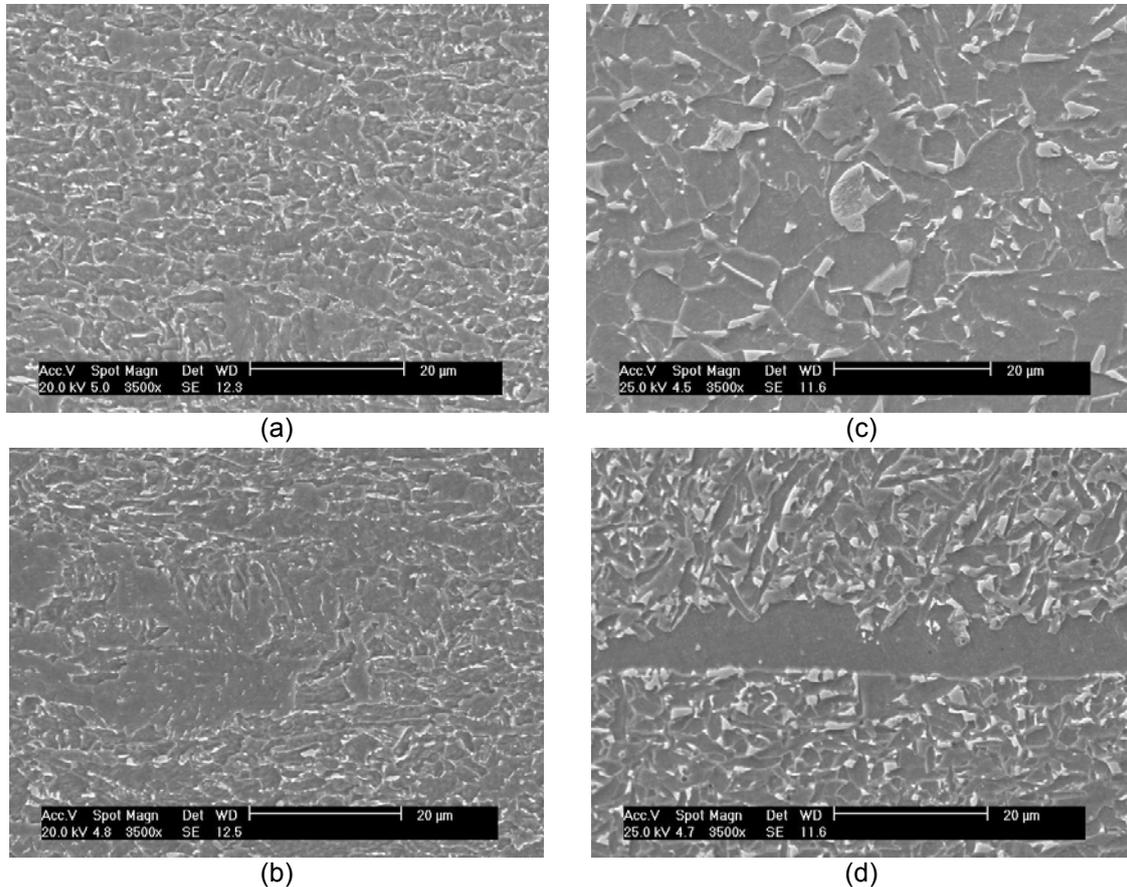
Para o exame morfológico da corrosão, as amostras foram limpas em água corrente e álcool, secas com jato de ar e levadas ao microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Exame Microestrutural

A Figura 1 apresenta a microestrutura do MB e da RCS após polimento e ataque com Nital 2%. Para o MB (Figura 1 - a e b) nota-se que a microestrutura é constituída por uma matriz de grão refinado de ferrita granular e ferrita acicular em menor quantidade, microconstituente de martensita e austenita (MA) e bainita. A bainita só foi observada no centro da chapa em baixa quantidade (Figura 1b). Este tipo de microestrutura é típica de aços submetidos a processos de resfriamento controlado e acelerado. Os microconstituintes de MA são partículas brancas presentes nos contornos de grão e apresentam-se em alto relevo após ataque com Nital 2%.<sup>(9)</sup>

Para a RCS, verifica-se a presença de duas regiões: a solda e a zona afetada pelo calor (ZAC); a solda (Figura 1c) é constituída por grãos refinados de ferrita poligonal, microconstituente MA e agregados eutetóides. Na ZAC (Figura 1d), vê-se grãos alongados de ferrita produzidos pelo gradiente de resfriamento numa matriz refinada de ferrita e agregados eutetóides.



