

ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NA PRESENÇA DE SULFETOS EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇO API 5L X52

Daniel Kohls

DSc, Doutorando em Engenharia de Materiais, PGMAT – UFSC. Centro Tecnológico, Campus Universitário, CEP. 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.
E-mail: engmec.danielkohls@gmail.com

Majorie Anacleto Bernardo

Msc, Mestranda em Engenharia de Materiais, PGMAT – UFSC. Centro Tecnológico, Campus Universitário, CEP. 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil.
E-mail: anacletomajorie@gmail.com

Resumo. Redes de dutos fabricados com aços API, conferem elevados níveis de resistência e tenacidade à fratura. Contudo, a garantia da tenacidade nas juntas soldadas é essencial quando expostos por muitos anos em ambientes corrosivos, podendo apresentar falhas devido à fragilização por hidrogênio. Neste contexto, o objetivo foi de estudar a susceptibilidade da fragilização no aço API 5L X52 na região soldada em ambientes contendo sulfetos. A soldagem foi realizada na direção circunferencial por meio do processo GMAW (Gas Metal Arc Welding) em diferentes especificações de aporte térmico. O estudo da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio foi realizado com base nos requisitos da norma NACE TM0177 e por meio de ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD), conforme a norma ASTM G129. Como resultado as juntas soldadas e o metal de base não apresentaram susceptibilidade à fragilização, de acordo com os critérios da norma NACE TM0177. Porém, os ensaios pela técnica BTD mostraram que o metal de base e as regiões soldadas são susceptíveis à fragilização. A junta soldada com os menores aportes térmicos empregados foi a que apresentou maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio.

Palavras chave: Soldagem circunferencial; Sulfide Stress Cracking (SSC); Aço API 5L X52; H_2S .

1. INTRODUÇÃO

Em virtude do aumento da demanda energética, fizeram-se necessários investimentos na instalação de novas redes dutoviárias (oleodutos, gasodutos, poli dutos e assessórios), sendo este o meio mais prático e economicamente viável para o transporte de insumos por longas distâncias (Abreu, 2003). A exposição continua destes dutos em meios contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S), promotor da inserção do hidrogênio no aço, pode levar a danos inesperados nos tubos de aço ARBL (alta resistência e baixa liga) (Ananta, 2003). Segundo Perez (2013), a fragilização pelo hidrogênio é um dos mecanismos mais relevantes dentre os que causam prejuízos à indústria de petróleo, elevando custos em manutenção e inspeção de tubulações. A fragilização pelo hidrogênio pode ser definida como a redução da absorção de energia durante uma fratura, devido às interações entre o hidrogênio atômico e a estrutura metálica, impossibilitando a deformação antes da fratura (Benassi, 2013). A fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer durante o processo siderúrgico do aço, durante o processo de soldagem para a fabricação de tubulações ou durante o processo de soldagem circunferencial em campo. A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio pode estar associada à taxa de resfriamento da soldagem, frente às mudanças metalúrgicas e a concentração de tensões (Liang e Forero, 2009 e 2014), em zonas de elevada dureza como a ZTA (zona termicamente afetada) e ZF (zona fundida) ou mesmo micro descontinuidades presentes nestas regiões. Então é necessária a seleção de parâmetros adequados na soldagem, permitindo um equilíbrio entre as propriedades de resistência mecânica e tenacidade, bem como a obtenção de indicadores da susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio, reduzindo o risco da ocorrência deste fenômeno nestes materiais. Desta forma, o trabalho estudou a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio na presença de H_2S em soldas circunferenciais realizadas no processo GMAW, convencional.

2. METODOLOGIA

Neste estudo, o aço utilizado, foi o API 5L X52 PSL2 produzido por laminação controlada, e cujo tubo foi gerado pelo processo ERW (*High-frequency electric-welding*), conforme as normas da (American Petroleum Institute, 2007). O API 5L X52 PSL2, utilizado neste trabalho, possui: diâmetro externo de 273,0 mm e espessura de 9,27 mm. O Quadro 1, apresenta a composição química do material recomendada pela CSN. (Companhia Siderúrgica Nacional, 2012). O processo de soldagem utilizado foi o GMAW, convencional com transferência metálica de curto-circuito para o passe de raiz e

transferência metálica por spray nos demais passes, proteção gasosa de 75% Ar - 25% CO₂ e metal de adição o arame sólido ER 70S-6 (ESAB,2015) de diâmetro 1,2 mm em todos os passes.

