

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo de fragilização pelo hidrogênio no aço API 5L X60 em diferentes taxas de deformação

AUTORES:

Araújo, Bruno Allison; Freitas, Vera Lúcia de Araújo; Travassos, Gabriel Dias; Vilar, Eudésio de Oliveira; Carrasco, Jorge Palma; Silva, Antonio Almeida; Araújo, Carlos José.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Ciências e Tecnologia, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP: 58416-589, Campina Grande-PB.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Estudo de fragilização pelo hidrogênio no aço API 5L X60 em diferentes taxas de deformação

Abstract

In this work it was carried out an experimental study concerning the mechanical behavior of an API 5L X60 steel (ARBL) under uniaxial stress at two strain rates in order to study the hydrogen embrittlement of the material. Test of potentiodynamic polarization were performed to determine the potential and current density of charging for the generation of hydrogen in the metal surface when subjected to an environment of 0.1 N NaOH. From data of diffusivity and solubility of hydrogen in the material, it were carried out the hydrogenations of samples for pre-determined times. The test results showed small differences in the mechanical behavior in the strain rates employed. The analysis of fracture surfaces revealed that the ductile fracture is dominated by coalescence of dimples. It was found that for the lower strain rate the effect of hydrogen is enhanced due to increased mobility of dislocations.

Keywords: API 5L X60, embrittlement hydrogen, diffusivity, solubility, strain rate.

1. Introdução

No meio tecnológico atual existe grande interesse em se entender o papel do hidrogênio quando interage com metais e ligas metálicas e o dano resultante dessa interação. Dos setores industriais afetados pelo hidrogênio o setor petroquímico é um dos mais prejudicados. A difusão do hidrogênio através da rede cristalina é favorecida devido a este elemento químico ser de diâmetro muito pequeno e de fácil mobilidade. Fragilização por hidrogênio é de interesse particular em aços de alta resistência, pois sua resistência à fratura é muito afetada pela concentração de hidrogênio em sítios aprisionadores da microestrutura do aço. Tem sido estabelecido que, quanto maior a resistência mecânica do aço, maior será a sua susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio (Interrante, 1982; Hardie et al., 2006). Adicionalmente, o amplo uso de sistemas de proteção catódica em dutos de alta resistência aumenta a probabilidade de fragilização por hidrogênio (Cwiek, 2005). Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) são amplamente usados para o transporte de óleo e gás. Os trabalhos realizados em anos recentes para desenvolver dutos de maiores resistências (API X60, X80 e X100) para uso em transporte de óleo e gás, também aumentaram a probabilidade de possíveis problemas ligados a fragilização por hidrogênio, pois foi verificado que aumentando o nível de resistência tende a diminuir a resistência do aço à fragilização por hidrogênio (Hardie et al., 2006). Este trabalho tem por objetivo avaliar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio no aço API 5L X60, através de ensaios mecânicos de tração em duas diferentes taxas de deformação, em corpos de prova hidrogenados previamente.

2. Metodologia

O estudo foi realizado utilizando-se um aço API 5L X60 com composição química mostrada na Tabela 1 (Albuquerque, 2004).

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X60.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Mo%	V%	Al%	Nb%	Ti%	Cu%
0,12	0,27	1,48	0,012	0,008	0,032	0,048	0,039	0,041	0,009	0,006

A geometria dos corpos de prova utilizados segue a norma ASTM E8-04, e foram extraídos da parede de um duto na direção de laminação. O hidrogênio atômico foi introduzido nos corpos de prova através de uma polarização catódica utilizando-se uma fonte (Icel-PS7000) em temperatura ambiente com o emprego de uma solução de 0,1M NaOH. Um contra-eletrodo de platina-irídio foi utilizado como ânodo. O potencial necessário para produzir hidrogênio foi obtido a partir de uma polarização potenciodinâmica utilizando uma célula de três eletrodos e um potenciostato multicanal PAR modelo VMP3. O tempo de hidrogenação foi de 23 horas. Após a hidrogenação, os corpos de prova foram imersos numa solução de sulfato de cobre para impedir a desorção do hidrogênio. Os testes de tração, em temperatura ambiente e a baixas taxas de deformação, foram realizados utilizando-se uma máquina de tração INSTRON modelo 5582. Os testes foram realizados a duas diferentes taxas de deformação: Taxa 1= $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ e Taxa 2= $4,8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$. Para avaliar a influência do hidrogênio no modo de fratura, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. Resultados e Discussões