**Figura 1.** Imagens de elétrons secundários. (a) e (b): MB, próximo à superfície (a) e centro da chapa (b). (c) e (d) RCS, solda propriamente dita (c) e ZAC (d).

### 3.2 Resistência à Corrosão

A Figura 2 apresenta algumas das curvas de polarização linear obtidas neste trabalho. A  $R_p$  foi calculada em cada caso através da declividade da reta determinada por ajuste linear. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresentou valores de 0,99 a 1. Os valores de  $R^2$  mostram que o método de polarização linear é adequado para a determinação da resistência à corrosão dos diferentes sistemas.

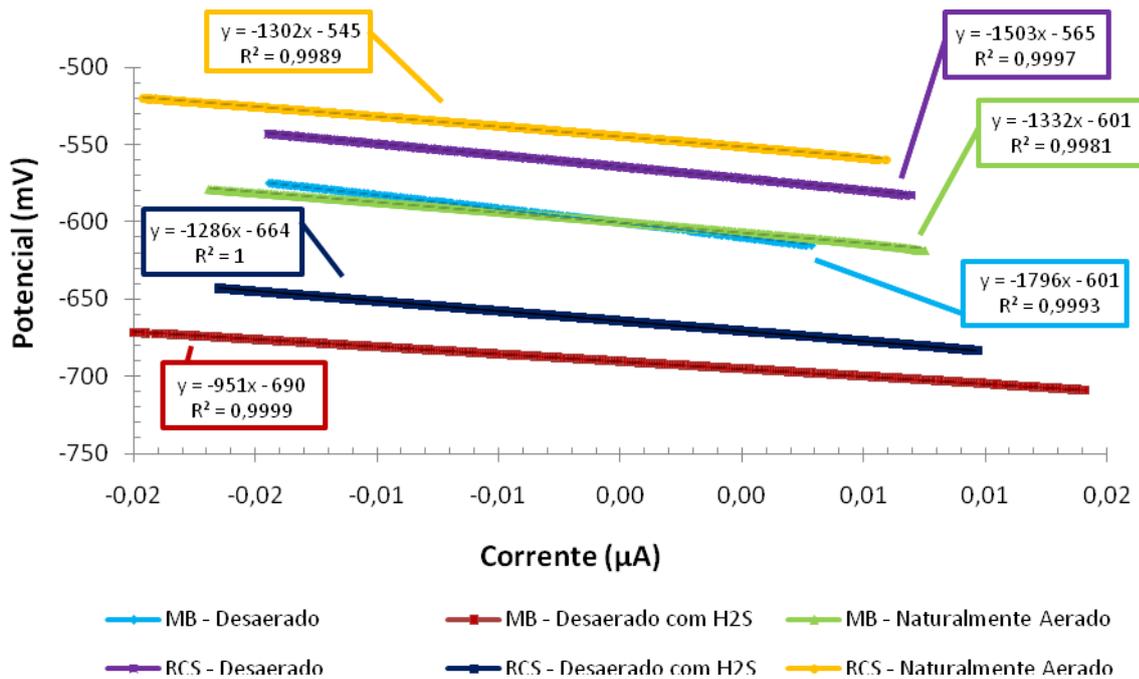


Figura 2. Curvas de polarização linear obtidas.

Foram realizadas de duas a quatro repetições para cada sistema metal/eletrólito. Os valores médios para cada instante de tempo, de cada sistema metal/eletrólito, estão apresentados na Figura 3. Observa-se que praticamente não há variação do valor da  $R_p$  em função do tempo; também é possível observar que a RCS mostra tendência a maiores valores de  $R_p$ , indicando maior resistência à corrosão.