Quadro 1 - Composição química do aço API 5L X52 (% em massa) segundo certificado de garantia da qualidade.

C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Cu	Ni	Sn	Ca	Ti+Nb+V	N	Mo
0,090	0,995	0,023	0,183	0,183	0,035	0,029	0,019	0,009	0,002	0,003	0,034	0,007	0,003

A soldagem foi realizada através de duas especificações de procedimento de soldagem, com menor e maior aporte térmico (EPS 1 e EPS 2 respectivamente). A deposição dos passes de raiz, quente, enchimento e acabamento nas juntas em V (com distância de abertura de raiz de 1,5 mm, ângulo de abertura do chanfro de 45° e altura da face da raiz em 1,6 mm). As soldagens circunferenciais nos tubos foram feitas sem cobre junta, na posição plana, onde o tubo foi rotacionado através de um dispositivo, permitindo controlar a velocidade tangencial e a posição de fixação de trabalho (em 0° e ângulo de deslocamento em 10° da tocha). A eficiência de transferência de calor foi admitida como sendo igual a 0,8.

Na caracterização metalográfica por microscopia óptica, no metal base foram retiradas amostras longitudinais na direção de laminação, como também o das juntas soldadas para as EPS 1 e EPS 2 a fim de avaliar a microestrutura da ZTA e ZF. O ataque químico foi feito com Nital a 2% (12 a 17s). Para a identificação dos micros mecanismos da fratura após os ensaios de fragilização por hidrogênio, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG). Também foram realizadas análises de espectroscopia por dispersão de energia por raios-X (EDS) para identificação de elementos presentes na superfície e na face de fratura dos corpos de prova. O estudo da susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, se dá através, do ensaio SSC (Sulfide Stress Cracking) foi adaptado da norma NACE TM0177- Método A, e realizado em CDP com junta soldada e metal de base à temperatura ambiente, com uma tensão de tração estática de 90% da tensão de escoamento do material (494 MPa) em um meio aquoso proposto por Tsujikawa *et. al* (1993), contendo Tiosulfato de Sódio (Na₂S₂O₃), num período não normatizado de 500 h.

A técnica BTD (ensaio de baixa taxa de deformação) foi utilizada para análise de fragilização nas juntas soldadas e no metal de base, com uma taxa de deformação até a ruptura de 4,5. 10⁻⁶s⁻¹ (ASTM G129-00). Com CDP em duplicata na condição ao ar e em ambiente corrosivo. Para o ensaio em meio corrosivo, o pH foi ajustado entre 3,1 e 3,4 com subsequente desaeração por nitrogênio durante 40 minutos, a uma concentração maior que 30 mL da solução por cm² de área exposta do CDP.

3.RESULTADOS

Na soldagem das juntas foram feitos sete, passes para a EPS 1 e 6 passes para a EPS 2 entre àqueles de raiz, passe quente, enchimento e acabamento. Na caracterização metalográfica, as imagens da Figura 1 apresentam as microscopias ópticas e eletrônicas de varredura nas EPS 1 e 2 respectivamente contendo as regiões das juntas soldadas. Na EPS 1 (Figura 1a – 1d) foi identificada uma elevada heterogeneidade microestrutural, com a presença dos microconstituintes: ferrita com segunda fase não-alinhada [FS(NA)], ferrita com segunda fase alinhada [FS(A)], ferrita com contorno de grão [PF(G)], ferrita inter granular [PF(I)] e ferrita acicular [AF]. Com maiores ampliações no MEV foi possível observar as microestruturas presentes como: agregados ferrita carbonetos [FC(P)], austenita-Martensita (AM) e ferrita acicular (AF).

Para a junta soldada segundo a EPS 2 (Figuras 1e - 1g), com maior aporte térmico, os mesmos microconstituintes FS(A), PF(I), AF e PF(G) foram identificados, porém com maior fração dos microconstituintes PF(G) e PF(I) e menor formação do microconstituente AF. Através da análise por FEG, microconstituintes frágeis como AM e FC(P) foram identificados na ZTA do passe quente, (Figura 1g, da EPS 2), verificando um pequeno aumento no volume destes microconstituintes em relação à junta da EPS 1. O que também foi identificado nos passes de raiz, enchimento e acabamento, na ZTA.

