

7. DISCUSSÃO

7.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Tanto o Metal de base como as juntas soldadas apresentaram uma boa integridade mecânica. O valor médio de resistência dos resultados obtidos nos ensaios de tração foi de 670 MPa para as juntas de material similar X80, e 554 MPa para a junta dissimilar X80-X56, os valores estão acima dos valores mínimos no limite de ruptura definido pela norma API 5L ^[4] o qual é 621 MPa para o X80 e 490MPa para o X56.

O valor médio de resistência a tração das juntas soldadas apresentou uma queda de 4,62% quando comparado com o valor de 701 MPa do material de base, este resultado é aceitável do ponto de vista da norma API 1104 ^[82], que menciona que o valor mínimo aceitável é o valor de 621 MPa, indicado na especificação API 5L ^[14].

Segundo vários autores ^[1,2,3,4,5] o aumento da resistência mecânica e da tenacidade podem reduzir as propriedades de resistência à corrosão sob tensão. Ao se avaliar as propriedades de resistência mecânica para a junta dissimilar X80-2 (X80-X56), foi observado um aumento no limite de resistência (564 MPa) de aproximadamente de 3,1% quando comparado ao metal base X56 (547 MPa), indicando uma possível contribuição do MB X80 e do MS na resistência da junta, ainda este fato, a junta X80-2 apresenta os menores valores de resistência mecânica (564 Mpa), quando comparada com as outras juntas X80-1, X80-3 e X80-4 (média 670MPa). Portanto a junta X80-2 deveria ser o material menos susceptível a CST, fato que foi conferido nos resultados dos ensaios BTD e NACE, já que esta foi o material que obteve melhor desempenho nestes testes, quando comparada com as outras juntas estudadas.

Ming et al. ^[5] estudou o comportamento a resistência a H₂S de aços API com microestrutura ferrita acicular e ferrita ultrafina. O aço com microestrutura ferrita acicular possuía uma resistência a tração de 595 MPa enquanto que o aço com ferrita ultrafina possuía 625 MPa, e encontrou que a ferrita acicular possuía melhor resistência à CST em presença de H₂S que a ferrita ultrafina.

Martins et al.^[96] estudou a CST dos aços API X70 e X80 e suas juntas longitudinais soldadas pelo processo SAW. O aço X70 possuía limite de resistência 524 Mpa, e sua junta de 640 MPa, enquanto que o aço X80 possuía um limite de resistência 705MPa e sua junta de 746 MPa. Ele encontrou que os dois aços e as juntas eram susceptíveis a CST e fragilização pelo hidrogênio, mas o aço X70 apresentou maior susceptibilidade que o aço X80.

Um dos parâmetros utilizados para determinar se certo aço é adequado para uso em meio aquoso contendo H₂S, é a dureza ^[2, 48, 50, 51]. A norma NACE MR0175 ^[43], determina que a dureza de um aço carbono e sua junta soldada não devem exceder o valor de 22 Rockwell C, valor equivalente a 248Hv (dureza Vickers). Caso este valor seja excedido, o aço é considerado susceptível a corrosão sob tensão (CST) e não adequado para trabalho em ambientes ácidos. A norma NACE MR0175 lista o material em acordo com a resistência à CST, seja por experiência aplicada em campo ou por meio de testes de laboratório utilizando a norma NACE TM0177 ^[9]. A determinação de uma dureza limite impede a aplicação de muitos aços de alta resistência e baixa liga, porque estes aços quando soldados podem exibir alta dureza em regiões localizadas da junta soldada ^[2]. No entanto, deve ser observado que essa abordagem pode ser muito conservativa, uma vez que os aços mais modernos possuem baixo conteúdo de carbono e alta dureza e tenacidade.

O metal base estudado possuía dureza média de 242,5 Hv₁₀, todas as ZTA obtidas pelos diferentes processos possuíam dureza inferior a 248 Hv, (dureza média aproximadamente 229,5 Hv₁₀), e no metal de solda dureza média de 245,7 Hv₁₀. Assim sendo, segundo esta norma, o metal base e as juntas soldadas circunferenciais, não apresentariam susceptibilidade à CST. Não obstante, todas as juntas apresentaram susceptibilidade; comparando este critério com os

resultados dos ensaios NACE, se percebe que a maioria dos resultados se comprapõem com o critério de dureza, pois a maioria dos corpos de prova das juntas soldadas que possuíam dureza inferior a 248 Hv falharam. Vale a pena lembrar sobre a influencia dos pequenos defeitos da solda no processo de corrosão sob tensão, o qual pode ser uma justificativa para este comportamento, neste estudo.

Beavers ^[51], estudou juntas soldadas de aços para dutos, e encontrou que a CST ocorre preferencialmente em regiões próximas ao cordão de solda. Nestas zonas a dureza era ligeiramente mais alta que nas zonas onde não foi detectada CST. Portanto, parece haver uma relação linear inversa entre a dureza e a resistência à CST.

Omweg et al ^[48], estudaram juntas circunferenciais de aços API X70 e X80, simuladas soldando 2 chapas pelo processo GMAW. Em geral as juntas soldadas do aço X70 apresentaram um aumento na susceptibilidade à CST com o aumento da dureza. As falhas ocorridas foram atribuídas à presença de zonas de maior dureza, inclusões na solda ou CST na interface da região reaquecida de granulação grosseira/região central de segregação.

As juntas soldadas do aço X80 aumentaram a resistência à CST, com o aumento da dureza, especialmente quando tensões de tração aplicadas equivalentes a 100% de SMSY do metal base ^[48]. O nível de tensão aplicada é o fator dominante na susceptibilidade à CST nestes casos. O fato da susceptibilidade à CST aumentar com durezas menores nas mesmas condições de tensão e teor de H₂S, sugere que o amolecimento localizado nas regiões intercrítica e subcrítica da ZTA poderiam ter um importante papel na susceptibilidade à CST.

Um total de 33 ensaios BTB e 49 ensaios NACE foram feitos nas diferentes soluções, 15% dos ensaios BTB e 90% dos ensaios NACE falharam no metal de solda. A maior parte das fraturas ocorridas no metal de solda foi atribuída à presença de defeitos de tamanhos menores, os quais ainda foram aprovados nos ensaios de Dobramento lateral e Nick Break, segundo a norma API 1104 ^[82] (ver tabela 21), na avaliação de resistência à CST, exercem um papel importante,

devido que podem atuar como concentradores de tensão ou armadilhas para o acúmulo de hidrogênio, promovendo a fratura antecipada do corpo de prova.

7.2.DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂S EM MEIOS CORROSIVOS COM TIOSSULFATO E SOLUÇÃO NACE.

Em todos os ensaios realizados a diferentes pH e quantidades de tiosulfato de sódio adicionado no sistema e tempo de ensaio, foram obtidas camadas de produtos de corrosão com as mesmas características físicas e morfológicas: filmes de cor preta, porosos, não uniformes, e evidenciando pontos de corrosão preferencial ou localizada. Estas características do filme determinam o comportamento da produção de H₂S no sistema e da velocidade de corrosão do material, pois estas camadas formadas na superfície do metal podem chegar a ser protetoras e diminuir a taxa de corrosão ou contrariamente podem favorecer o ataque corrosivo localizado, por meio da formação de micropilhas eletroquímicas ou a formação de fendas.

O ataque seletivo ou preferencial nas zonas de raio de concordância e na interface metal base/ ZTA / linha de fusão / metal solda mencionado na seção de resultados, poderia ser explicado por varias razões:

- No caso de ataque seletivo na linha de fusão e na ZTA, pode ter sido em função das variações microestruturais e composicionais que contribuem para formação de micropilhas eletroquímicas que podem influenciar na distribuição dos processos anódicos e catódicos na interface.
- Uma hipótese que poderia ser levantada, na tentativa de explicar este ataque seletivo, é que a variação das características metalúrgicas (microestrutura, tamanho de grão, impurezas e outras) nestas zonas produz uma adsorção diferenciada do hidrogênio. Guedes ^[102] estudou a permeação de hidrogênio em um aço ASTM A516 grau 60 e juntas soldadas, em uma solução contendo H₂S, pela técnica de varredura fotoeletroquímica. Observou maior solubilidade e menor permeabilidade do hidrogênio no metal de solda quando comparado com as outras regiões

da junta soldada, indicando uma maior susceptibilidade à permeação por hidrogênio nesta zona, a qual é fortemente influenciada pela microestrutura.

- Na região entre a base de medida (comprimento útil) e a cabeça do corpo de prova, ocorre uma mudança de geometria e diâmetro (raio de concordância) convertendo estes locais em possíveis frestas para a ocorrência de corrosão localizada.

Comparando os valores de concentração de H_2S nos sistemas avaliados com pH diferentes, pode-se observar na figura 189, que ocorre pouca variação da concentração de H_2S , ou seja, que a variação do pH da solução parece não influenciar significativamente a produção de H_2S neste sistema. Referente a este item, existe pouca bibliografia. Morais ^[100], estudou efeitos da fragilização por hidrogênio em aços UNS-G41300 e UNS-S31803 através de ensaios BTD em soluções de tiosulfato de sódio, e reporta a concentração de H_2S medida pelo método potenciométrico, mas não avaliou a influência do pH.

