

ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO API 5L X65 EM MEIO ÁCIDO *

Mariana Cristina de Oliveirar¹
Maximiliano Pressiani²
Rodrigo Monzon Figueredo³
Heloisa Andréa Acciarí⁴
Eduardo Norberto Codaro⁵

Resumo

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da deformação plástica na resistência à corrosão do aço API 5L X65, amplamente utilizado na fabricação de dutos destinados à indústria de petróleo e gás natural. Com esse propósito foi realizada análise metalográfica antes e após ensaios eletroquímicos de corrosão. Conclui-se que todas as condições 0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de deformação sofreram corrosão generalizada e as velocidades de corrosão foram similares em solução NACE 177-A.

Palavras-chave: API 5L X65; Deformação Plástica; Microestrutura; Corrosão.

STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN PLASTIC DEFORMATION AND CORROSION RESISTANCE OF API 5L X65 IN ACID MEDIUM

Abstract

The objective of the work was evaluated as a measure of corrosion resistance in API 5L X65 steel, widely used in the manufacture of products for the oil and natural gas industry. For this purpose metallographic analysis was performed before and after electrochemical corrosion tests. It was concluded that all deformation conditions 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 2.5% suffered generalized corrosion and showed similar corrosion rates in the NACE 177-A solution.

Keywords: API 5L X65; Plastic Deformation, Microstructure, Corrosion.

¹ Engenharia Mecânica, Engenheira Mecânica, aluna de mestrado, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, SP, Brasil.

² Engenharia Mecânica, aluno de graduação, Universidad Tecnológica Nacional, Santa Fe, Argentina.

³ Engenharia Mecânica, aluno de graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

⁴ Doutora em Química, Professora Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil

⁵ Doutor em Ciências Químicas, Professor Adjunto, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços API 5L X são utilizados para construção de tubulações para petróleo e gás natural, pois apresentam baixa liga e alta tenacidade, o que possibilita conseguir boas combinações de resistência à tração e dureza, dependendo do processamento termomecânico [1,2]. As propriedades do aço como: limite de escoamento, pressão de trabalho e o diâmetro dos tubos fabricados são itens que vêm sendo aumentados continuamente ao longo das décadas. Tubos com maior resistência mecânica permitem a utilização de pressões mais altas e paredes com espessuras menores. Atualmente, o desenvolvimento de aços de classe mais elevada tem sido baseado no processo de conformação a frio por prensagem em três passos (prensagem de bordas, prensagem em formato de U e prensagem em formato de O) seguido da soldagem longitudinal por arco submerso. O último passo é a expansão, que tem como principal objetivo calibrar a geometria final do tubo. Este processo de conformação é conhecido como UOE e o processo de soldagem como SAWL (submerged arc welding longitudinal). A representação esquemática do processo de fabricação UOE-SAWL é mostrada na Figura 1 [3-5].