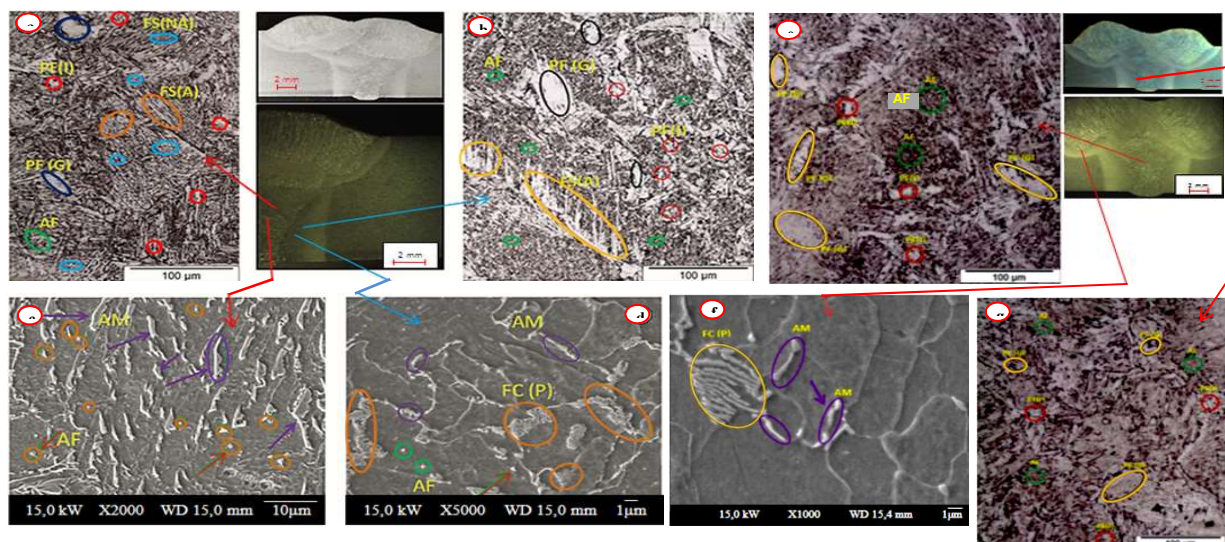


Figura 1- Imagem metalográfica do metal base do aço API 5L X52 na direção paralela ao sentido de laminação. Da macrografia e imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e microscópio óptico na EPS 1: (a) ZF do passe quente na microscopia óptica; (b) ZTA do passe quente na microscopia óptica; (c) ZF do passe quente no FEG; (d) ZTA do passe quente no FEG. Da EPS 2: e) ZF do passe quente na microscopia óptica; f) ZTA do passe quente na microscopia óptica; g) microestruturas AM e FC(P) na ZTA do passe de acabamento visto no FEG.

Os ensaios de tração feitos em cada EPS e no MB, com uma velocidade de deslocamento de 0,5 mm/min, para identificar a morfologia das fraturas, apontam uma pequena diminuição no alongamento do CDP em relação à EPS 1 (8,5%) e um aumento do limite de escoamento, em comparação com a EPS 2 em 5,7% e o MB em 3,5%, sendo que as fraturas ocorreram na região do metal de base. Nenhuma das juntas soldadas (nem o MB) ultrapassou o limite de dureza de 248 kgf/mm², a norma NACE MR0175, (Nation Association of Corrosion Engineers, 2001) considera que se a dureza ultrapassar este valor ou 22 HRC haverá uma maior susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio e incidência a fratura por SSC, demonstrando uma boa resistência em ambientes corrosivos. O maior valor de resistência encontrado foi de 243 kgf/mm². No ensaio BTB foi observado que os corpos de prova fraturados ao ar, tiveram maior estrição que aqueles ensaiados em ambiente corrosivo. Os resultados em relação à susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio determinado pelo coeficiente de estrição (RA) mostraram menores valores nos CDP submetidos em ambiente corrosivo (0,35 na EPS 1 e 0,52 na EPS 2) e maiores valores obtidos nos ensaios ao ar (0,74 na EPS 1 e 0,77 na EPS 2).