3.1 Testes em taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$

A Figura 1 e Tabela 2 mostram a curva tensão-deformação e respectivos resultados obtidos para o aço API 5L X60 testado em tração a uma taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Pode ser observado que o aço hidrogenado teve um aumento na ductilidade e uma diminuição no limite de escoamento (σ_{LE}) e tensão limite de resistência à tração (σ_{LRT}). Isto indica que o aço nesta condição sofreu um amolecimento. O efeito do hidrogênio sobre o comportamento de deformação do material é um ligeiro aumento na ductilidade, o qual foi de um valor médio de 19,70% para os corpos de prova sem hidrogênio e 20,15% para os corpos de prova hidrogenados por 23 horas. Adicionalmente, é observada uma diminuição no limite de escoamento, de 464,24MPa na condição sem hidrogênio para 421,11MPa nos corpos de prova hidrogenados, o que representa uma variação de 7,99%. A variação no limite de resistência à tração é representada por uma pequena queda de 2,57%. A mudança no limite de resistência à tração é pequena, porém a mudança no limite de escoamento é relevante e evidencia o amolecimento sofrido pelo aço.

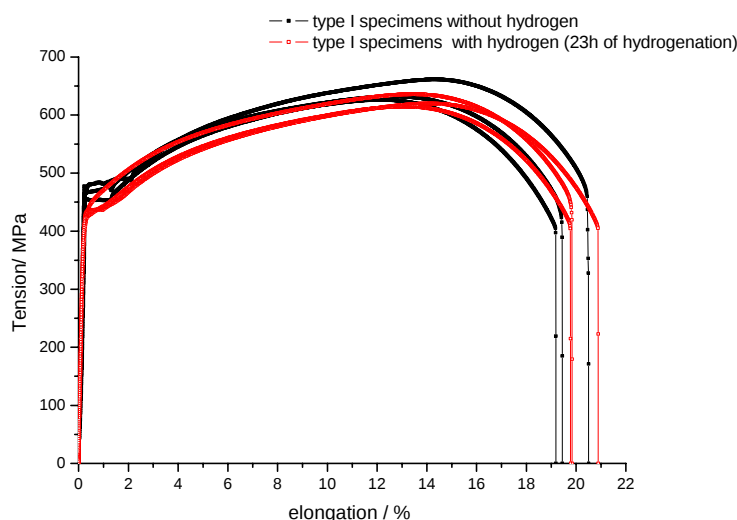


Figura 1: Curva tensão-deformação de engenharia para os corpos de prova testados em tração. Taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

Tabela 2: Valores obtidos das curvas de tensão-deformação de engenharia para os corpos de prova testados em tração. Taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

	Sem hidrogênio	Com hidrogênio
σ_{LE} (MPa)	464.24 ± 14.55	427.11 ± 7.71
σ_{LRT} (MPa)	639.97 ± 18.89	623.50 ± 11.08
ϵ (%)	19.70 ± 0.69	20.15 ± 0.62
R.A. (%)	72.73 ± 0.82	72.66 ± 2.85

Trasatti *et al.* (2005) estudando o aço X80 mostrou que se o aço é deformado sob condições de carregamento catódico o aço apresenta uma alta susceptibilidade a fragilização por hidrogênio, esta por sua vez afetando diretamente a ductilidade do aço. Além disso, quanto menor for a taxa de deformação maior será a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

Hardie *et al.* (2006) estudou os aços X60, X80 e X100. Foi demonstrado que existe uma distinta susceptibilidade a perda de ductilidade após carregamento de hidrogênio e isto tende a aumentar com o nível de resistência do aço dependendo densidade de corrente de carregamento de hidrogênio. Contudo, estudando o aço API 5L X60 sob as mesmas condições de teste empregadas neste estudo, Vianna (2005) encontrou resultados muito semelhantes com os reportados no presente trabalho, isto é, diminuição nos limites de escoamento e de resistência a tração e ligeiro aumento da ductilidade.