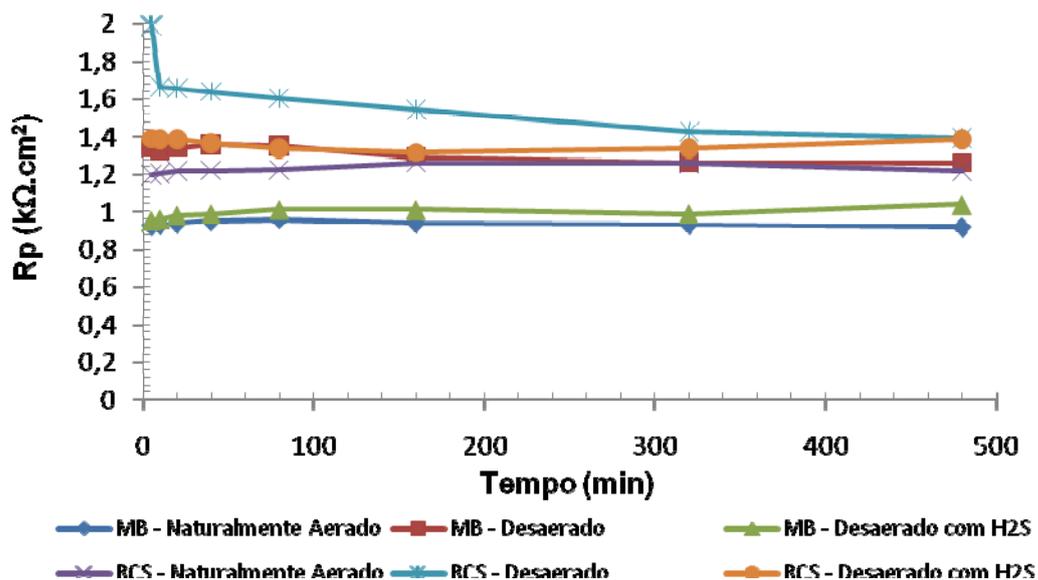
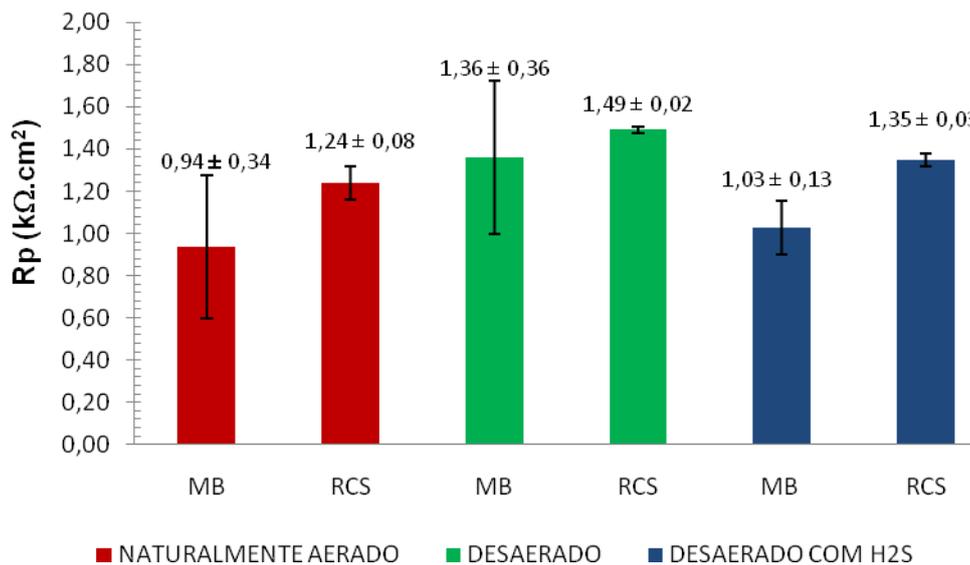


Figura 3. Valores médios da  $R_p$  de cada instante de tempo para os sistemas estudados.

Tendo em vista que a  $R_p$  praticamente foi independente do tempo de imersão, optou-se por calcular o valor médio da  $R_p$ , e seu desvio-padrão, considerando-se todos os pontos obtidos para o período de 8h de imersão. Disso, resulta o gráfico da Figura 4, onde é possível discutir a resistência à corrosão do MB

e da RCS em solução aquosa de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5%, nas condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada com  $\text{H}_2\text{S}$ . A Figura 4 mostra que a RCS sempre apresenta maior resistência à corrosão do que o MB. Provavelmente, isso é consequência da composição química destas duas regiões: a RCS contém maiores teores de Ni, Cu e Mo (Tabela 1), que estão sendo mais eficientes em melhorar a resistência à corrosão do que os teores de Cr, Ti, Nb e V presentes no MB.