Na Figura 2, verifica-se a morfologia da fratura no CDP da EPS's com ensaio BTB realizado ao ar, com a fratura no metal de base bem como em ambiente corrosivo. Em todas as juntas soldadas das EPS 1 e EPS 2 (excluindo aqueles do MB) verifica-se que 41,7% das fraturas ocorreram no MB, 33% na ZTA, 16,7 % na ZF e 8,3% na linha de fusão.

Na Figura 3, pode ser observado trincas externas transversais no CDP da EPS 2 com ensaio BTB em ambiente corrosivo. Estas foram localizadas na superfície, próximas da ZF. Para todos os ensaios BTB em ambiente corrosivo, foi observada estas trincas transversais abertas tanto no MB (12,5% dos corpos de prova ensaiados), ZTA (12,5%), linha de fusão (25%) e ZF (37,5%), indicando o efeito da fragilização pelo hidrogênio causado no material.

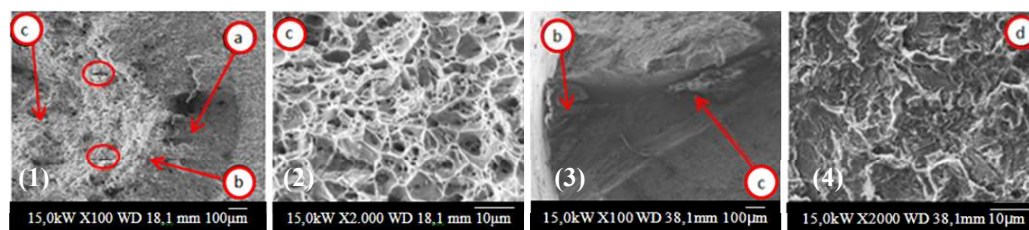


Figura 2 - Da esquerda para a direita: (1) fratura do corpo de prova da EPS1 ao ar com uma ampliação de 100x das regiões de fratura do cone, onde se observam as regiões de fratura de (a) cisalhamento, (b) radial e (c) fratura fibrosa dúctil e (2) em 2000x os dimples da fratura dúctil. Notam-se também as microfissuras formadas durante a fratura. Em (3) a (4) verifica-se a fratura no CDP da EPS corr com ampliações em 100 e 2000x respectivamente, com as regiões de fratura de fratura frágil (b), (c) e (d).

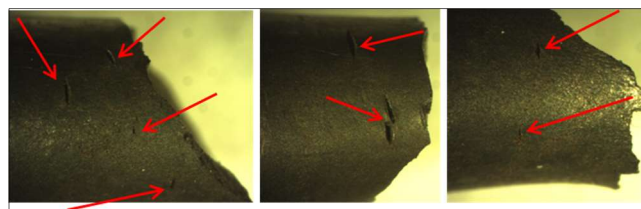


Figura 3 - Fraturas identificadas na superfície do corpo de prova da EPS 2-A corr após ensaio BTB em ambiente corrosivo. Ampliações em 10x.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Por microscopia óptica, verificou-se uma dissimilaridade microestruturais resultantes entre as juntas da EPS 1 e EPS 2, oriundas do processo de aquecimento e resfriamento durante a coalescência e fusão dos metais. Para a ZTA da EPS 1, a maior fração em microconstituintes responsáveis pela mudança brusca na tenacidade são devido à ferrita secundária alinhada FS(A) e ferrita primária PF(I), localizados nos passes quente e enchimento. Para a ZF no passe de acabamento da mesma EPS, foram localizados um maior percentual de microconstituintes críticos FS(A) e menor parcela em ferrita de contorno de grão PF(G). Em função da EPS 1 apresentar desde o passe de raiz até o passe de acabamento uma baixa taxa de resfriamento, foram identificados na ZTA uma maior fração em estruturas cristalinas frágeis e duras, como a austenita-martensita AM e ferrita-carbonetos FC(P).

O estudo da susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio mostrou que após os ensaios SSC nas EPS's 1 e 2 e o MB não se fragilizaram durante as 500 h de ensaio, sendo que na deformação elástica houve pouca influência na difusão do hidrogênio no material. Sabe-se que para pH abaixo de 4 a redução do hidrogênio catiônico é predominante, mesmo em meio aquoso aerado. Tendo em vista que os ensaios foram feitos com pH entre 3 e 3,5 e em meio previamente desairado com gás inerte, a reação catódica foi a de redução do hidrogênio. Contudo, o hidrogênio atômico adsorvido formou hidrogênio gasoso e não se dissolveu no metal de maneira significativa durante o período de ensaio realizado.