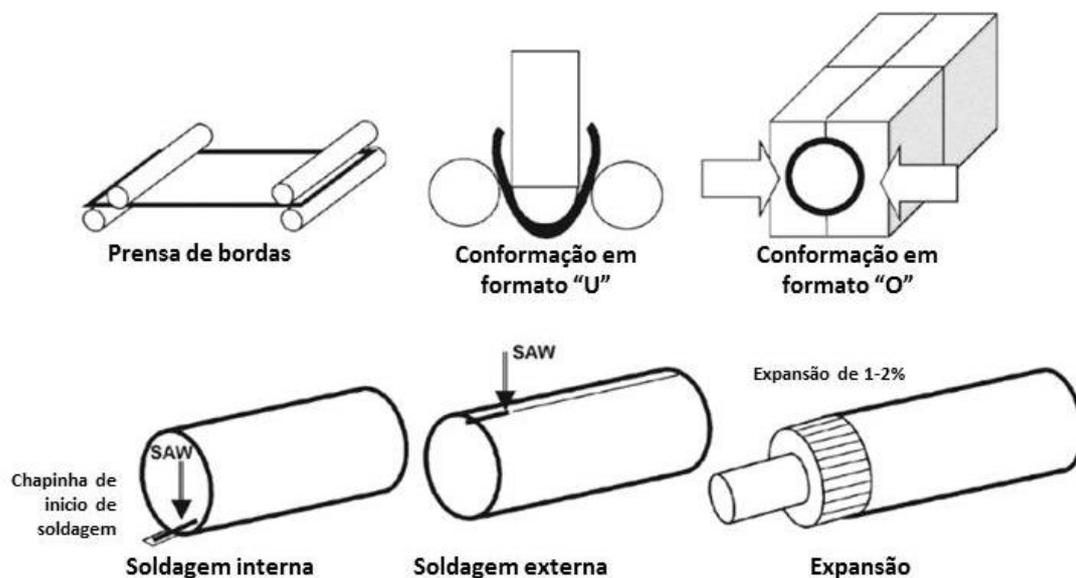


Figura 1. Representação esquemática do processo UOE-SAWL de fabricação de tubos

O petróleo extraído da região do pré-sal apresenta características muito específicas, pois vem misturado com água de alta salinidade e teores elevados de H_2S e CO_2 tornando-o um meio altamente corrosivo. Além disso, devido ao movimento da água do mar, as tubulações submersas estão sujeitas a flexão a frio e flambagem podendo provocar a fratura da tubulação [8,9]. Por este motivo, a PETROBRAS estuda em conjunto com os fabricantes de dutos o desenvolvimento de novos materiais, especificamente aços, mais resistentes à *offshore sour corrosion* [6,7]. A corrosão ganha especial destaque no segmento do petróleo, já que 50% das falhas, como fraturas, rompimentos, explosões, etc. são causados por esse motivo [10]. Vários são os fatores que afetam a probabilidade da ocorrência de corrosão numa tubulação sob tensão, tais como pressão, temperatura, e pH do fluido, características do aço (composição química, microestrutura, anisotropia, etc.), além do tempo de exposição. A utilização de aços-carbono de média ou de elevada resistência mecânica, sujeitos a esforços de tração em meios contendo H_2S pode

conduzir ao processo conhecido como corrosão sob tensão fraturante (SSC - Sulfite Stress Cracking), resultando na perda das propriedades mecânicas até a ocorrência de fraturas. A suscetibilidade ao trincamento pelo hidrogênio está particularmente relacionada à composição e ao processamento do aço, na medida em que este parâmetro é afetado pela presença de inclusões metálicas (número, tipos e tamanhos) bem como a habilidade do material em acomodar hidrogênio [11,12].

Visto que tubulações utilizadas pelas indústrias de óleo e gás trabalham sob condições operacionais severas, torna-se importante entender o processo corrosivo dos aços deformados plasticamente com o intuito de evitar danos catastróficos causados pela falha prematura da tubulação. Sendo assim, este trabalho atentou-se ao entendimento da influência da deformação plástica na microestrutura e na capacidade de resistir à corrosão do aço API 5L X65 em um meio salino ácido normatizado [13].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram retiradas do corpo do tubo, em uma região localizada a aproximadamente 90° da solda longitudinal, conforme indicação destacada de número 4 da Figura 2.

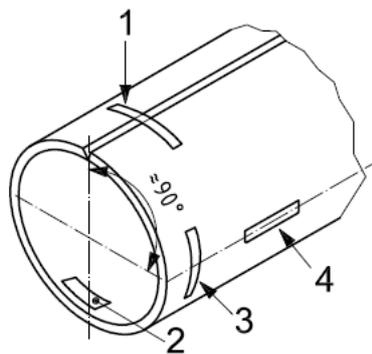


Figura 2. Posições para retirada de amostras em tubos SAWL, conforme norma API 5L: 1 - transversal ao sentido de laminação e sobre a solda; 2 - transversal a 180° da solda; 3 - transversal a 90° da solda; 4 - longitudinal a 90° da solda.