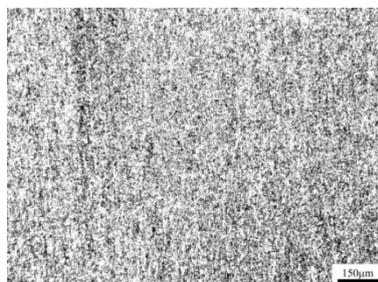


**Figura 4.**  $R_p$  do MB e da RCS para os diferentes eletrólitos.

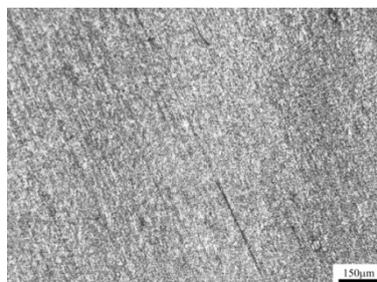
Por meio da figura 4 também é possível depreender que, para as duas regiões analisadas, a condição naturalmente aerada é mais severa seguida da desaerada contendo  $\text{H}_2\text{S}$ . A condição desaerada é a menos agressiva para as duas regiões. Esse comportamento é justificado pelo maior teor de oxigênio presente na solução aerada e demonstra que o  $\text{H}_2\text{S}$  pode acelerar levemente a corrosão.

### 3.3 Morfologia De Corrosão

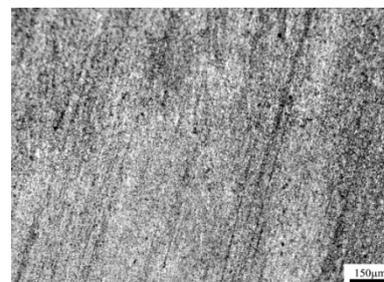
A Figura 5 apresenta o aspecto das superfícies corroídas examinadas em MO. Nota-se corrosão do tipo uniforme, com alguns sinais de corrosão localizada. Observa-se que na condição naturalmente aerada, devido à presença de oxigênio, a superfície do material está muito mais corroída do que nas outras duas condições onde pode-se observar os riscos da lixa 600.