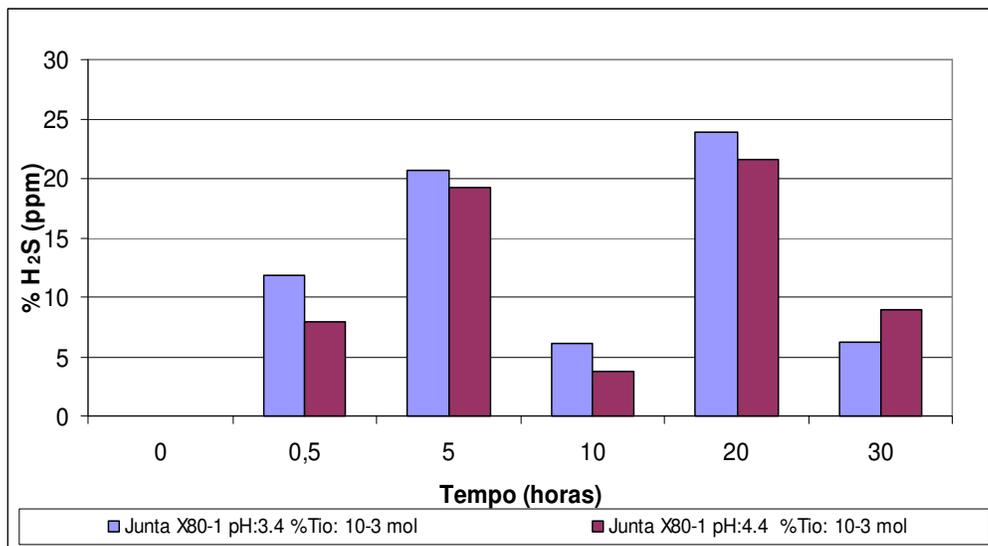


Figura 189. Comparação dos resultados obtidos do teor de H_2S para diferente pH. Resultados obtidos pelo Método Colorimétrico de azul de metileno.

Na figura 190, se faz uma comparação dos resultados obtidos para um mesmo pH (3,4), com diferentes concentrações de tiosulfato (10^{-3} e 10^{-4} mol/l), para a junta soldada e outra somente do metal base. Pode-se observar que estes dois parâmetros (concentração de tiosulfato e material), têm uma influência significativa nos resultados obtidos, pois uma menor quantidade de Tiosulfato produz uma maior quantidade de H_2S nestes sistemas. Obtém-se também resultados similares quando se introduz um material diferente no sistema, neste caso o metal base.

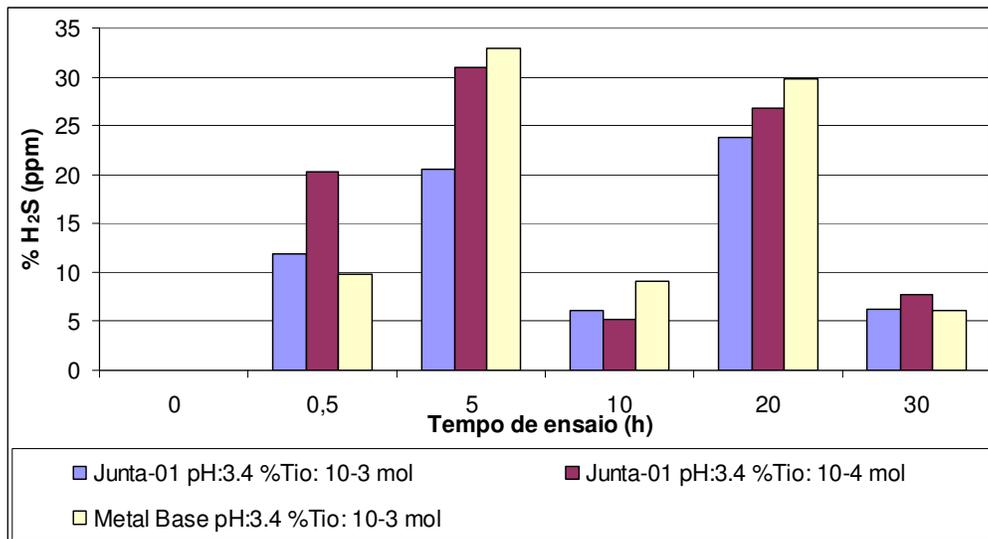


Figura 190. Gráfico comparativo da concentração de H_2S em meios corrosivos com diferente quantidade de tiosulfato em junta soldada e material base

Estes resultados diferem dos resultados obtidos por Tsujikawa ^[104], que analisou a concentração de H_2S em solução aquosa com 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} mol/l de tiosulfato, para aços de baixa liga e inoxidáveis, encontrando maiores quantidades de H_2S geradas dentro do sistema com 10^{-1} mol/l de tiosulfato, e diminuindo a concentração de H_2S formado a medida que reduzia a quantidade de tiosulfato.

Esta variação da concentração de H_2S poderia estar relacionada à camada de produtos de corrosão formada na superfície do corpo de prova em contato com a solução. Esta camada não é uniforme, tendendo a ser porosa, quebradiça e pode ser dissolvida por efeito do ácido. Portanto, algumas zonas, onde a camada apresenta-se quebrada ou enfraquecida, se tornam locais disponíveis para reagir

com o meio e aumentar, novamente, a produção de H_2S no sistema. Este mecanismo poderia explicar o comportamento oscilante das curvas mostradas nas figuras 75 e 76, e o porquê de se obterem maiores concentrações de H_2S ao se adicionar menores quantidades de tiosulfato ao sistema. Como mencionado acima, Moraes ^[100], analisou o teor de H_2S em solução de tiosulfato (10^{-3} mol/l de $Na_2S_2O_3$, 5% de $NaCl$ e 0,5 % de ácido acético) reagindo com um aço UNS-G41300, utilizando o método de titulação potenciométrica com solução de $AgNO_3$, e encontrou o mesmo comportamento oscilante da quantidade de H_2S produzido no sistema com solução de tiosulfato, sendo os resultados similares aos aqui obtidos.

7.3. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As curvas de polarização catódicas de metal de base e das juntas soldadas, para a solução 1, solução 2 e solução 4, são similares, ou seja, o comportamento médio estacionário da interface metal-eletrólito não sofreu nenhuma variação significativa. O valor médio do potencial de corrosão para os ensaios na solução 1 e 4 foi -720 mV_{ECS} e para a solução 2 de -710 mV_{ECS}.

Na solução 3, a curva de polarização catódica do metal de base X56 apresenta uma variação significativa no valor de potencial de corrosão e na forma, quando comparado com os outros materiais que se comportam de forma similar. Este comportamento poderia estar influenciado pela diferença microestrutural do aço X56, o valor médio do potencial de corrosão foi -705 mV_{ECS}.

Referente ao pH, nas curvas catódicas (figuras 77 e 79) obtidas para as soluções 1 e 3 (pH = 3.4) pode ser observada uma corrente limite bem marcada, num intervalo de potencial médio entre $-0,78$ e $-1,1$ V. Após este intervalo, o comportamento da curva varia, seguindo uma inclinação diferente. Este comportamento pode ser atribuído à reação de formação do H_2S no sistema de ensaio, pois essa corrente limite não é observada em curvas de polarização catódica em um meio de salmoura apenas.

Para as curvas obtidas nas soluções 2 e 4 (pH = 4.4) (figuras 78 e 80), embora apresentem correntes limites, a variação de direção é bem menor quando comparadas com as curvas obtidas para as soluções 1 e 3 (pH=3.4). Isso poderia ser atribuído à influência do pH na velocidade de corrosão em meios com pH < 4, neste intervalo o principal fator responsável, pela velocidade da reação de corrosão, é a facilidade de desprendimento do hidrogênio. Enquanto que para meios com pH > 4, a velocidade de reação da corrosão independe do pH^[32].

A figura 191 compara algumas das curvas obtidas nos dos meios com pH diferente, ressaltando no círculo vermelho a maior inclinação obtida nas curvas no intervalo mencionado para os meios com pH = 3,4.

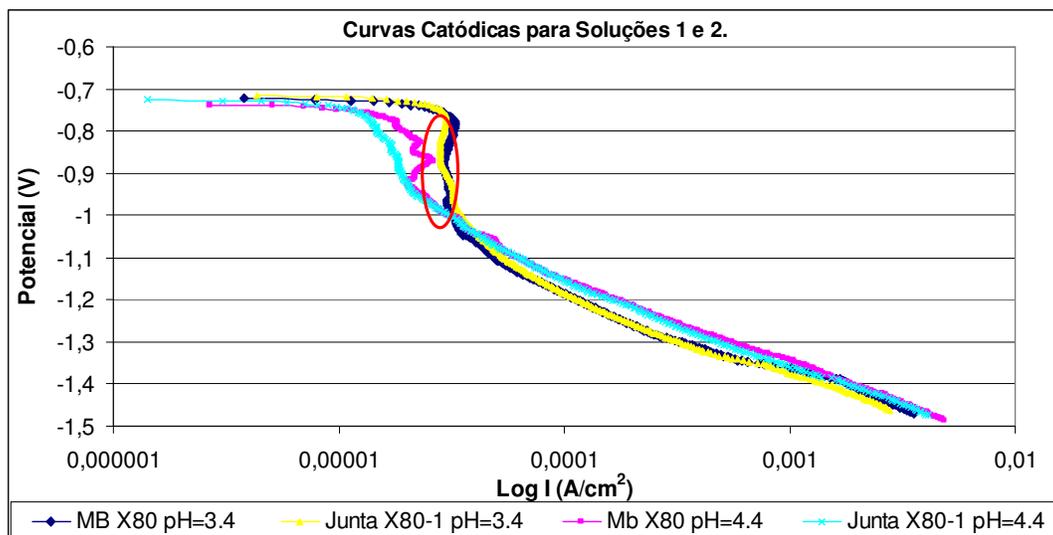


Figura 191. Comparação de curvas de Polarização catódica para meios com pH diferentes.

Bueno^[98] apresenta algumas curvas catódicas com as mesmas características daquelas obtidas nesta pesquisa. A maior inclinação indicada na figura 191, também foi obtida nas curvas de Bueno, ocorrendo quando o tiosulfato estava presente como um dos componentes da solução de trabalho. Esta mudança na derivada da curva catódica devida à presença de tiosulfato e a ocorrência de densidades de correntes catódicas maiores para o mesmo potencial,

é atribuída ao processo de redução do tiosulfato que se converte em H_2S e à redução do hidrogênio.

O ponto da curva correspondente ao início da redução de hidrogênio, onde a corrente volta a aumentar sensivelmente, ocorre em uma faixa entre -1.0 e 1,2 V, tanto para o metal de base quanto para a junta soldada. Neste ponto foi possível observar visualmente que começam a aparecer bolhas na superfície do corpo de prova.