Para a confecção dos corpos-de-prova (c-d-p), foram cortadas amostras do tubo no sentido transversal por oxicorte em uma região livre de solda. O corte foi feito no nesse sentido porque o tubo é de condução e o maior esforço está no sentido radial devido à grande pressão interna. Depois as amostras foram desempenadas em uma prensa e usinadas em um torno CNC com refrigeração à água para retirar a zona térmica afetada pelo calor gerado durante o corte e garantir que toda a amostra tivesse as mesmas propriedades. Na Figura 3 estão ilustrados os c-d-p prontos para serem tracionados.



Figura 3. Amostras prontas para serem tracionadas.

Para deformar plasticamente os c-d-p, utilizou-se a máquina de tração BPC-FI600HN-F15, as deformações foram medidas com um extensômetro e, para cada c-d-p aplicou-se tensões de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% a partir do limite elástico, conforme ilustrado no gráfico de Tensão versus Deformação, Figura 4.

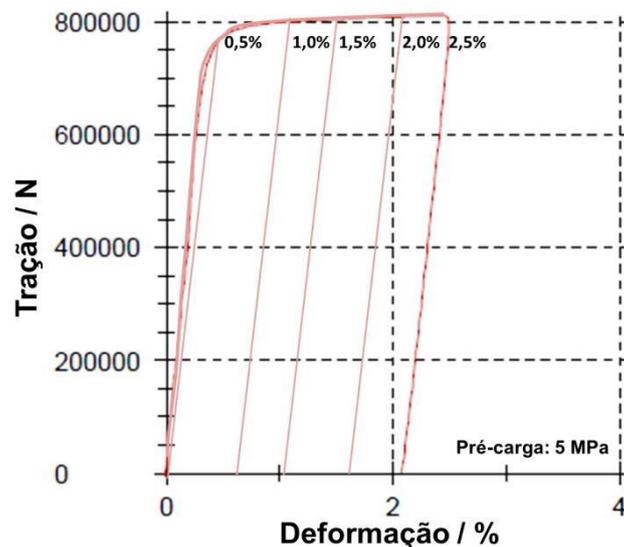


Figura 4. Diagramas de Tensão versus Deformação do aço API 5L X65.

Para a análise metalográfica, esses c-d-p foram usinadas em fresa manual para obter seis placas de dimensões 5 x 25 x 25 (mm) para cada condição de deformação. Os mesmos foram então retificados para garantir a planicidade. A seguir, os c-d-p foram lixados mecanicamente em uma politriz elétrica com lixas d'água de granulações 120, 220, 400, 600, 1200 e 2500. Após o lixamento, os mesmos foram polidos com pano e suspensão de alumina de 1 μ m, enxaguados em banho ultrassônico com propan-2-ol por 15 min. A fim de revelar a microestrutura os c-d-p foram imersos por 15 s em Nital 2% e polidos novamente por 1 min, colocados em banho ultrassônico com propan-2-ol por 15 min e atacados mais uma vez com Nital 2% por mais 15 s. Ao final desse processo a amostra foi seca com um jato de ar frio. Utilizou-se um microscópio óptico EIPHOT 200 com câmera lcc3 e o software AxionVision Release 4.9.1 SP3(08-2013) para analisar a microestrutura dos c-d-p. A análise também foi completada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura num microscópio ZEISS DSM 940.

Para os ensaios eletroquímicos os c-d-p foram lixados mecanicamente (lixas de granulações 120 a 2500), enxaguados em banho ultrassônico com propan-2-ol por 15 min e secos com jato de ar frio. Foram realizadas cinco replicatas para cada ensaio e condição de deformação e também para a condição de referência (0% de deformação). A cada repetição a superfície foi lixada e colocada em banho ultrassônico conforme procedimento anteriormente descrito, a fim de garantir que as superfícies dos c-d-p tivessem as mesmas condições iniciais.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT302N, equipado com software Autolab NOVA 1.10 para coleta e análise dos dados. Para tal fim utilizou-se uma célula eletroquímica Princeton Applied Research - PAR contendo uma solução com 250 g de água, 12,5 gramas de cloreto de sódio e 1,25 gramas de ácido acético (NACE 177A). O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos foi o Ag/AgCl e o contra-eletrodo, uma espiral de Pt. Os ensaios foram realizados em meio desauerado por borbulhamento de N₂ 99,999%.