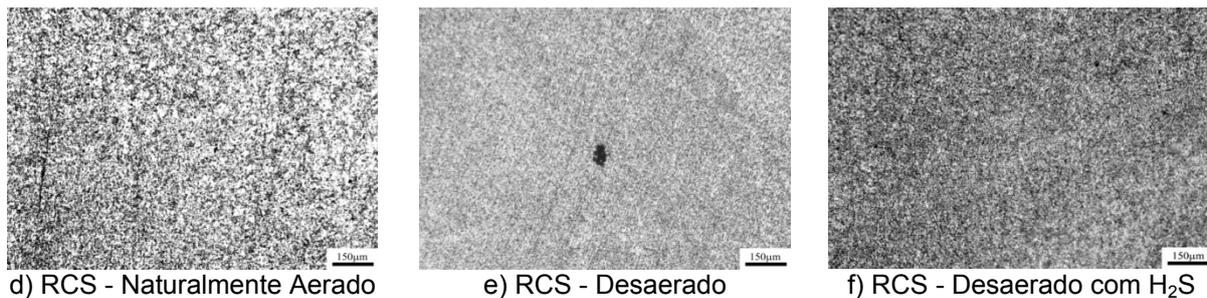
a) MB - Naturalmente Aerado



b) MB - Desaerado

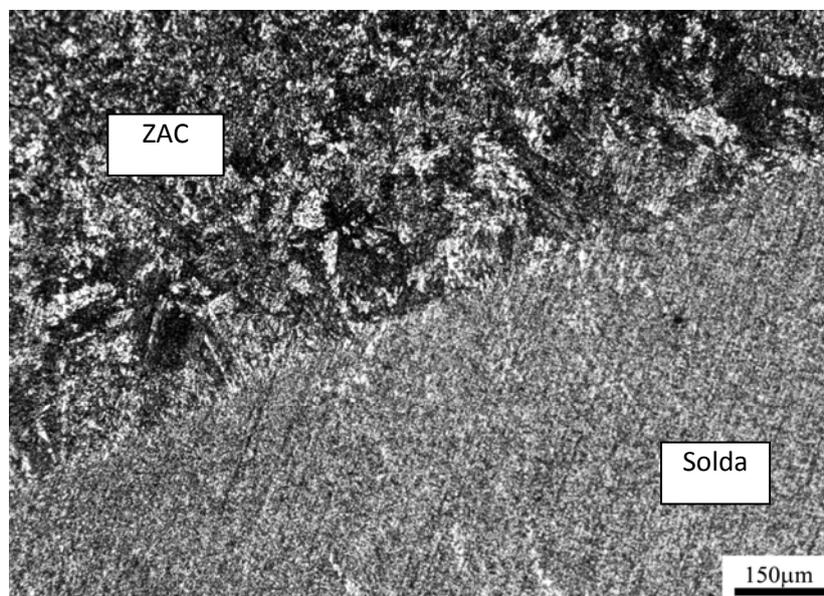


c) MB - Desaerado com  $\text{H}_2\text{S}$



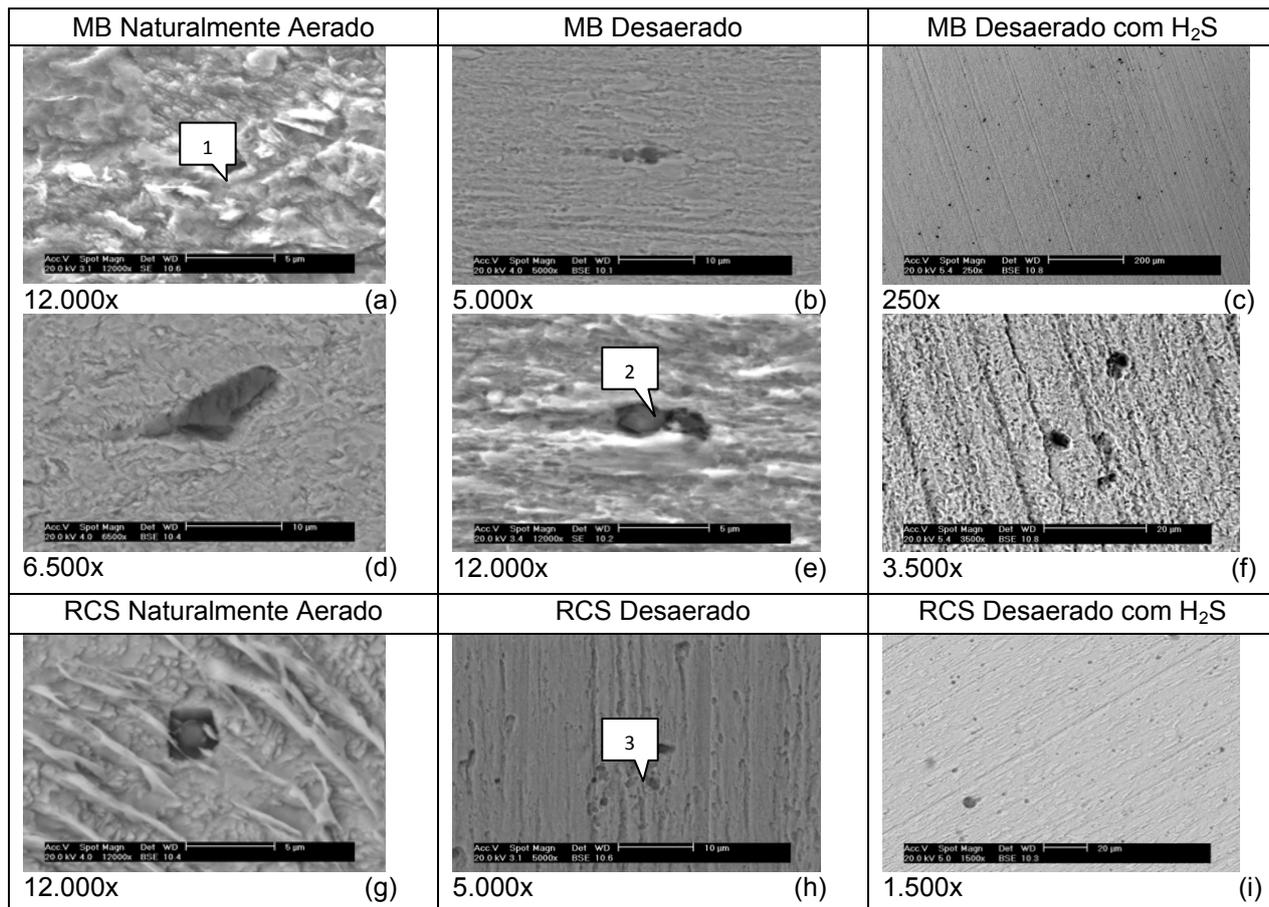
d) RCS - Naturalmente Aerado e) RCS - Desaerado f) RCS - Desaerado com H<sub>2</sub>S  
**Figura 5.** Aspecto das superfícies corroídas. Imagens obtidas em MO. Nota-se corrosão uniforme e, em alguns pontos, sinais de corrosão localizada. Aumento:100x.