3. 2 Testes em taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$

A Figura 2 e Tabela 3 mostra a curva tensão deformação e respectivos resultados para o aço API 5L X60 testado em tração em uma taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$. Foi observado que o aço hidrogenado sofreu uma pequena diminuição na ductilidade, tensões de escoamento e limite de resistência à tração. Os valores do limite de resistência à tração e de escoamento do aço hidrogenado

(621,8 MPa e 462,57 MPa), foram inferiores aos valores do aço sem hidrogênio (653,17 e 481,28) ou seja uma queda de 4,8% no limite de resistência à tração e uma queda de 3,88% no limite de escoamento, respectivamente. A variação no alongamento, que dá um indicativo da ductilidade sofreu uma queda de 2,29%.

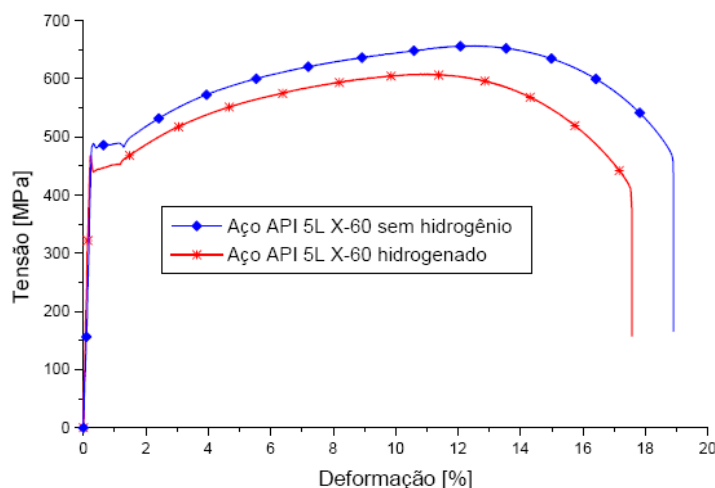


Figura 2: Curva tensão-deformação de engenharia para os corpos de prova testados em tração. Taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$.

Tabela 3: Valores obtidos das curvas de tensão-deformação de engenharia para os corpos de prova testados em tração. Taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$.

	Sem hidrogênio	Com hidrogênio
σ_{LE} (MPa)	$481,28 \pm 14,64$	$462,57 \pm 22,59$
σ_{LRT} (MPa)	$653,17 \pm 1,93$	$621,8 \pm 24,09$
ϵ (%)	$18,77 \pm 0,13$	$18,34 \pm 0,71$
R.A. (%)	$43,83 \pm 2,12$	$44,06 \pm 4,48$

Conforme apresentado, tanto no caso dos testes realizados na taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, quanto nos testes realizados na taxa de deformação de $4,8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ houve uma queda no limite de escoamento do material seguido de uma pequena variação no limite de resistência à tração e uma pequena perda na ductilidade. Vários autores encontraram perda de ductilidade em aços ARBL: Hardie, *et al.* (2006) em X60, X80 and X100, Trasatti *et al.* (2005) em aço X80, Beidokhti *et al.* (2009) em um aço X70, Cwiek (2005) aço X80, Torres-Islas *et al.* (2005) em aço X70, Fang *et al.* (2006) in em aço X70, mas nenhum deles estudou o API 5L X60 sob as condições de teste utilizadas neste trabalho. Eles sempre utilizaram meio ácidos e algumas vezes em altas densidades de corrente de carregamento de hidrogênio. Segundo Ferreira *et al.* (1998) o próprio método de carregamento de hidrogênio já pode introduzir algum tipo de dano sobre a superfície do material e provocar a obtenção de discrepâncias nos resultados obtidos. O efeito do hidrogênio nas discordâncias é provocar um aumento na mobilidade de discordâncias. Em geral, o efeito do hidrogênio sobre tensão de escoamento e mobilidade de discordâncias é mais pronunciado em baixas taxas de deformação e altas pressões (correspondendo a altas concentrações do soluto hidrogênio) (Ferreira *et al.*, 1998).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3.3.1 MEV dos corpos de prova em estudo

A micromorfologia de fratura do aço como-recebido, tipicamente dúctil, é caracterizada pela presença de microvazios (*dimples*) e a micromorfologia de fratura do aço hidrogenado é caracterizada pela presença de *dimples* menores do que os encontrados na morfologia do aço sem hidrogênio, conforme podem ser observadas nas Figuras 3 e 4 para as duas taxas de deformação.