Foi monitorado inicialmente o potencial em circuito aberto (OCP) por 3 h e o valor ao final deste período tomado como referência para a obtenção das curvas de Tafel a $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ (Tait, 1994). As medidas de impedância (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, com aplicação de uma perturbação senoidal de 0,01 V de amplitude, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar as microestruturas das superfícies dos c-d-p (Figura 4) observam-se características similares, uma matriz ferrítica (cinza claro) perlítica (cinza escuro) e grãos de diferentes tamanhos.

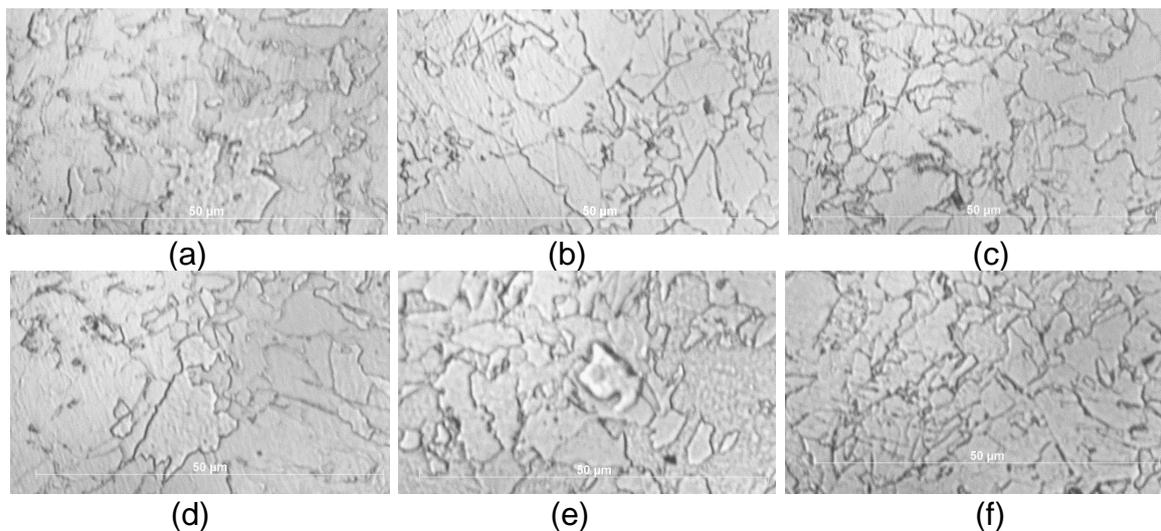


Figura 4. Imagens obtidas por microscopia óptica do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0% (b) 0,5 (c) 1,0% (d) 1,5% (e) 2,0% (f) 2,5%

Após os ensaios verifica-se que apesar das superfícies estarem totalmente corroídas, existem regiões preferencialmente atacadas em todas as condições dos c-d-p (Figura 5). Neste aspecto, uma análise mais profunda está sendo realizada.