Através do ensaio BTB, pode-se observar que a EPS 1 tem mais susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio dado os menores valores de ER e RAR. Os ensaios também mostraram que a tensão de escoamento em ambiente corrosivo tende a ser maior do que aquela ao ar, indicando maior fragilidade dos materiais nestes ambientes.

Todos os corpos de prova ensaiados ao ar apresentaram zonas de fratura radial, fibrosa (centro da fratura, com comportamento dúctil, e em alguns casos detectadas descontinuidades como trincas, porosidades, falta de fusão e inclusão não metálica, principalmente em fraturas ocorridas na ZF) e cisalhante. Na investigação morfológica da fratura nos ensaios BTB ao ar, foi identificado uma ampla região de cisalhamento na periferia da fratura. A região fibrosa no CDP apresentou em quase sua totalidade a coalescência de *dimples* (fratura dúctil - detalhe c), e com algumas micro trincas presentes. É possível identificar a região radial com trincas ao redor, exibindo a divisão entre as zonas cisalhante e fibrosa.

Em todos os CDP BTB no ambiente corrosivo, foi identificado trincas Chevron (Alcântara, 1994). Na Figura 2, também se identifica elementos da fragilização ocorrida na superfície da fratura para um CDP do ensaio BTB em ambiente corrosivo (EPS 1corr), evidenciado pela pouca estrição. Na ZF é possível verificar uma descontinuidade próxima aos detalhes (a, b e c) proveniente da falta de fusão e inclusões. Estes defeitos atuam como concentradores de tensão contribuindo para a falha sem que ocorra deformação plástica significativa. Em pequenas áreas da fratura, foi identificado *dimples*, típico da fratura dúctil, bem como regiões de quase clivagem (fratura frágil), como exemplificado no detalhe d.

Para ensaios BTB ao ar, não foram identificadas trincas externas longitudinais e transversais na região útil, denotando a garantia de um comportamento tenaz tanto nas juntas soldadas como no metal de base. Contudo as trincas foram localizadas após a ruptura dos corpos de prova submetidos ao ensaio BTB em ambiente corrosivo, exemplificadas na figura 3 (EPS 2-A corr), com a fratura localizada na ZTA e trincas externas transversais próximas a linha de fusão e ZF.

5. CONCLUSÕES

Todas as regiões nas juntas soldadas das EPS's 1 e 2 e o metal de base não atingiram o limite de dureza superior a 248 kgf/mm², e consideradas aprovadas pelos ensaios não normatizados SSC, com base nos requisitos da norma NACE TM 0177 - método A, não falhando num período inferior a 500 h e não apresentando trincas abertas na superfície dos CDP.

Os ensaios BTB, segundo estabelecido pela norma ASTM G129-00, registraram como efeito predominante a redução da tenacidade do material em ambiente corrosivo ao serem comparados com os ensaios ao ar.

Os resultados obtidos confirmaram também a agressividade do meio corrosivo aos corpos de prova ensaiados, com o uso da solução em tiosulfato de sódio para geração de H₂S, possibilitando o estudo de fenômenos relacionados à fragilização pelo hidrogênio em meios contendo sulfetos. Também foi possível identificar nos ensaios BTB, que na EPS 1 teve o maior valor de tensão de escoamento comparado com a EPS 2 e ao metal de base, que pode ser considerado um fator de susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Na maior parte dos ensaios BTB realizados em ambiente corrosivo foi observada a presença de trincas abertas à superfície transversal tanto na ZF quanto na ZTA, indicando o efeito da fragilização pelo hidrogênio causado provavelmente pelas tensões residuais oriundas do processo de soldagem circunferencial. Já nos ensaios BTB ao ar não foram identificadas estas trincas transversais abertas à superfície.