Conforme foi antes comentado, as amostras extraídas da RCS englobam a solda e a ZAC; isso pode ser verificado na figura 6. Nela, verifica-se também a corrosão uniforme sofrida na ZAC, a qual conseguiu revelar os contornos de grão. Na região da solda ainda se observam as linhas originais de lixamento, justificando sua maior resistência à corrosão quando comparada com a ZAC.

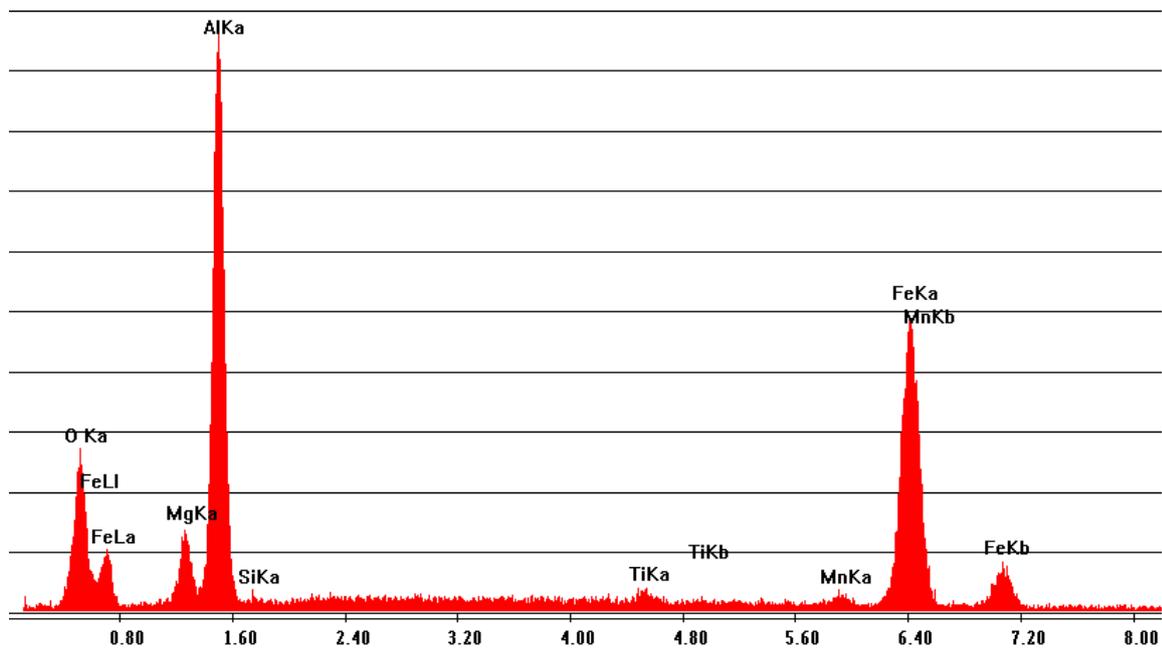


**Figura 6.** Aspecto da superfície corroída por 8h, de um corpo-de-prova da RCS, em CH<sub>3</sub>COOH 0,5% desaerado. Imagem obtida em MO. Nota-se a ZAC e a solda propriamente dita. Aumento:100x

A figura 7 apresenta algumas das superfícies examinadas em MEV. Os exames revelaram que, em todas as condições, foram encontradas inclusões onde a interface metal/inclusão apresentava corrosão preferencial. Além disso, na presença de H<sub>2</sub>S ocorreram mais pontos de corrosão localizada. Algumas inclusões foram analisadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e mostraram tratar-se de óxidos de Al, Mn, Mg (Figuras 7a e 7e) e óxidos de Si e Al (Figura 7h) conforme pode-se verificar nas Figuras 8, 9 e 10. Resultado semelhante foi encontrado em trabalho anterior.<sup>(10)</sup>



**Figura 7.** Imagens de elétrons retroespalhados das superfícies corroídas. Os números indicam regiões analisadas por EDS, relacionadas com os espectros da Figura 8.