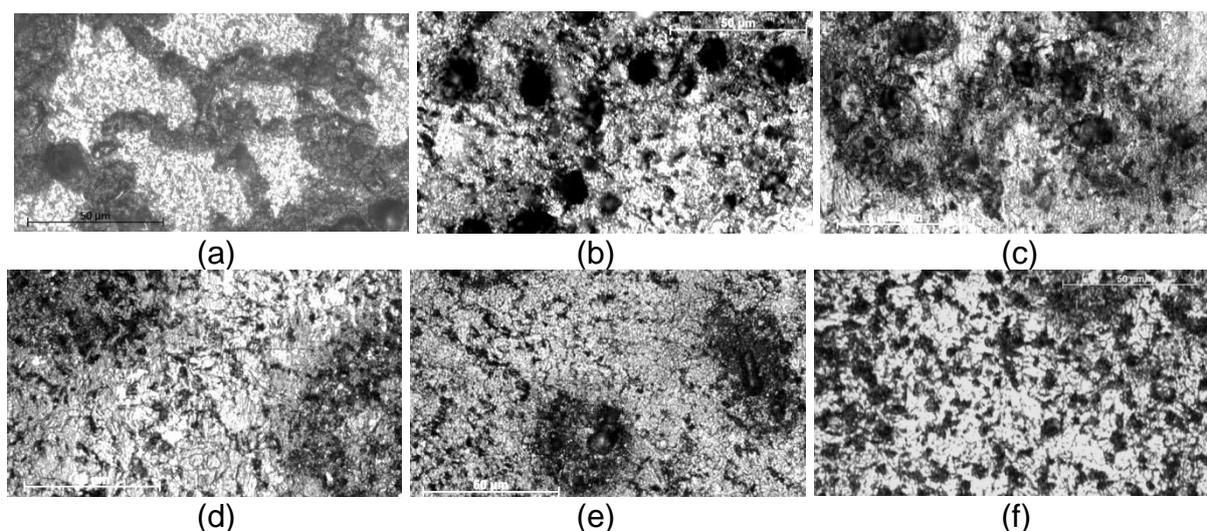


Figura 5. Imagens obtidas por microscopia óptica do aço API 5L X65 após a corrosão para as condições de deformação plástica: (a) 0% (b) 0,5 (c) 1,0% (d) 1,5% (e) 2,0% (f) 2,5%

A figura 6 mostra as curvas de potencial em circuito aberto de uma das replicatas representativas de cada condição experimental. As curvas praticamente não apresentam variação com o tempo e parecem alcançar valores similares de potencial. O fato do potencial a circuito aberto (E_{corr}) manter-se relativamente estável após certo tempo de exposição do aço na solução NACE 177-A sugere que não há mudança significativa nas reações anódica e catódica durante a corrosão.

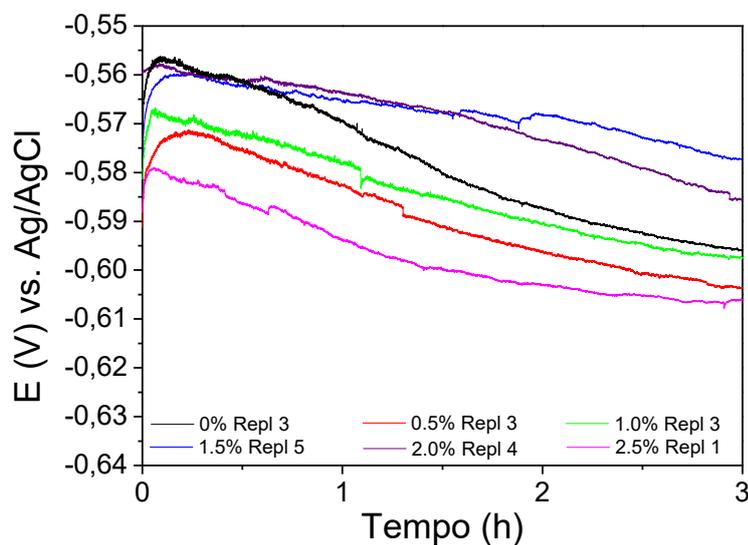


Figura 6. Curvas de potencial em circuito aberto do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A)

Analisando as curvas de polarização, Figura 7, nota-se que o processo corrosivo é controlado por ativação em todas as condições, pois ocorre um incremento constante da corrente anódica e catódica com o aumento do potencial [14]. Ao comparar as curvas de Tafel percebem-se perfis semelhantes nas diferentes condições de deformação do aço no mesmo meio.