No presente estudo, considerando uma análise quanto à localização das fraturas nas EPS's 1 e 2 (excluindo os corpos de prova usados para o MB) foi possível verificar que a maior parcela das fraturas ocorreu no MB. Isso indica que a estrutura ferrita-perlita é mais susceptível a fragilização comparada às microestruturas resultantes mais críticas identificadas nas juntas soldadas.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ABREU, P. L., MARTINEZ, J.A., *Gás Natural: O combustível do novo milênio*, 2 ed., Porto Alegre, Plural Comunicação, 2003.
- [2] ANANTA, G., AMARNATH, N., NAMBOODHIRI, T. K. G., "Effect of heat treatments on the hydrogen embrittlement susceptibility of API X-65 grade line-pipe steel". *Bulletin of Materials Science*, v. 26, n. 4, pp. 435-439, 2003.
- [3] PEREZ, T., "Corrosion in the Oil and Gas Industry. An Increasing Challenge for Materials". *The journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v. 65, n. 8, pp. 1033-1042, 2013.
- [4] BENASSI, G., *Critical analysis of hydrogen permeation techniques. Application to different steel microstructures*, Dissertação de M.Sc., Instituto Politécnico de Milão, Itália, 2013.
- [5] LIANG, P., LI, X., DU, C., CHEN, X., "Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution". *Materials and Design*, v. 30, n. 5, pp. 1712-1717, 2009.

- [6] FORERO, A. B., PONCIANO, J. A. C., BOTT, I. S., “Susceptibility of pipeline girth welds to hydrogen embrittlement and sulphide stress cracking”. *Materials and Corrosion*, v. 65, n. 5, pp. 531–541, 2014.
- [7] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 5L: Specification for line pipe steel. 44 ed. Washington: API, 2007.
- [8] COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL, Certificado de matéria prima do aço API 5L X52. Documento emitido em Setembro de 2012.
- [9] ESAB, <http://www.esab.com.br/br/pt/support/documentation/upload/catalogo-consumiveis-esab.pdf>. Acessado em Janeiro de 2015.
- [10] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. *TM0177-MÉTODO A*: Laboratory Testing of Metals for resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. Houston: NACE, 2005.
- [11] TSUJIKAWA, S., MIYASAKA, A., UEDA, M., ANDO, S., SHIBATA, T., HARUNA, T., “Alternative for Evaluating Sour Gas resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion- Resistant Alloys”. *Corrosion*, v. 49, pp. 409–419, 1993.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM G129-00*: Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. West Conshohocken: ASTM International, 2006.
- [13] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. *NACE TM-0198*: Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service. Houston: NACE, 2004.
- [14] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. *MR0175/ISO 15156-1*: Petroleum and Natural Gas Industries-Materials for use in H₂S-containing Environments in Oil and Gas Production. Houston: NACE, 2001.
- [15] ALCÂNTARA. N.G., *Efeitos do hidrogênio em juntas soldadas. Gases em metais e ligas*, Rio de Janeiro, EDC, 1994.

STUDY OF THE SUSCEPTIBILITY TO EMBRITTLEMENT BY HYDROGEN IN THE PRESENCE OF SULFIDES IN WELDED STEEL JOINTS API 5L X52

Daniel Kohls

DSc, PhD student in Materials Engineering of Materials, PGMAT, Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, University of Santa Catarina – UFSC, Cep. 88.040-900, Florianópolis, SC, Brazil.
E-mail: engmec.danielkohls@gmail.com

Majorie Anacleto Bernardo

MSc student in Science and Engineering of Materials PGMAT, Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, University of Santa Catarina – UFSC, Cep. 88.040-900, Florianópolis, SC, Brazil.
E-mail: anacletomajorie@gmail.com

Abstract. Duct networks manufactured with API steels, confer high levels of strength and fracture toughness. However, the guarantee of toughness in welded joints is essential when exposed for many years in corrosive environments, and may fail because of hydrogen embrittlement. In this context, the objective was to study the susceptibility of embrittlement in API 5L X52 steel in the welded region in environments containing sulfides. The welding was performed in the circumferential direction by means of the GMAW, process in different specifications of thermal input. The study of the susceptibility to hydrogen embrittlement was performed based on the requirements of NACE TM0177 and by means of tensile tests with low deformation rate (BTD), according to ASTM G129. As a result, the welded joints and the base metal did not show susceptibility to embrittlement, according to the criteria of NACE TM0177. However, tests by the BTD technique have shown that the base metal and the welded regions are susceptible to embrittlement. The joint welded with the lowest thermal input was the one that presented greater susceptibility to embrittlement by hydrogen.

Keywords: Circumferential welding; Sulfide Stress Cracking (SSC; Steel API 5L X52; H₂S.