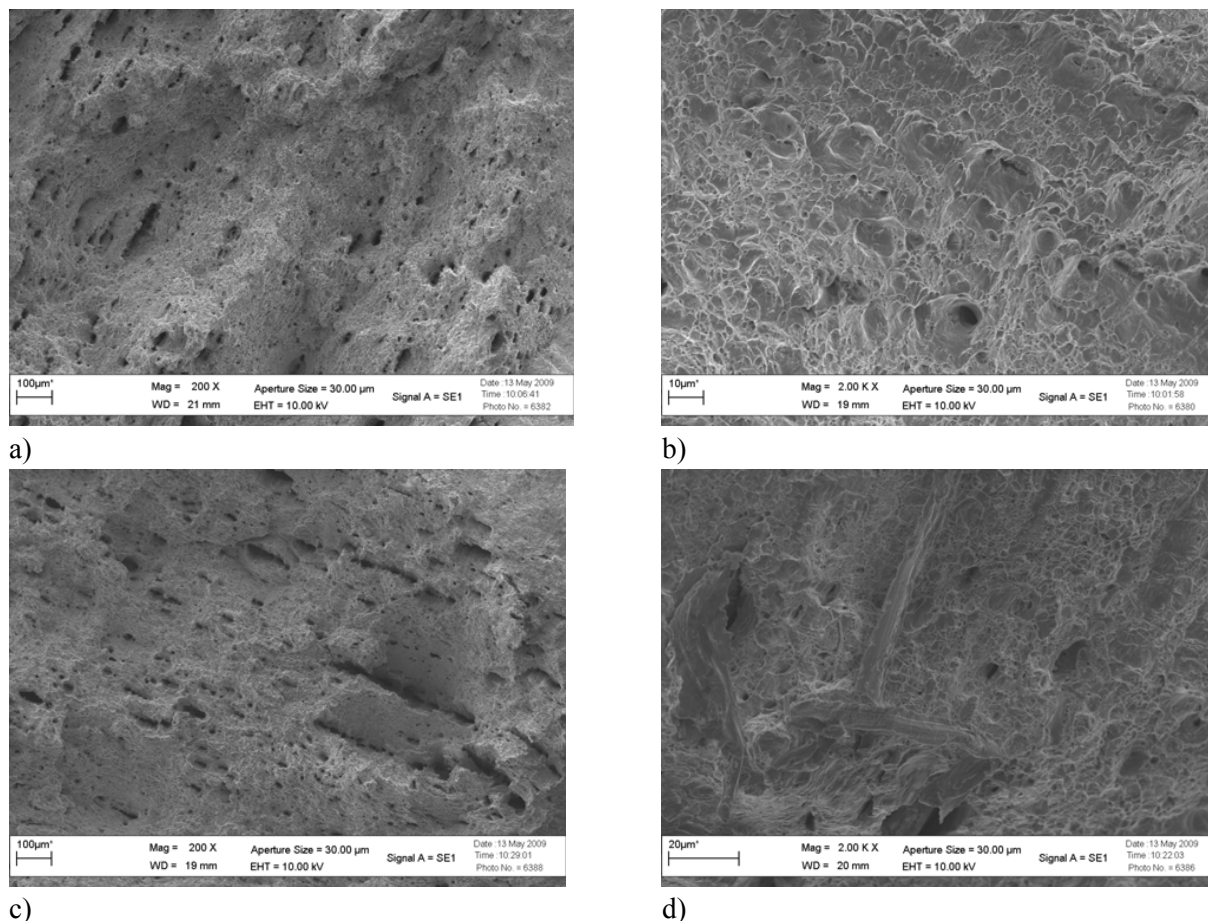


Figura 3: MEV da superfície de fratura do aço API 5L X60: sem hidrogênio, 200X; (b) sem hidrogênio, 2000X; (c) com hidrogênio, 200X e (d) com hidrogênio, 2000X. (Taxa 1: $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$)

Como pode ser observado entre as Figuras 3d e 4d, uma menor taxa de deformação permite uma maior distribuição de *dimples* por unidade de área, e que é mais pronunciado nos corpos de prova hidrogenados.