Já no caso das curvas de polarização anódica para as soluções de ensaio 1, 3 e 4, os resultados foram similares, indicando que o comportamento dos diferentes materiais em um mesmo meio não tem uma variação significativa. Observa-se, no entanto um pequeno deslocamento das curvas obtidas para o metal de base X80 e X56 para a direita, o qual poderia ser interpretado como uma velocidade de corrosão maior, embora este deslocamento seja muito pequeno significando que o aumento na velocidade de deterioração do material poderia ser imperceptível. Comportamento similar foi obtido para todos os materiais (metal base e juntas soldadas), em ensaios nos diferentes meios.

Novamente o metal de base X56 apresenta uma alteração na forma e no valor de potencial de corrosão, ao se comparar com os outros materiais ensaiados na solução 2.

Segundo Iofa ^[104], a presença de H_2S produz mudanças das curvas de polarização anódica para potenciais mais negativos em soluções ácidas, este efeito pode ser atribuído à quimisorpção e catálise do H_2S na superfície do aço. Na presente pesquisa não foram observadas mudanças nos potenciais de corrosão para valores mais negativos, nas curvas anódicas, ao mudar a quantidade de tiosulfato adicionado no sistema.

Os resultados obtidos neste trabalho diferem daquele obtido por Ramanarayanan ^[105], no qual ele afirma que o pH de uma solução deveria ser inversamente proporcional a concentração do hidrogênio, e, portanto tendência à corrosão aumenta com o decréscimo do pH. Isto ocorre porque abaixo de $pH = 4$,

a solubilidade dos sulfetos é suficientemente alta para que as taxas de corrosão sejam elevadas. Ao observar os valores de densidade de corrente obtidos para os testes desenvolvidos para solução de ensaio 1 com pH= 3,4 e comparar com os valores obtidos para a solução de ensaio 2 com pH=4,4, se observa que, para um mesmo valor de potencial se obtém valores menores de densidade de corrente na solução 1 (pH = 3,4) quando comparados aos da solução 2 (pH = 4,4). Estas medidas contradizem os resultados obtidos por Ramanarayanan, pois refletem a intensidade do processo de corrosão, e considerando que quanto mais elevados os valores de corrente, mais intensa será a corrosão, os valores obtidos para a solução 2 indicam um processo de corrosão mais intenso.

Os potenciais de corrosão encontrados no início dos ensaios anódicos estiveram numa faixa entre -700 e -720 mV_{ECS} para todas as soluções com diferentes pH e concentrações de tiosulfato. Em todas as curvas anódicas se pode observar comportamento de dissolução ativa, e não foram observados fenômenos de passivação na faixa de polarização utilizada.

Parkins ^[41], estudando corrosão externa em aços API, correlacionou em um diagrama de Pourbaix modificado (figura 192), valores de pH mais altos com potenciais mais positivos a CST intergranular e, pH de valores mais baixos e potenciais mais negativos a CST transgranular.

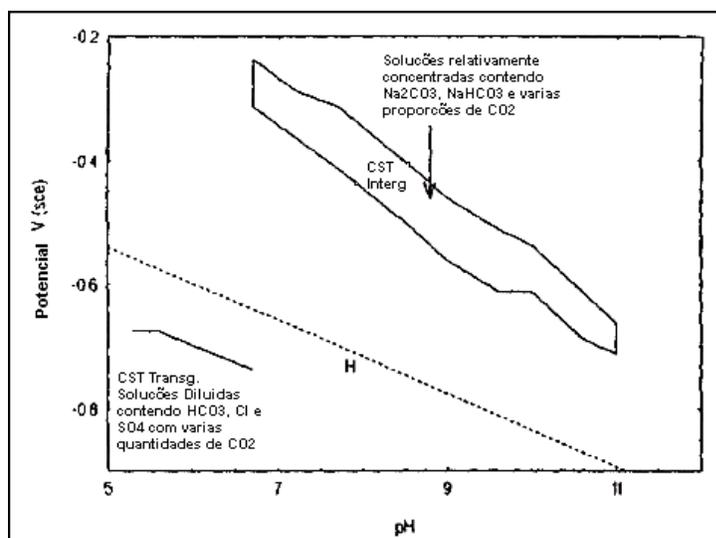


Figura 192. Diagrama de Pourbaix modificado para corrosão sob Tensão.^[41]

Embora, o presente estudo não seja sobre corrosão externa, os potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de polarização eletroquímica estão de acordo com o diagrama apresentado por Parkins, na zona de CST transgranular. Esta característica é confirmada pela análise microestrutural onde é possível comprovar o mecanismo de propagação transgranular das trincas.

7.4. ENSAIOS BTD

A maior parte dos ensaios realizados em solução, registrou perda de ductilidade e diminuição na redução de área ao serem comparados com os ensaios ao ar. Estes resultados confirmaram que soluções de tiosulfato de sódio para gerar H_2S , permitem o estudo de fenômenos relacionados a CST em meios contendo sulfetos.

O comportamento em tração ao ar e em solução, tanto das juntas soldadas quanto dos metais de base foram muito similares, conforme mostrado na figura 193, onde o ensaio ao ar apresenta maior valor de deformação e menor valor de tensão de ruptura quando comparados com os ensaios em solução.

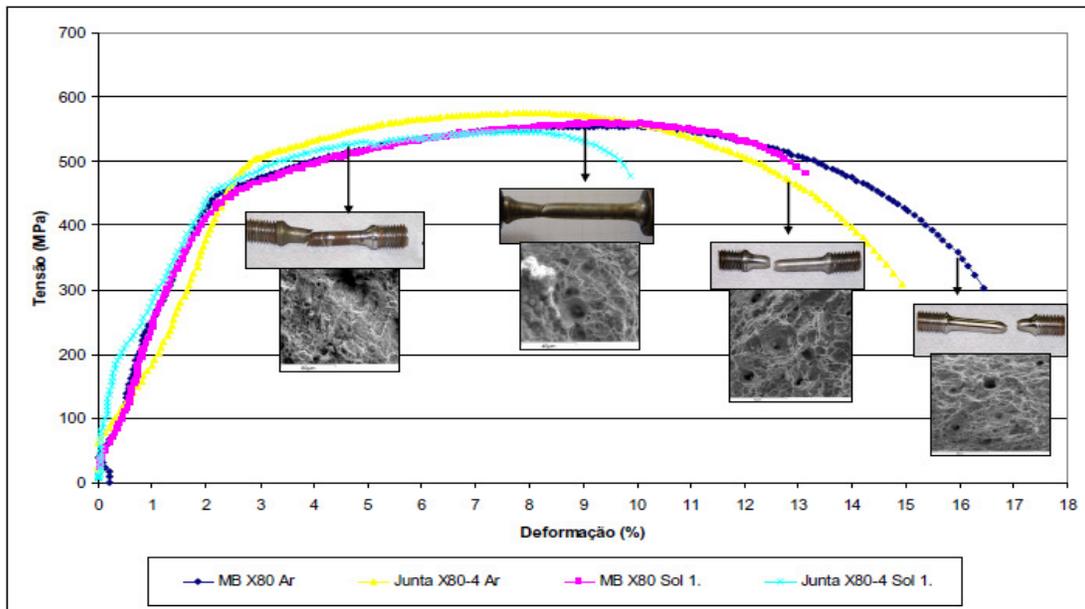


Figura 193. Curva Tensão-deformação para Metal de base X80 e para a Junta soldada X80-4 em solução 1.

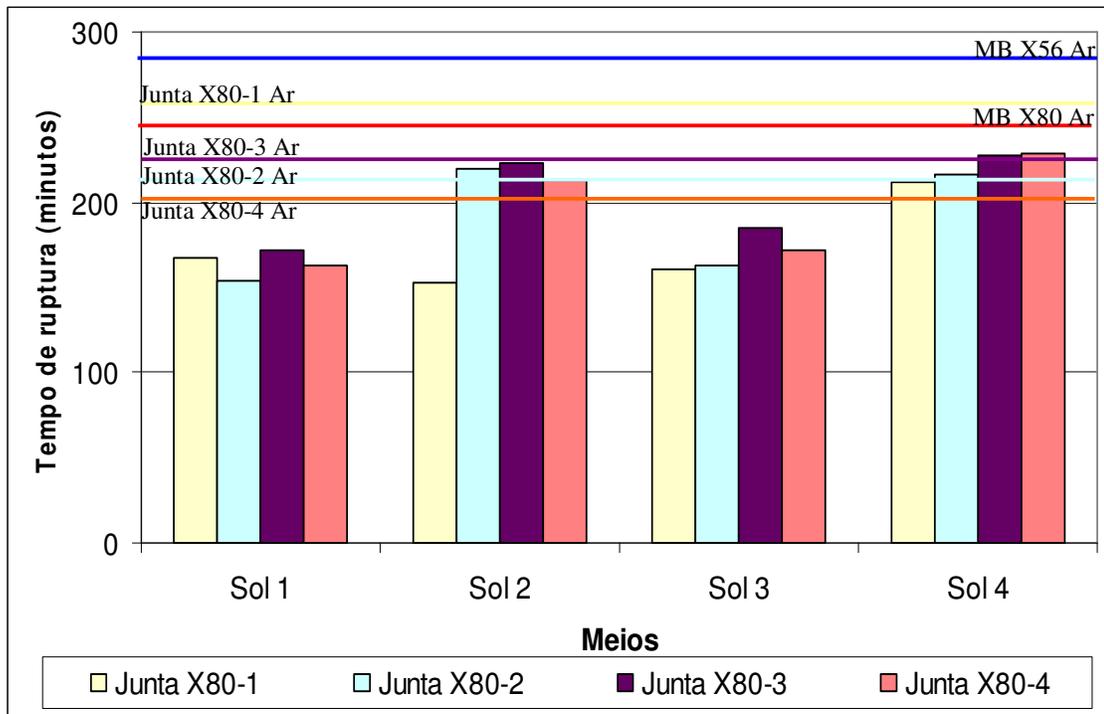


Figura 194. Gráfico comparativo dos tempos de ruptura para as diferentes juntas em diferentes meios nos Ensaioes BTB.