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

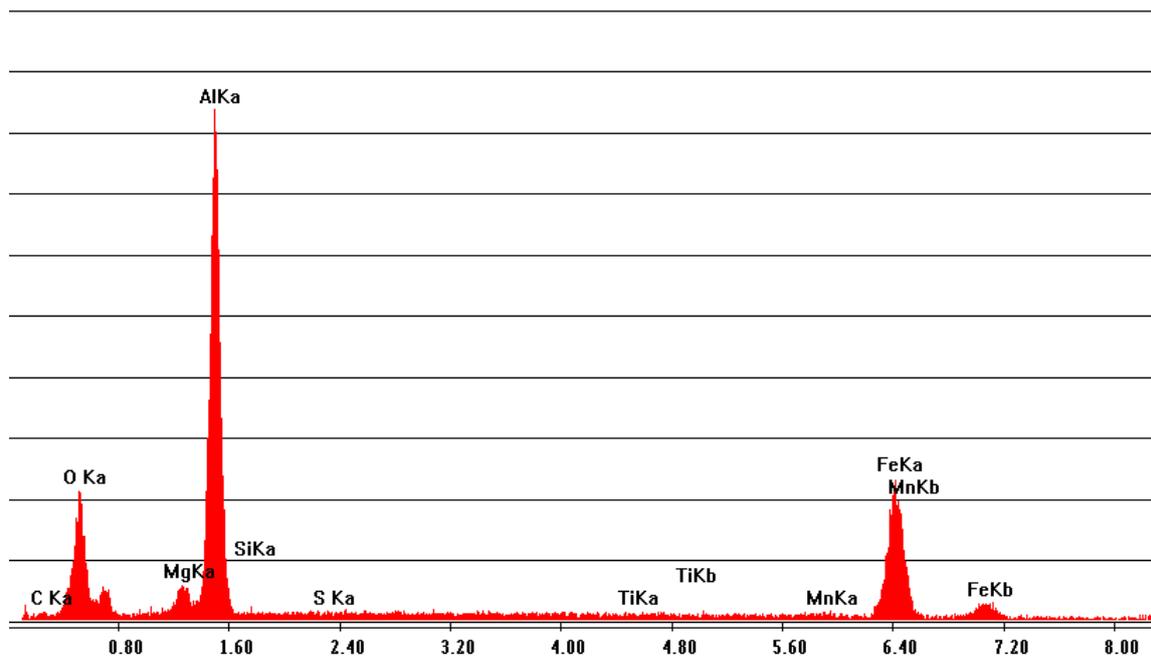


Figura 9. Análise química de inclusão denotada pelo número 2 na Figura 7.