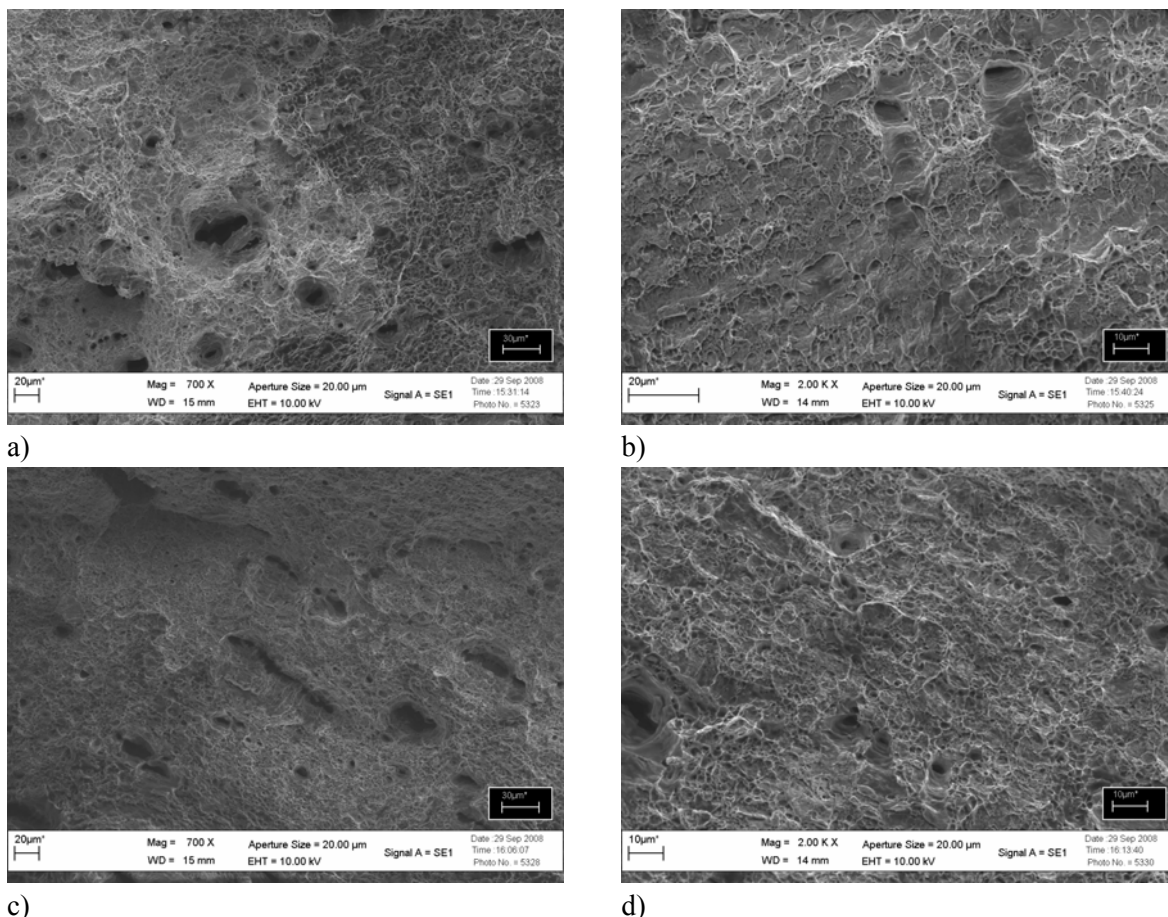


Figura 4: MEV da superfície de fratura do aço API 5L X60: sem hidrogênio, 700X; (b) sem hidrogênio, 2000X; (c) com hidrogênio, 700X e (d) com hidrogênio, 2000X. (Taxa 2: $4,8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)