Na figura 194, se pode observar para solução 2 e 4 ($\text{pH} = 4,4$ e 10^{-3} mol de tiosulfato, $\text{pH} = 4,4$ e 10^{-4} mol de tiosulfato, respectivamente), a fratura ocorre em tempos de ruptura similares (médias = 202 e 220 minutos respectivamente), ou um pouco menores dos valores obtidos ao ar (média = 227 minutos). Exceto a junta X80-1 a qual se encontra sempre abaixo da média. Estes resultados indicam uma menor agressividade dos meios, e um efeito do ambiente quase nulo, uma vez que a perda de ductilidade é quase imperceptível. Já para as soluções 1 e 3 ($\text{pH} = 3,4$ e 10^{-3} mol de tiosulfato e $\text{pH} = 3,4$ e 10^{-4} mol de tiosulfato, respectivamente), os valores de tempo de ruptura são significativamente mais baixos (médias = 164 e 170 minutos respectivamente), indicando maior agressividade dos meios, e, portanto uma maior susceptibilidade à CST e fragilização pelo hidrogênio.

A susceptibilidade a fragilização e a corrosão sob tensão dos materiais é determinada pela razão entre a redução de área no meio agressivo e a redução de área ao ar. Quando essa razão é menor que 1 o material é susceptível e quando

essa razão é igual a 1, não há susceptibilidade ^[10]. Na figura 195, se faz uma comparação dos resultados obtidos para a razão de redução de área das juntas soldadas ensaiadas nos diferentes meios.

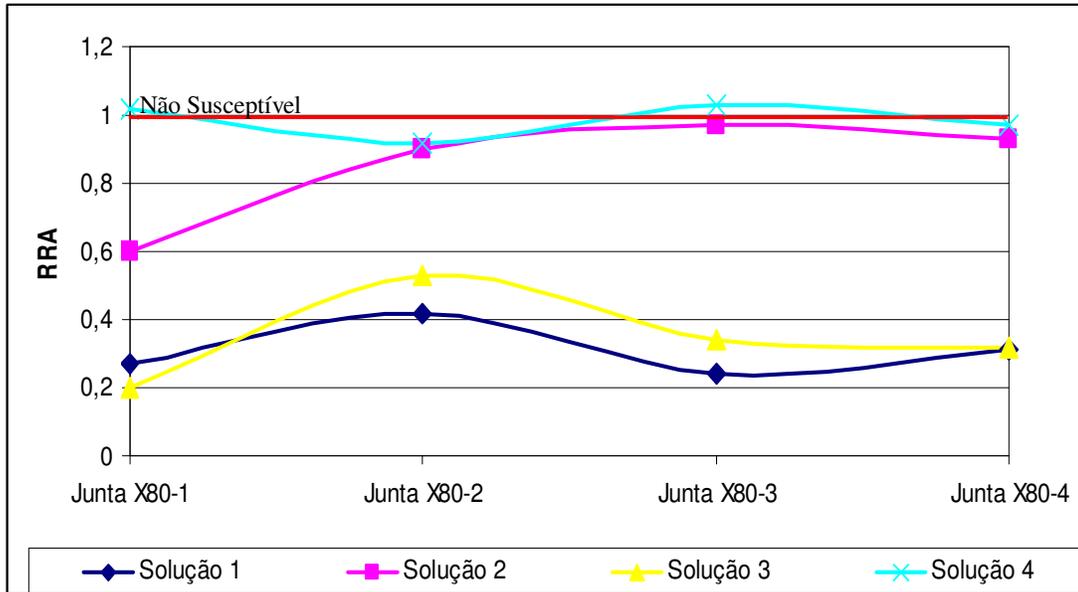


Figura 195. Comparação dos resultados da razão de redução de áreas para as juntas soldadas em cada solução de teste.

Para os meios de ensaio 1 e 3 (pH mais ácido), uma significativa redução da ductilidade é evidenciada na figura 97. Este comportamento pode ser atribuído a ação conjunta de dissolução do material e fragilização pelo hidrogênio, uma vez que estas soluções favorecem a produção de H_2S a partir de $Na_2S_2O_3$ ^[8, 95]. De acordo com Hutchens ^[50] a taxa de produção de hidrogênio é dependente da acidez (pH) do sistema, onde altas concentrações de espécies como CO_2 e o H_2S promovem a redução do pH, aumentando a acidez e assim o risco de trincamento. Estes resultados estão em acordo com o fato de que para as soluções 2 e 4 que possuem pH 4,4, o valor médio de RRA para as juntas soldadas é mais próximo de 1, indicando menor susceptibilidade à CST e fragilização pelo hidrogênio ^[10].

Pode-se, portanto afirmar que o meio com menor agressividade é a solução 4, na qual a junta X80-1 e X80-3 não apresentam susceptibilidade a fragilização por hidrogênio e CST, e as juntas X80-2 e X80-4 estão num valor próximo a 1, indicando pouca susceptibilidade nesta solução. O meio com maior agressividade

seria a solução 1, para a qual foram obtidos resultados de RRA mais próximos a zero para todas as juntas. Estes resultados são coerentes com a fundamentação teórica, pois para soluções com pH mais baixos e concentrações de tiosulfato maiores (indicando maiores quantidades de H₂S gerado no sistema), se esperaria maior agressividade corrosiva e portanto uma menor resistência à corrosão.

Singh Raman ^[106] estudou CST em aços de baixo carbono tanto em ambientes corrosivos como inertes, e encontrou independente do ambiente, tempos de fratura e reduções de área similares, sugerindo que o ambiente joga um papel insignificante algumas vezes na CST, e que os corpos de prova fraturaram por efeito da solicitação mecânica. Raman explica que estes resultados se obtiveram devido a CST ocorrendo dentro de uma estreita faixa de interação sinérgica de tensão, meio corrosivo e material. Os resultados obtidos na presente pesquisa indicam o oposto, por exemplo, se comprovou a influência do pH e da quantidade de H₂S gerado no sistema, e a perda de ductilidade dos testes em solução 1 e 3 quando comparados com os testes ao ar. Embora para as soluções 2 e 4, o efeito do meio na resistência à CST e fragilização por hidrogênio é quase nulo.

Na relação entre microestrutura e susceptibilidade à corrosão sob tensão é importante avaliar a influência dos parâmetros de soldagem sobre o metal de base, uma vez que estes parâmetros definem a microestrutura final e esta por sua vez define as propriedades mecânicas, como por exemplo, a dureza na zona termicamente afetada (ZTA) ^[64].

Os avanços nos processos de fabricação permitiram a produção de aços de alta resistência com baixo carbono equivalente e grãos finos. No entanto, o ciclo térmico produzido durante a soldagem associado à velocidade de resfriamento podem provocar a formação de zonas frágeis localizadas (ZFL) na ZTA em função de transformações microestruturais nestas regiões, mais especificamente na região intercrítica de grãos grosseiros ^[21]. No metal de solda, a microestrutura geralmente consiste de ferrita acicular com ferrita de contorno de grão em várias proporções e ferrita alinhada com constituintes martensita-austenita-carbonetos (M-A-C). Porém, a presença de elementos de liga aumenta a temperabilidade

modificando estas microestruturas por meio da precipitação de carbonitretos acarretando aumento da resistência e redução da tenacidade do metal de solda ^[20].

Neste caso, o efeito macroestrutural é muito mais complexo para se poder determinar a sua influência nos resultados dos testes, uma vez que as fraturas se apresentaram em diferentes localidades dos corpos de prova, como observado na tabela 32. O aço X-80 apresenta uma matriz ferrítica com microconstituente Austenita-Martensita, o tamanho de grão ferrítico da ordem de 10 μ m, enquanto que o aço X56 apresenta uma microestrutura composta por uma matriz ferrítica com perlita. O tamanho de grão ferrítico apresenta um valor médio de 15 μ m.

A microestrutura do metal de solda para os passes de acabamento e enchimento coincide com a encontrada por Sage ^[14] no seu trabalho com aços ARBL, é basicamente ferrita acicular e ferrita de contorno de grão com presença de Microconstituente AM. A morfologia do constituinte AM variou, apresentando-se massiva e parcialmente decomposta nos passes de enchimento, e alongada nos passes de acabamento. A ZTA relativa ao X80, independente da região, geralmente apresenta estrutura bainítica inferior com dissolução do microconstituente AM. A RGG apresenta tamanho de grão da ordem de 10 μ m, apresentando em alguns casos precipitação no contorno de grão.

Segundo a literatura ^[1,5,41,46,47,81,97] estruturas heterogêneas, bandeadas ou ferrita-perlita são mais susceptíveis a fragilização pelo hidrogênio e a CST. Microestruturas ferríticas-bainíticas como as do aço X80 estudado são consideradas menos susceptíveis. Observa-se que, os aços aqui estudados não são aços fabricados com o objetivo de atender o serviço ácido. No entanto, pode ser observado que a junta dissimilar (X80-2) apresenta maior redução de área nas soluções 1 e 3 (31,8 e 40,3%, respectivamente), consideradas as mais agressivas, quando comparada as outras juntas soldadas (médias = 19 e 20%, respectivamente). Este comportamento não se repete para as soluções 2 e 4 (consideradas menos agressivas). Considerando a maior heterogeneidade desta junta, constituída de X80 (aço ferrítico-bainítico) e X56 (aço ferrítico-perlítico), com relação as outras juntas, não fica claro em termos microestruturais, porque se apresenta maior resistência, já que a estrutura ferrítica-perlítica deveria ser de

acordo com a literatura, a mais susceptível. Por outro lado, o aumento da resistência também é considerado um fator de susceptibilidade à CST e fragilização por hidrogênio ^[1,3,54], e poderia contrabalançar o efeito microestrutural. Este fato poderia explicar os resultados aqui obtidos, que indicam que embora todas as juntas soldadas foram a priori consideradas susceptíveis, a junta com maior heterogeneidade microestrutural (junta X80-2), apresentou comportamento melhor em ensaios agressivos, para as condições estudadas nesta pesquisa.