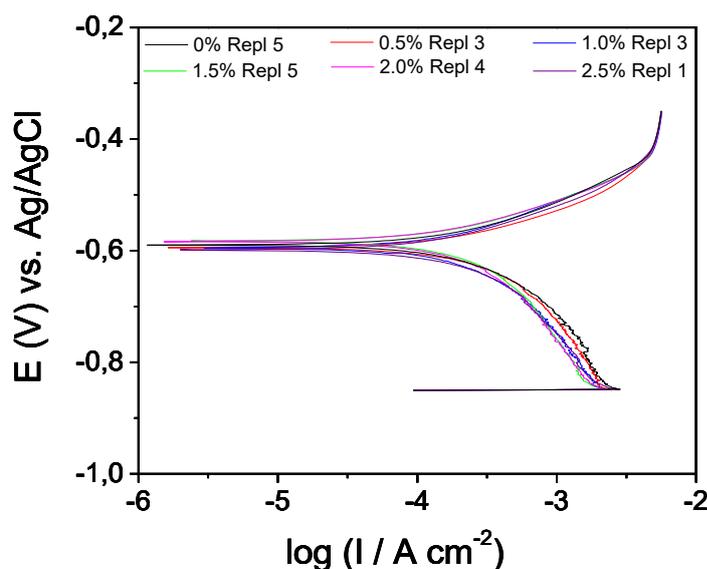


Figura 7. Curvas de Tafel do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A)

As curvas de impedância obtidas para uma das replicatas representativas de cada condição de deformação estão ilustradas na Figura 9, nos formatos de Nyquist e de Bode. O diagrama de Nyquist mostra um arco capacitivo a altas e médias frequências. Outra componente não bem definida que parece um arco indutivo está presente a baixas frequências, a qual pode indicar adsorção e dessorção de espécies na superfície do eletrodo [15]. O diagrama de Bode apresenta um único pico que se estende em um amplo intervalo de frequência, provavelmente envolvendo mais de uma constante de tempo.

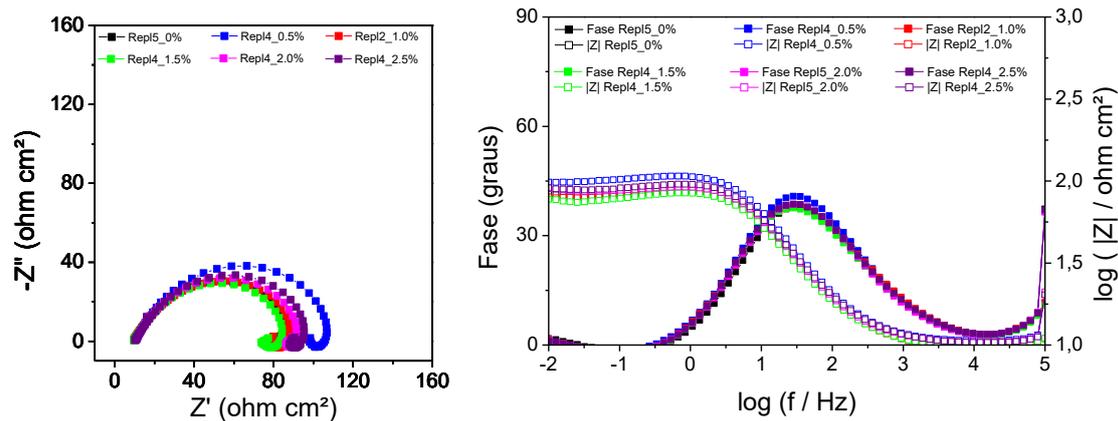


Figura 9. Diagramas de EIS obtidos nos formatos de Nyquist e de Bode, do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, em um meio ácido normalizado (NACE 177-A)

A partir dos gráficos obtidos pelas técnicas de OCP, Tafel e Impedância foram calculados os parâmetros médios das cinco replicatas para cada condição avaliada (Tabela 1). Observa-se pouca variação entre os valores apresentados na tabela, o que denota que a deformação não causou efeito significativo na resistência à corrosão do aço em questão. As resistências à polarização (R_p), obtidas por ambas as técnicas (corrente contínua e corrente alternada), são próximas e coerentes com I_{corr} , reforçando a ideia que não houve alteração significativa no mecanismo da corrosão decorrente da deformação plástica deste aço.