Um dos modelos desenvolvidos para tentar se explicar o fenômeno de fragilização por hidrogênio é o HELP (*Hydrogen Enhanced Localised Plasticity* – Plasticidade Localizada aumenta pelo Hidrogênio) (Beachem, 1972). A razão desta mobilidade é atribuída à redução de interação entre discordâncias e entre discordâncias e outros obstáculos (tal como átomos de carbono, contornos de grão) quando o hidrogênio está presente no sistema. Desse modo, discordâncias movem-se perto umas das outras, ou próximas a obstáculos, e produzem empilhamentos mais densos, ou mais compactos, quando o hidrogênio está presente. O resultado disto é que regiões de alta deformação (onde o hidrogênio aumenta a mobilidade de discordâncias) estão circundadas de zonas menos dúcteis onde as discordâncias estão mais compactadas. A tensão aplicada é concentrada nessas zonas menos dúcteis que representam apenas uma pequena porção da seção transversal. Quando a tensão de tração nestas pequenas porções é maior do que a tensão limite de resistência à tração a falha ocorre (Stroe, 2006).

4. Conclusões

A morfologia de fratura da superfície dos corpos de prova (com ou sem hidrogênio) testados sob as duas taxas de deformação, são predominantemente dúcteis por coalescência de microvazios.

Os corpos de prova hidrogenados submetidos a testes de tração apresentaram uma maior quantidade de microvazios por unidade de área em relação ao aço não hidrogenado. Este fenômeno foi mais pronunciado nos corpos de prova testados em menor taxa de deformação.

Ambos os testes realizados em amostras hidrogenadas a diferentes taxas de deformação apresentaram uma diminuição no limite de escoamento e no limite de resistência à tração.

Os corpos de prova testados em menor taxa de deformação apresentaram uma diminuição na ductilidade, fato que não foi observado nos corpos de prova testados na maior taxa de deformação utilizada neste trabalho. É provável que isto esteja ligado ao fato de que em menores taxas de deformação o efeito do hidrogênio é mais pronunciado devido ao aumento na mobilidade de discordâncias o que favorece o aparecimento de zonas mais compactas de discordâncias onde a tensão nestes locais pode exceder o limite de resistência à tração e a falha pode ocorrer.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP/CTPETRO/ CNPq/RPCmod pelo suporte de bolsa e estruturas disponíveis dos laboratórios LEEq/UFCG, LaMMEA/UFCG e NEPEM/UFPB onde foram realizados os ensaios experimentais.

6. Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, M. C. S. **Comportamento à fadiga de juntas soldadas de tubulações marítimas tratadas pela técnica TIG dressing**. 2004. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande.
- BEACHEM, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement). **Metallurgical Transactions A**, v.3, p.437-451, 1972.
- BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A. H. Effects of Alloying Elements and Microstructure on the Susceptibility on the Welded HSLA Steel to Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. **Materials Science and Engineering A**, v.507, n.1-2, p.167-173, 2009.
- CWIEK, J. Hydrogen Assisted Cracking of High-Strength Weldable Steels in Sea-Water. **Journal of Materials Processing Technology**, v.164, n.165, p.1007-1013, 2005.
- FANG, B.; HAN, E.; WANG, J.; ZHU, Z.; KE, W. Hydrogen in Stress Corrosion Cracking of X-70 Pipeline Steels in Near-Neutral Ph Solutions. **Journal of Materials Science**, v.41, p.1797-1803, 2006.
- FERREIRA, P. J.; ROBERTSON, I. M.; BIRNBAUM, H. K. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. **Acta Materialia**, v.46, n.5, p.1749-1757, 1998.
- HARDIE, D.; CHARLES, E. A.; LOPEZ, A. H. Hydrogen Embrittlement of High Strength Pipeline Steels. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4378-4385, 2006.
- INTERRANTE, C.G. Basic Aspects of the Problems of Hydrogen in Steels, ASM, pp. 3-16, 1982.
- STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 2006. 252f. Thesis (Ph.D. in Applied Sciences). Université Libre de Bruxelles, Belgium.
- TORRES-ISLASA, A.; SALINAS-BRAVOB, V.M.; ALBARRANC, J.L.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G.. Effect of hydrogen on the mechanical properties of X-70 pipeline steel in diluted NaHCO₃ solutions at different heat treatments. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol.30, p. 1317-1322, 2005.
- TRASATTI, S. P.; SIVIERI, E.; MAZZA, F. Susceptibility of a X80 steel to hydrogen embrittlement. **Materials and Corrosion**, v.56, n.2, p.111-117, 2005.
- VIANNA, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro. 98p. 2005.