Analisando os locais de fratura na tabela 32, pode-se ver que a região onde se apresentou comumente a fratura foi o metal base X80 (85% do total de cp ensaiados em solução), para as juntas similares e no X56 para a junta X80-2 dissimilar. Quando a fratura ocorreu no metal de solda (15%), na linha de fusão (12%) ou na zona afetada termicamente (6%), na maior parte dos casos se confirmou a presença de defeitos na região de fratura (porosidade, falta de fusão e inclusões de escória), que serviram como elementos concentradores de tensão ou armadilhas para o acúmulo de hidrogênio. Sendo assim, os resultados obtidos nos testes BTM indicariam que a microestrutura mais susceptível a fragilização pelo hidrogênio e CST é a apresentada no metal de base, ou seja, ferrita-perlita para X56 e ferrita com microconstituente AM para o X80, e a microestrutura menos susceptível seria a do metal de solda, ou seja, ferrita acicular e ferrita de contorno de grão com presença de microconstituente AM.

Tabela 32. Mapeamento da região de fratura, trincas secundárias e trincas internas nos ensaios BTB.

| Solução | Junta | Região de Fratura | | | | Trincas Secundárias | | | | Trincas internas | | | |
|---|-------|-------------------|----|----|-----|---------------------|----|----|-----|------------------|----|----|-----|
| | | MB | MS | LF | ZTA | MB | MS | LF | ZTA | MB | MS | LF | ZTA |
| Ar | X80-1 | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-2 | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-3 | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-4 | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 1 pH=3,4 10 ⁻³ mol Tiosulfato | X80-1 | - | x | - | - | - | x | x | x | - | x | - | - |
| | | x | - | - | x | x | - | x | x | - | - | - | - |
| | X80-2 | x | - | - | - | x | x | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | x | x | - | - | - | - | - |
| | X80-3 | x | - | x | - | x | x | - | x | x | - | - | - |
| | | x | - | x | - | x | - | x | x | - | - | - | - |
| | X80-4 | x | - | x | x | x | - | - | x | - | - | - | x |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 pH=4,4 10 ⁻³ mol Tiosulfato | X80-1 | - | x | - | - | - | x | - | - | - | x | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-2 | x | - | - | - | x | x | - | - | x | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | x | - | - | - | - | - | - |
| | X80-3 | x | - | - | - | x | x | x | x | x | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-4 | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 pH=3,4 10 ⁻⁴ mol Tiosulfato | X80-1 | - | x | x | - | - | x | x | - | - | x | - | - |
| | | - | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-2 | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-3 | x | - | - | - | x | - | - | - | x | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | x | - | - | - |
| | X80-4 | x | - | - | - | x | - | - | - | x | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 pH = 4,4 10 ⁻⁴ mol Tiosulfato | X80-1 | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | |
| | | - | x | - | - | - | x | - | - | - | x | - | - |
| | X80-2 | x | - | - | - | x | x | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | x | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-3 | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | X80-4 | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | x | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Lu ^[46] estudou aços de alta resistência X52 a X100 em ensaios BTB, e encontrou que os aços que possuíam microestrutura ferrita-bainita apresentam maior resistência à CST que aqueles que possuíam microestrutura de ferrita-perlita.

Mign ^[5], trabalhou com aços microligados de baixo carbono, e comparou os resultados obtidos com aços de microestrutura de ferrita acicular e ferrita ultrafina com aços ferrítico-perlíticos, e encontra que a ferrita acicular e a ferrita ultrafina não são susceptíveis a fragilização pelo hidrogênio e CST, enquanto que a ferrita-perlita é susceptível. Estes resultados coincidem com os resultados aqui apresentados.

A avaliação da superfície de fratura por microscopia ótica e eletrônica de varredura não evidenciou a presença de trincas secundárias na seção longitudinal para os corpos de prova ensaiados ao ar, sendo a superfície de fratura dúctil.

Para os ensaios em solução, foi observada a presença de trincas secundárias, tanto no metal de base (69% dos corpos de prova ensaiados em solução), na ZTA (6%), na linha de fusão (12%), como no metal de solda (39%), trincas internas também foram observadas em proporções menores (18% no MB, 12% no MS, e 3% na ZTA), indicando o efeito da fragilização pelo hidrogênio causada no material.

Para a maior parte das juntas soldadas, se observou morfologia de fratura mista apresentando tanto fratura frágil por clivagem como fratura dúctil por “dimples”. Sendo estes resultados típicos para todas as amostras ensaiadas e coincidentes com os resultados obtidos por Batista ^[22], Lu ^[46], Rocha ^[57], Martins ^[64] e Bueno ^[98, 99, 108].

Nos ensaios ao ar, foram observadas trincas na superfície transversal, as quais foram associadas delaminações do metal. Nos ensaios em solução além de apresentar trincas por delaminação, também foi observado trincamento interno transversal em forma de degraus, o qual possui uma morfologia diferente as trincas observadas nas superfícies delaminadas, esta morfologia de trincamento interno em forma de degraus é chamadas de Trincas Chevron ^[101] e ocorreram possivelmente pelo efeito de retenção do hidrogênio gerado pela solução de tiosulfato no metal.

O início da trinca se dá em pontos de ataque localizado (pites) ou em regiões que apresentam defeitos, e a propagação se dá pelo interior do grão, ocorrendo preferencialmente de modo transgranular. As trincas aqui obtidas mostram similaridade com a figura apresentada por Parkins^[41] exibida na figura 22.

7.5. ENSAIOS NACE

O ensaio NACE permite avaliar a resistência do material a corrosão sob tensão conforme o critério de fratura ou não-fratura e de formação de trincas secundárias mediante a aplicação de uma tensão constante. Sob esse conceito, as juntas soldadas, elaboradas pelos diferentes processos, não foram aprovadas uma vez que fraturaram antes do tempo especificado pela norma (720 horas de ensaio), e aquelas que não fraturaram apresentaram trincas na superfície longitudinal.

Na tabela 33 pode-se observar que nenhuma das juntas seria aprovada, posto que os poucos ensaios nos quais os dois corpos de prova testados, conseguiram resistir às 720 horas requeridas pela norma, ao menos um deles apresentou trincamento longitudinal, a exceção da junta X80-4 ensaiada em solução com pH=4,4, razão de vazão de H₂S rápida equivalente a pressão parcial P_{H₂S} ≈ 0,688, e 85%LE de tensão aplicada, destacado na tabela na cor cinza, que resistiu as 720 horas de teste sem apresentar trincamento secundário.

A porcentagem de falha aproximadamente (80%) foi similar tanto para o pH 3,4 quanto para o pH 4,4, não indicando uma tendência específica. Observa-se também que aproximadamente o 20% dos corpos de prova resistiram ao tempo de 720 horas de ensaio, e quando apresentavam trincas, estas envolviam tanto MB como MS. Do 20% dos corpos de prova que resistiram as 720 horas de ensaios, 45% corresponde a junta X80-2, conferindo o melhor comportamento nos ensaios NACE também. Aproximadamente 10% do total de todos os corpos de prova das diferentes juntas ensaiadas nas diferentes condições, resistiram às 720 horas de ensaio, sendo que para o pH 3,4 comparativamente ao pH 4,4 se obteve uma melhor resposta, correspondendo ao 24% do total de juntas ensaiadas que resistiram as 720 horas. No entanto, não foi possível observar uma tendência clara da resistência à corrosão sob tensão dependente do ambiente.

Tabela 33. Mapeamento da região de ocorrência e a presença de trincas secundárias obtidas nos ensaios NACE para as diferentes juntas nos diferentes ambientes.

| Condições de ensaio | Junta | Tempo de Ensaio (H) | Região de Fratura | | | | Trincas Secundárias | | | | |
|--|--|---------------------|-------------------|-----|----|-----|---------------------|----|----|-----|---|
| | | | M B | M S | LF | ZTA | M B | MS | LF | ZTA | |
| pH=3.4 P _{H2S} =0.688 85%LE | X80-1 | 23,3 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | | 28 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | X80-2 | 67,4 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | | 720 | - | - | - | - | x | x | - | - | |
| | X80-3 | 42 | - | x | - | - | x | x | - | - | |
| | | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | X80-4 | 37,5 | - | - | x | - | - | x | x | x | |
| | | 17,7 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| pH=3.4 P _{H2S} =0.688 100%LE | X80-2 | 9.1 | x | - | - | - | - | x | x | x | |
| | | 12 | x | - | - | x | x | - | x | x | |
| | X80-3 | 24,8 | - | - | - | x | x | - | x | x | |
| | | 6,5 | - | - | x | - | x | x | x | - | |
| | X80-4 | 8,1 | - | - | x | - | x | x | - | x | |
| | | 28,3 | - | - | x | - | x | x | - | x | |
| | pH=3.4 P _{H2S} =0,688 90%LE | X80-2 | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | 175 | x | - | - | - | x | - | - | - |
| X80-3 | | 7,8 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | | 30,8 | - | - | x | - | x | x | x | x | |
| X80-4 | | 105,3 | - | x | - | - | - | x | x | x | |
| | | 19,2 | - | x | - | - | - | x | - | x | |
| pH=3.4 P _{H2S} ≅0.576 85%LE | X80-1 | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 27,7 | - | - | x | - | x | - | x | x | |
| | X80-2 | 720 | - | - | - | - | x | x | - | - | |
| | | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | X80-3 | 17 | - | - | x | - | x | - | x | x | |
| | | 92,2 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| X80-4 | 13,6 | - | - | x | - | - | x | x | - | | |
| | 162 | - | x | - | - | - | x | - | - | | |
| pH=4.4 P _{H2S} ≅0.688 100%LE | X80-1 | 12,3 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | | 3,1 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | X80-2 | 19,6 | x | - | - | - | x | - | - | - | |
| | | 13,6 | - | - | x | - | x | x | x | x | |
| | X80-3 | 66,3 | - | - | x | - | x | x | - | x | |
| | | 40,8 | - | - | x | - | x | x | - | x | |
| X80-4 | 9,8 | - | x | - | - | - | x | - | - | | |
| | 93,4 | - | x | - | - | - | x | - | - | | |
| pH=4.4 P _{H2S} ≅0.688 85%LE | X80-2 | 115,5 | x | - | - | - | x | - | - | - | |
| | | 57 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | X80-3 | 157,9 | - | - | x | - | x | x | - | x | |
| | | 11 | - | - | x | - | x | x | - | x | |
| | X80-4 | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| pH=4.4 P _{H2S} =0.576 90-100%LE | X80-1 | 18,8 | - | x | - | - | x | - | - | - | |
| | | 5,4 | - | - | x | - | x | - | x | x | |
| | X80-2 | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 7,1 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| pH=4.4 P _{H2S} ≅0.688 90%LE | X80-3 | 12,9 | - | x | - | - | - | x | - | - | |
| | | 720 | - | - | - | - | - | - | - | - | |

O teor de H_2S , do ponto de vista estatístico, observa uma dependência e um melhor comportamento para os testes com razão de vazão lenta, uma vez que para as juntas ensaiadas com razão de vazão lenta ($P_{H_2S} = 0,576$ bares) 36% resistiram, quando comparado com as juntas ensaiadas com razão de vazão rápida ($P_{H_2S} = 0,688$ bares), onde se obteve uma porcentagem de 19% do total das juntas testadas que resistiram as 720 horas de ensaio.