Tabela 1. Valores médios dos parâmetros de corrosão

Deformação	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p Tafel (Ω cm ²)	R_p Bode (Ω cm ²)
0,0%	-0,595	0,190	165	99
0,5%	-0,597	0,205	145	105
1,0%	-0,595	0,156	164	101
1,5%	-0,589	0,160	190	97
2,0%	-0,593	0,162	180	112
2,5%	-0,593	0,161	203	101

4 CONCLUSÃO

A microestrutura ferrítica-perlítica do aço API 5L X65 foi deformada plasticamente por tração uniaxial em 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5%. As medidas eletroquímicas do aço na solução NACE 177-A indicaram uma corrosão generalizada controlada por ativação sem diferença significativa na velocidade de corrosão. No entanto, ensaios

não eletroquímicos por maiores tempos de exposição estão sendo realizados a fim de verificar se a deformação plástica tem algum efeito na velocidade de corrosão.

Agradecimentos

Ao Me. Leandro Jesus de Paula, pelo fornecimento das amostras de aço API 5L X65, à UNESP/FEG e à Capes, pelos recursos financeiros.

REFERÊNCIAS

- 1 Hashemi SH. Strength–hardness statistical correlation in API X65 steel. *Materials Science and Engineering A*. 2011, v. 528:1648-1655.
- 2 Fragiél A, Schouwenaarf R, Guardián R, Pérez. R. Microstructural Characteristics of Different Commercially Available API 5L X65 Steels. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2016, v.8:115-119.
- 3 De Paula L. J. Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio [dissertação de mestrado]. Unesp: Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá; 2017.
- 4 Palmer, AC.; King, RA. *Subsea Pipeline Engineering*. Tulsa, Oklahoma: PennWell, 2008.
- 5 Cruz CM, Morilla JC. Aços de alta resistência e baixa liga em oleodutos e gasodutos. *UNISANTA - Science and Technology*. 2012, v. 1:20-24.
- 6 Roberge PR. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. McGraw-Hill, 2008.
- 7 Codaro EM, Acciari H, Silva MVF, Pereira MC. Carbon steel corrosion: an everyday approach for chemistry teaching. *Química Nova*. 2015, v. 38:293-296.
- 8 Vera R, Vinciguerra F, Bagnara M. Comparative Study of the Behavior of API 5L-X65 Grade Steel and ASTM A53-B Grade Steel against Corrosion in Seawater. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015, v.10:6187-6198.
- 9 Baek J, Kim Y, Kim C, Kim W, Seok C. Effects of pre-strain on the mechanical properties of API 5L X65 pipe. *Materials Science and Engineering A*. 2009, v.527:1473-1479.
- 10 Terzi R, Mainier FB. MONITORAMENTO DA CORROSÃO INTERNA EM PLATAFORMAS OFFSHORE. *TECNO-LÓGICA*. 2008, v. 12:14-21.
- 11 Beidokhti B, Dolati A, Koukabi AH. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. *Materials Science and Engineering A*. 2008, 507:167-173.
- 12 Frauches-Santos C, Albuquerque MA, Oliveira MCC, Echevarria A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. *Revista Virtual de Química*. 2014; 6(2):293-309.
- 13 ANSI / NACE TM0177. Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. Houston: NACE International, 2016.
- 14 TAIT WS. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. PairODocs Publications. 1994, v. 26(1):138.
- 15 VELOZ, MA, GONZÁLEZ, I. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S. *Electrochimica Acta*, 2002, 48, p. 135-144.