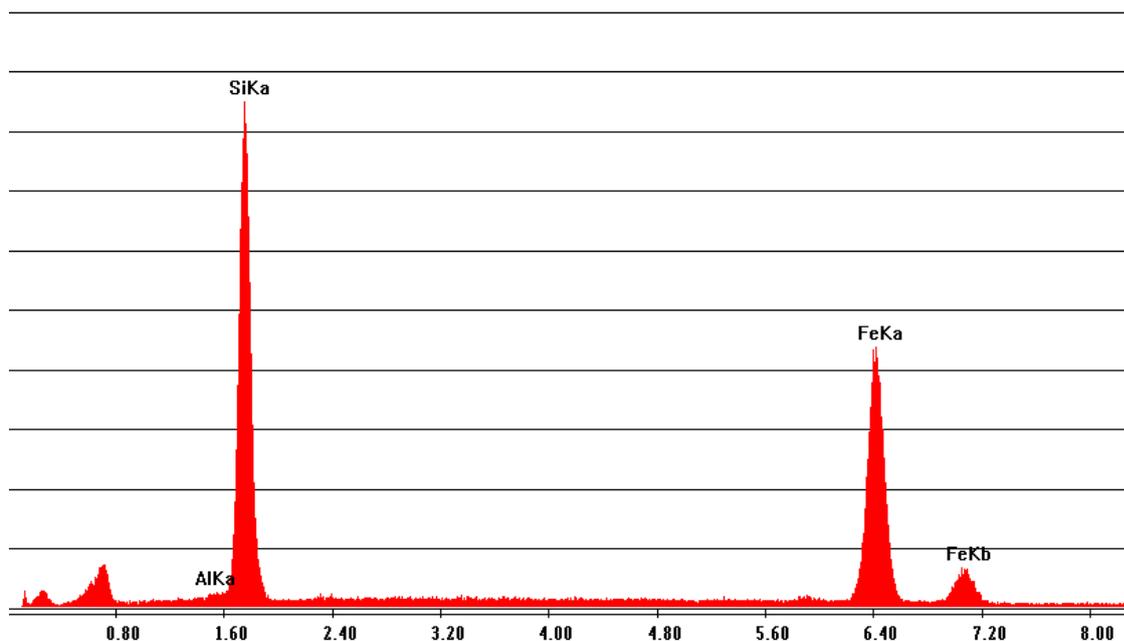


Figura 10. Análise química de inclusão denotada pelo número 3 na Figura 7.

#### 4 CONCLUSÕES

- 1) As resistências à corrosão do metal base e da região de cordão de solda mantiveram-se constantes durante 8h de imersão nas soluções aquosas contendo 0,5% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , nas condições naturalmente aerada, desaerada e desaerada com injeção de  $\text{H}_2\text{S}$ .
- 2) A região de cordão de solda apresentou maior resistência à corrosão do que o metal base nas três condições de eletrólito estudadas. Isso se justifica pelos maiores



teores de Cu, Ni e Mo, presentes na composição química na região do cordão de solda.

3) O eletrólito mais agressivo, tanto para o metal base quanto para a região de cordão de solda, foi o naturalmente aerado, seguido do desaerado com presença de H<sub>2</sub>S, e, por fim, o desaerado.

4) A morfologia de corrosão predominante foi a uniforme, sendo encontrada maior incidência de corrosão localizada, preferencialmente nas interfaces metal/inclusão, quando o eletrólito continha H<sub>2</sub>S.

## Agradecimentos

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

## REFERÊNCIAS

- 1 FERNANDES, F.; DOS SANTOS, E. M. Reflexões sobre a história da matriz energética brasileira e sua importância para a definição de novas estratégias para o gás, out. 2004. Disponível em: <[http://www.bgfconsultoria.com.br/pag/documents/Rio\\_Oil\\_Gas.htm](http://www.bgfconsultoria.com.br/pag/documents/Rio_Oil_Gas.htm)> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 2 Maior gasoduto do Brasil foi inaugurado por Lula. Jornal de Angola, 28 mar. 2010. Disponível em: <[http://jornaldeangola.sapo.ao/13/0/maior\\_gasoduto\\_do\\_brasil\\_foi\\_inaugurado\\_por\\_lula](http://jornaldeangola.sapo.ao/13/0/maior_gasoduto_do_brasil_foi_inaugurado_por_lula)> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 3 DOS SANTOS, S. P. Sistema de gestão de logística de transporte de gás natural por gasodutos, mar. 2008. Dissertação – Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <[http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0612536\\_08\\_cap\\_05.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0612536_08_cap_05.pdf)> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 4 Aços microligados – ARBL – de alta resistência e baixa liga. Infomet. Disponível em: <[http://www.infomet.com.br/metais-e-ligas-conteudos.php?cod\\_tema=&cod\\_secao=&cod\\_assunto=117](http://www.infomet.com.br/metais-e-ligas-conteudos.php?cod_tema=&cod_secao=&cod_assunto=117)> Acesso em: 21 dez. 2010.
- 5 HIPPERT JÚNIOR, E. Investigação experimental do comportamento dúctil de aços API X70 e aplicação de curvas de resistência J-Δa para previsão de colapsos em dutos. 2004. 167 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3135/tde-08092004-114717/pt-br.php>> Acesso em: 21 dez. 2010.
- 6 What is natural gas? NaturalGas.org. Disponível em: <<http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>> Acesso em: 18 dez. 2010.
- 7 WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Edusp, 2003. 176 p. Cap. 5.
- 8 NACE Standard TM0177-2005. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments. Houston: NACE, 2005.
- 9 GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F. Estudo da transformação durante o resfriamento contínuo e da microestrutura do aço microligado X80 utilizado na construção de tubos para transporte de gás natural e petróleo. 2008. 158 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-10112008-112546/pt-br.php>> Acesso em: 26 mar. 2011.
- 10 MIGLIACCIO, R. I.; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F.; OLIVEIRA, M. P.; GOLDENSTEIN, H.; ALONSO-FALLEIROS, N. Aspectos da corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2010. Rio de Janeiro: 13 a 16 set. 2010.