No caso da tensão aplicada, se obteve uma porcentagem de 27% do total de juntas ensaiadas que resistiram o tempo de 720, quando foi aplicada uma tensão de 85%LE, a porcentagem para o 90%LE foi 36% e nenhuma das juntas testadas a 100%LE resistiu o tempo de ensaio especificado pela norma. Sendo que os resultados obtidos para a tensão aplicada de 85%LE indiquem uma melhor resposta comparativamente aos de 100%LE, não é possível afirmar com certeza uma tendência, uma vez que se obteve uma melhor resposta para 90% LE aplicada. Este fato estaria em acordo com por Singh Raman ^[106], que sugere que um incremento na corrosividade do meio ou no nível de tensão, não necessariamente significa um incremento na susceptibilidade à CST, uma vez que CST ocorre dentro de uma estreita faixa de interação sinérgica de tensão e corrosão.

Quase todas as fraturas (70%), ocorreram no metal de solda ou próximas à linha de fusão. Alguns autores ^[2,48,81] associam a ZTA como a região frágil de uma junta soldada em função da existência da zona de grãos grosseiros. No presente estudo a fratura ocorreu na região próxima a LF se estendendo para a ZTA e em outros casos na interface ZTA/Metal base.

A iniciação e propagação de trincas foi predominantemente transgranular, de forma similar a aquela encontrada nos ensaios BTB. As superfícies de fratura dos ensaios apresentaram um mecanismo de fratura mista, trincas secundárias no comprimento útil do corpo de prova e internas na superfície transversal. Este tipo de trincamento é normalmente associado à recombinação de átomos de hidrogênio, previamente em solução sólida, para formar moléculas de hidrogênio nas interfaces microestruturais ^[95]. Em geral, o processo de CST é composto de por duas etapas: iniciação da trinca e a sua propagação, e o trincamento de aços

ARBL em ambientes com H_2S é dependente da susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, onde a evidência da penetração de H é obtida da presença de trincamento secundário e modo de fratura de quase - clivagem ^[23].

Embora os ensaios realizados tivessem variação do valor de tensão aplicada, diferentes pH e concentração de H_2S , nos ensaios NACE, a maior incidência de fratura ocorreu no metal de solda. Para os ensaios BTM esta tendência não ocorreu, havendo uma maior incidência de fratura no metal de base. Uma possível explicação é o fato que estes ensaios apresentam diferentes mecanismos, onde no caso dos ensaios NACE o fator determinante é o acúmulo de H no aço, enquanto no ensaio BTM o efeito predominante é à redução de tenacidade do material pelo efeito do hidrogênio, associada à deformação plástica imposta ^[95].

O conceito de usar o pH e a pressão parcial de H_2S do sistema, para definir os domínios de serviço ácido e severidade do meio ao qual o material vai ser exposto é uma abordagem plenamente estabelecida. Como pH e concentração de H_2S foram as duas variáveis comuns nos ensaios NACE e nos ensaios BTM, serão comparados alguns dos meios utilizados tanto nos ensaios NACE como nos BTM, para determinar a diferença na agressividade das diferentes soluções.

Utilizando os resultados obtidos na determinação de H_2S nos ensaios NACE e BTM, e por meio de cálculos baseados na lei de Henry e nas constantes de solução do H_2S em água, se determinaram os valores de pressão parcial do H_2S . Estes valores permitem localizar as diferentes soluções ensaiadas dentro do Diagrama de Domínio (figura 196).

É possível ver neste diagrama de domínio a diferença da agressividade dos meios dos ensaios NACE quando comparado com os BTM, segundo o qual as condições de pH e pressão parcial para os ensaios NACE correspondem a um ambiente para serviço ácido com uma agressividade bem maior quando comparados com as condições dos ensaios BTM. Observa-se também que as condições dos ensaios BTM os localizam na zona limite entre serviço não ácido e serviço ácido, com uma agressividade menor. Além disso, esta diferença na agressividade dos meios, nos ensaios BTM para a solução de pH = 3,4 Rápida (a

mais agressiva dos ensaios BTM, com pressão parcial de $H_2S = 0,00568$ bares, bem menor quando comparada com as dos ensaios NACE = 0,688 bares), os metais de base obtiveram uma razão de redução de áreas de 0,41 para o API X80 e 0,48 para o X56, indicando que eram susceptíveis a CST e fragilização pelo hidrogênio, enquanto que nos ensaios NACE tanto o MB X80 como o MB X56, foram aprovados para trabalhar nestas condições.

Alguns pesquisadores^[4,63,105] afirmam, que menores concentrações de H_2S são mais prejudiciais que altas concentrações, quando comparadas a danos corrosivos provocados no mesmo material, já que camadas formadas por altas concentrações de H_2S podem ser mais protetoras que as camadas formadas por baixas concentrações. Os resultados aqui obtidos, indicam estar em acordo com esta teoria, embora não seja possível comparar os dois tipos de ensaio de uma forma adequada.

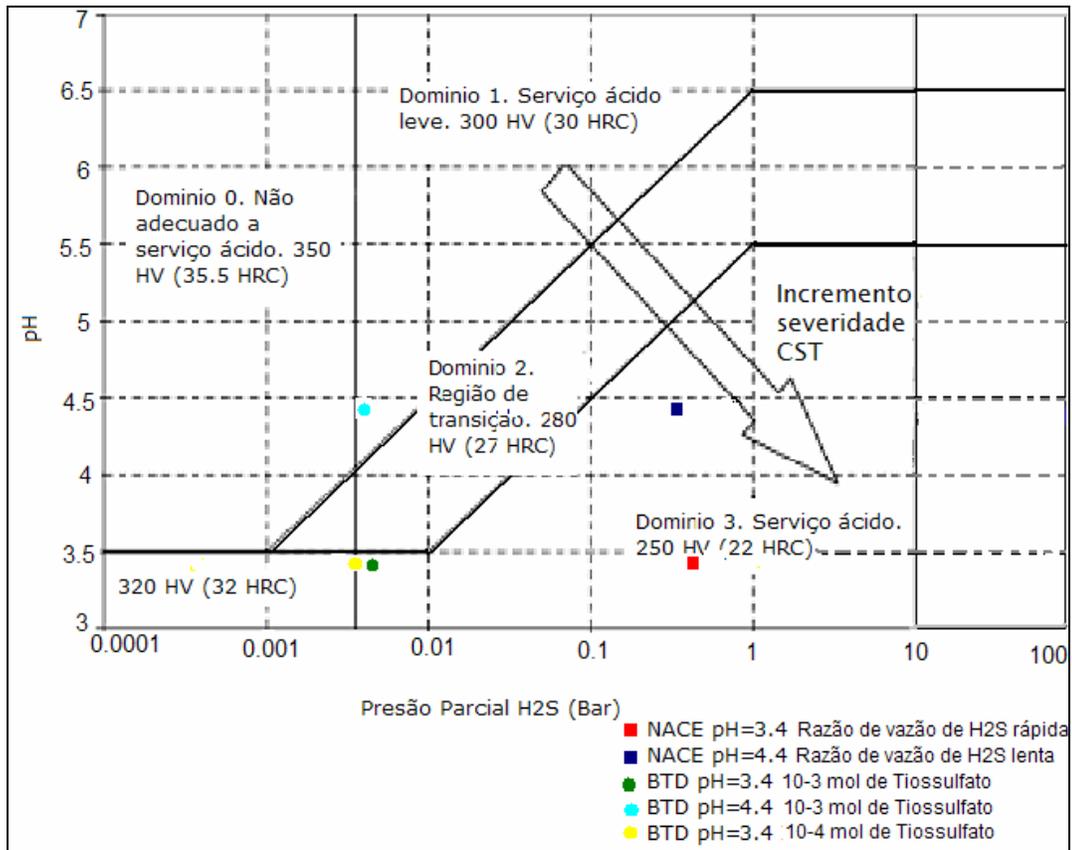


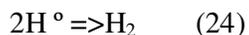
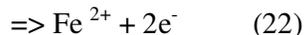
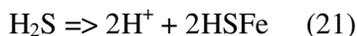
Figura 196. Diagrama de Domínio pH VS P_{H_2S} determinando a agressividade dos meios utilizados nos diferentes testes BTM e NACE.

Segundo Kermani et al. ^[107], o aço API X80 estaria classificado para trabalhar com sucesso no Domínio 1, e inadequado para trabalhar no Domínio 2 e 3. No entanto os resultados NACE obtidos neste trabalho indicam que o metal base X80 seria utilizado com sucesso no Domínio 3, conforme as condições ambientais expostas no Diagrama, e a evidência experimental de haver resistido às 720 horas de ensaio exigidas pela norma (tabela 27), sem apresentar trincas secundárias (figura 99).

7.6. ANÁLISE DE CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA.

A presença de H₂S em meio aquoso promove a corrosão de aços carbono através de duas maneiras ^[4]:

1. Pela redução do pH da água, criando condições à evolução de hidrogênio, através da reação ^[4]:



Em baixos pHs a camada de sulfeto de ferro formada sofre dissolução, expondo o material novamente ao ataque. As taxas de corrosão encontradas para este processo são altas (aproximadamente 20 mpy (50,8 mm/ano)).

2. Pela formação de camada de sulfeto de ferro estável em pHs mais elevados. Neste caso pode ocorrer corrosão galvânica, visto que o FeS é catódico em relação ao ferro. Normalmente as taxas de corrosão são desprezíveis e o aço carbono apresenta excelente desempenho nessa condição, a menos da ocorrência de fissuras no filme que predispõem o material a ataque localizado de elevada intensidade ^[4].

A estrutura do filme de sulfeto formado pode ser avaliada a partir de um diagrama de Pourbaix. Neste caso de acordo com a figura 197.

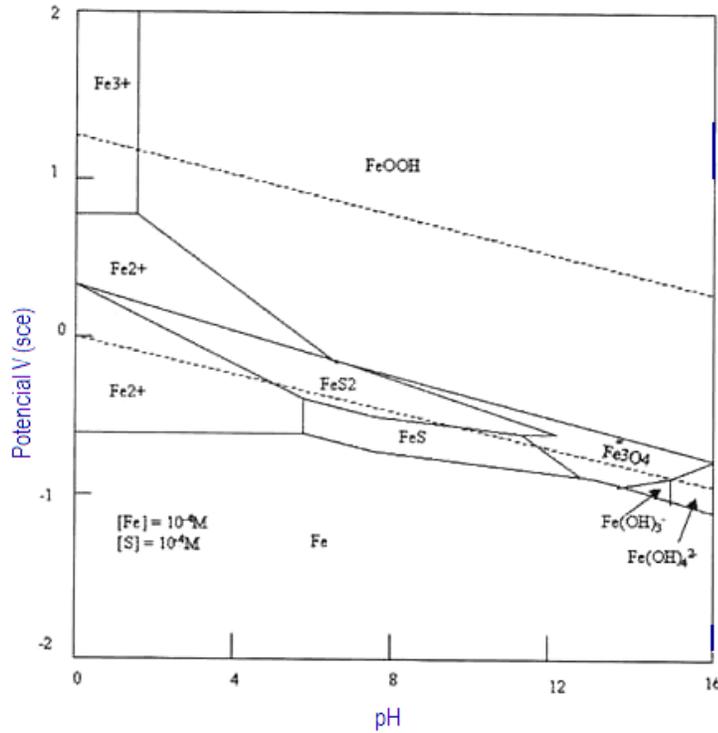


Figura 197. Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-S-H₂O a 25^o C [4].

Análise visual das camadas formadas nas juntas estudadas nas diferentes condições de ensaio, indicaram a formação de filmes de cor preto com aparência poroso e não uniforme. Mansour [4] encontrou resultados similares ao estudar aços API X80 e X100 em ambientes com H₂S.

Segundo a figura 197, a natureza da camada depende principalmente do pH do meio e do potencial. Sendo assim, os sistemas aqui estudados se encontrariam, no início dos ensaios com pH na faixa entre 3,4 a 4,6, e potenciais na faixa entre -0,700 e -0,750 V, na região de corrosão do Fe ou zona ativa. As condições finais dos ensaios, apresentaram valores de pH na faixa entre 3,8 a 4,9, (valor aumentado devido ao consumo dos íons de hidrogênio para formar hidrogênio molecular, como parte da reação catódica de evolução de H), e potenciais mais positivos na faixa entre -0,550 e -0,600 V, indicando a possível formação de FeS e FeS₂. Nos espectros obtidos por DRX (Figura 176 a 181) para a maioria das amostras se detectou a presença de Halite (NaCl) e Mackinawita (FeS), em algumas amostras foi detectada a presença de óxidos Magnetita (Fe₂O₄) e só em uma amostra foi detectado traços de outros compostos como Sulfeto de Sódio

(Na_2S). Os resultados obtidos estariam de acordo com o diagrama e com aqueles obtidos por Mansour ^[4].

A espessura e morfologia das camadas formadas nos diferentes meios ensaiados, foi muito variável, para ensaios nas mesmas condições se obtiveram algumas vezes camadas completamente diferentes, por exemplo, na figura 198, se apresenta uma macro das camadas obtidas para os corpos de prova do ensaio NACE, junta X80-2 em ambiente com $\text{pH}=3,4$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,5763$ bares a 85%LE, e os corpos de prova do MB X80 em ambiente com $\text{pH}=3,4$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,688$ bares a 90%LE. Pode-se observar que em um corpo de prova a camada apresenta a formação de cristais de sulfeto, enquanto que no outro corpo de prova esta camada de cristais não está presente.

Ao se comparar as camadas formadas nos diferentes meios, pode-se observar na figura 198, e constatar pelas análises por EDS comparados na figura 196, que não há variação significativa que seja dependente do meio, pois se obteve camadas similares tanto no aspecto morfológico quanto a os elementos que constituem a camada para os diferentes ambientes estudados.



Figura 198. Macros das diferentes morfologias e espessuras obtidas para os Cps submetidos as mesmas condições de ensaio em testes NACE. (direita) Junta X80-2 em ambiente com $\text{pH}=3,4$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,5763$ e 85%LE. (esquerda) MB X80 em ambiente com $\text{pH}=3,4$, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,688$ e 90%LE.

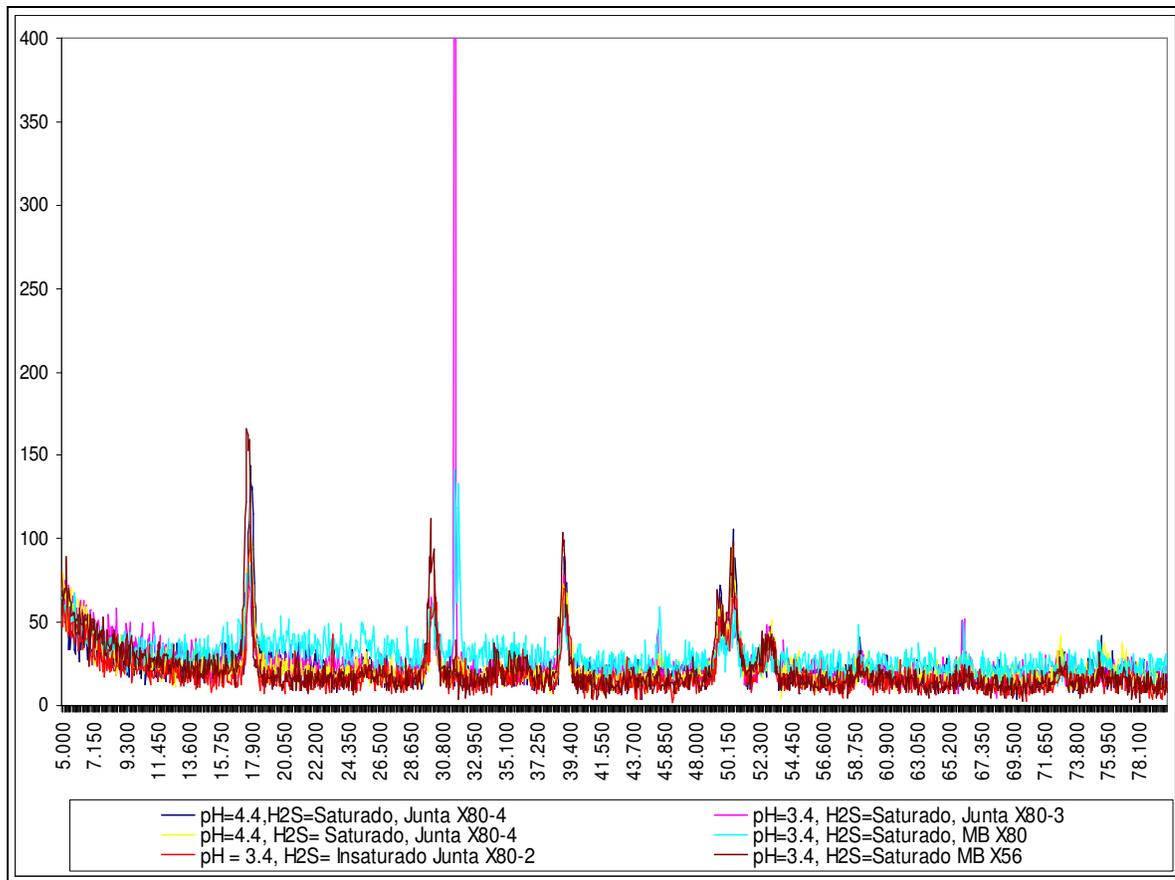


Figura 199. Gráfico comparativo dos espectros DRX obtidos das diferentes camadas de produtos de corrosão analisados.

Analisando os espectros EDS (Figura 172-175) e DRX (figura 176-181) das diferentes amostras das camadas de produtos de corrosão se evidencia que estas camadas estão principalmente constituídas por três compostos: - óxido de ferro (Magnetita), Helite e um Sulfeto de Fe (Makinawita). A camada de sulfeto de ferro está constituída pela presença de cristais colunares relativamente mais compridos na parte externa da camada, e cristais equiaxiais na região mais próxima da interface metal/camada como observado nas figuras 172 a 175.

A figura 200 apresenta a morfologia da camada de produtos de corrosão formada para ensaio NACE do MB X80 em solução com pH 3,4 e razão de vazão lenta. Pode-se observar o caráter poroso e não uniforme da camada, além disso, se pode observar zonas onde a camada se encontra dissolvida ou quebrada, estas

regiões se convertem em locais de ataque preferencial contribuindo com a formação de pites. Este resultado confere o sugerido no ítem 7.2.

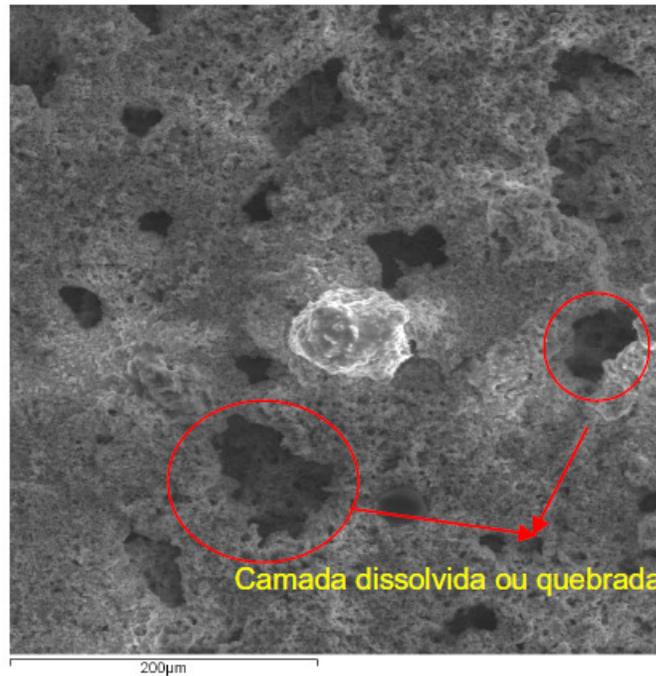
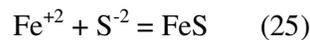
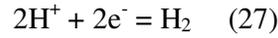


Figura 200. Micrografia da morfologia da camada de produtos de corrosão formada em ensaio NACE para O MB X80.

Ramanarayanan ^[105] sugere em seu trabalho um modelo de corrosão em meios aquosos saturados com H₂S, no qual, um grande número de núcleos de sulfetos de ferro formam-se rapidamente e cobrem a superfície metálica em função da disponibilidade de íons contendo enxofre. Depois da formação da camada de sulfeto de ferro (predominantemente pirrotita), o filme cresce pela predominante migração dos íons de ferro. A reação anódica que ocorre na interface metal/sulfeto libera elétrons que também são transportados para fora através da camada, contribuindo para o crescimento do filme. Na superfície externa da camada de sulfeto, uma nova camada se forma pelas reações do tipo:



Até certo ponto, dissolução da camada também ocorre através da inversão das reações (a) e (b). Além disso, os elétrons que migram para fora através da camada de sulfeto de ferro, participam no processo catódico na superfície externa da camada de sulfeto:



Em termos quantitativos, o processo de corrosão pode ser descrito em termos de dois processos concorrentes de crescimento e dissolução da camada (figura 201). Os resultados e observações do presente trabalho nos ítem 7.2 e 7.6, se ajustam perfeitamente a este modelo, tanto nos processos sequenciais observados como nos produtos obtidos.

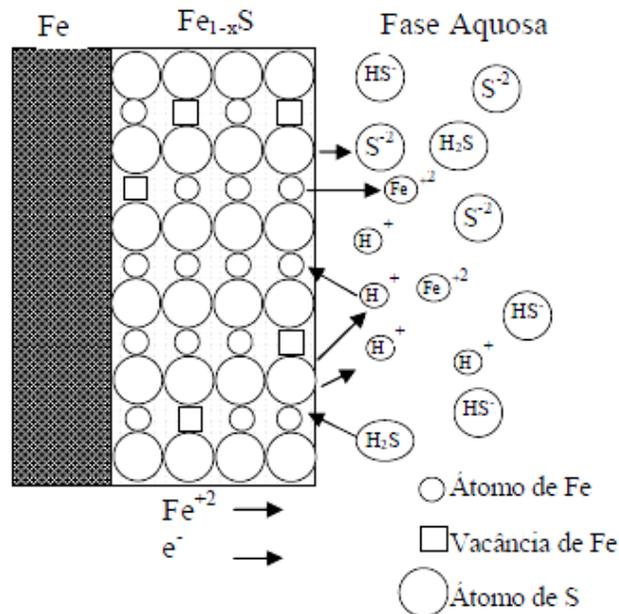


Figura 201. Esquema de modelo de corrosão em meios aquosos contendo H_2S sugerido por Ramanarayanan ^[105].

Segundo Ramanarayanan, para pressões abaixo de 0.1 psia de H_2S uma camada protetora de sulfetos de ferro constituída por pirita (FeS_2), troilita (FeS hexagonal) e makinawita (Fe_{1+x}S) forma-se na superfície do metal (caso dos ensaios BTD nesta pesquisa). No entanto, quando a concentração de H_2S está entre 0.1 e 4 psia, uma camada não protetora, constituída essencialmente das mesmas fases é formada (caso dos ensaios NACE aqui estudados). Segundo esta

teoria, camadas não protetoras de sulfato de ferro se deveriam ter formado para os ensaios NACE, os resultados aqui obtidos, conferem o sugerido por Ramanarayanan, uma vez que se comprovou a formação de camadas porosas e não uniformes para os ensaios NACE nas diferentes condições de teste. Sendo assim, se poderia dizer que a morfologia da camada formada nos ensaios NACE, contribuiu com cinética do processo de fragilização por hidrogênio, facilitando a entrada do H na superfície metálica naquelas zonas onde se apresentava dissolvida ou quebrada. O fato da maior parte dos corpos de prova fraturar no MS ou na LF, também poderia estar influenciado pela formação da camada não protetora, uma vez que estas regiões pelas suas características microestruturais, eram locais de ataque corrosivo preferencial.

Para os ensaios BTM se deveria formar uma camada protetora, fato que observou, pois a camada analisada apresentou morfologia não uniforme (apinhados de produtos de corrosão) e igualmente porosa. Observa-se que a duração do ensaio BTM é muito menor (4 horas) quando comparada com os NACE (720 horas), e as camadas formadas durante o tempo de ensaio BTM apresentavam menor espessura.

7.7. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os ensaios de permeação de hidrogênio têm grande importância em atividades de avaliação e seleção de materiais para uso em ambientes com presença de H₂S. O hidrogênio, dependendo da microestrutura do aço, da existência de tensões, e da presença de defeitos microestruturais, gera defeitos internos que podem ser responsáveis por falhas catastróficas.

O objetivo principal deste ensaio foi comparar a susceptibilidade dos aços e das juntas soldadas à permeação pelo hidrogênio. As curvas obtidas nestes ensaios mostram a evolução do fluxo de permeação com o tempo, como indicado nas figuras 182 a 185.

Parâmetros como permeabilidade, solubilidade e difusividade são fortemente influenciados pela microestrutura do aço ^[53,60,67,81,90] Por exemplo, a

estrutura martensítica apresenta um coeficiente de difusão de hidrogênio pequeno e uma grande solubilidade; enquanto que um aço com estrutura cementita esferoidizada apresenta maior difusividade e menor solubilidade de hidrogênio [60,67].

Analisando os resultados obtidos para os metais de base X56 (ferrita-perlita), X80 (ferrita-AM) e as juntas (ferrita acicular – MA, ferrita de contorno de grão, bainita superior), pode-se ver que não houve tendência definida do hidrogênio permear preferencialmente por alguma destas microestruturas, uma vez que observado na figura 182 a curva obtida para o MB se encontra abaixo da curva da junta X80-1, para as figura 191, 192 os metais de base X56 e X80 se encontram acima das curvas das juntas X80-2 e X80-3 respectivamente, e na figura 193, as curvas do MB e a junta são similares. Embora estes resultados, a maior densidade de corrente de permeação foi obtida para a junta X80-1 ($17\mu\text{A}/\text{cm}^2$) com microestrutura (ferrita acicular, ferrita de contorno de grão e MA), seguida dos metais de base X56 ($14,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$) com microestrutura ferrita-perlita, e o X80 ($9\mu\text{A}/\text{cm}^2$) com microestrutura ferrita-AM. O menor valor de densidade de corrente foi obtido pela junta X80-3 ($6,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e a junta X80-2 ($7,8\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Sendo assim, a junta X80-1 apresentou ser mais susceptível a permeação de hidrogênio do que as outras juntas testadas. Portanto, os materiais menos susceptível a permeação de hidrogênio seriam as juntas X80-3 e X80-2.

Ao comparar estes resultados com os obtidos nos ensaios NACE e BTB, há certa concordância, uma vez que junta que apresentou pior desempenho foi a X80-1, ao igual que o resultado obtido neste ítem. Porém, o melhor desempenho nos ensaios NACE e BTB foi obtido para a junta X80-2, enquanto que nos ensaios de permeação foi uma das menos susceptíveis.

Foi constatado que a permeação por hidrogênio também depende do pH e da quantidade de tiosulfato adicionada no sistema, pois para $\text{pH}=3,4$ e 10^{-3} mol de tiosulfato, se observa aumento da densidade de corrente de permeação com o tempo, até atingir um patamar e se estabilizar, este aumento na densidade de corrente provém da corrente elétrica gerada na reação de oxidação do hidrogênio

emergente no compartimento anódico. Para os sistemas com $\text{pH}=4,4$ e 10^{-4} não se observou aumento na densidade de corrente de permeação de hidrogênio, indicando que não houve permeação, e conseqüentemente o fenômeno de fragilização não ocorrerá. Em estudos realizados por Silva ^[66], conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH, indicando que para valores de pH mais ácidos as densidades de corrosão obtidas eram maiores, fato que coincide com os resultados aqui obtidos.

O fato de não ocorrer permeação para as soluções com $\text{pH}=4,4$ e 10^{-4} mol de tiosulfato, confere a análise e os resultados obtidos para os ensaios BTM neste meio, uma vez que não foi observada perda de ductilidade nos ensaios BTM na solução 4, confirmando ser a solução menos agressiva.

As camadas formadas nas superfícies dos corpos de prova apresentam uma coloração preta e não são contínuas (como observado nas figuras 186 a 188). Segundo Carreño ^[67], soluções ácidas formam sobre a superfície do eletrodo um filme preto devido à formação do óxido, dando como conseqüência na curva de permeação uma queda na corrente de permeação após atingir um máximo. A queda é porque o óxido bloqueia o ingresso do hidrogênio ao metal. Nos resultados obtidos no presente trabalho, se pode observar (figuras 182-185), uma queda na densidade de corrente, ocorrida após estabilização e de atingir um máximo, este comportamento para as curvas obtidas na solução com $\text{pH} 3,4$ e 10^{-3} mol de tiosulfato. Os resultados de Carreño ^[67] coincidiram com o observado no nosso caso, também se constatou, durante a realização dos ensaios, a formação de camadas de cor preta.

A morfologia das camadas obtidas nestes ensaios é similar as observadas nos ensaios de polarização eletroquímica, determinação de H_2S , BTM e NACE, as camadas mostram aparência não uniforme, e EDS com elementos constitutivos similares, indicando formação de óxido e de sulfeto, adotando o modelo de formação sugerido por Ramanarayanan ^[105].