



Avaliação da permeação por hidrogênio em corpos de prova tracionados do aço API 5L X60 utilizado no setor de petróleo e gás

Misael Souto de Oliveira ^[1], Edleuson Saraiva da Silva ^[2], Reginaldo Florencio de Paiva Filho ^[3], Bruno Allison Araújo ^[4], Eudésio Oliveira Vilar ^[5]

[1] misaeloliveira_ai@hotmail.com. [2] edleusoncz@hotmail.com. [3] reginaldo.paiva@ifpb.edu.br. [4] bruno.araujo@ifpb.edu.br. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Paraíba – Campus Cajazeiras. [5] oliveiravilar@live.com. Universidade Federal de Campina Grande – Campus Campina Grande.

RESUMO

As propriedades mecânicas de dutos podem ser prejudicadas pela interação hidrogênio-metal devido aos efeitos de substâncias ácidas, tais como o H_2S , cuja ação isolada ou combinada com as tensões atuantes na estrutura pode gerar processos de degradação, como a Fragilização por Hidrogênio. Outros fatores podem agravar esse processo, como as tensões residuais. Diante da importância do fenômeno, este trabalho tem como objetivo principal o projeto e desenvolvimento de um sistema de aplicação de esforços em corpos de prova, bem como a realização de testes de permeação eletroquímica de hidrogênio em aço API 5L X60 sob tais condições. Um dispositivo para a realização de testes de permeação eletroquímica de hidrogênio em corpos de prova submetidos a tensões foi projetado e construído. Com isso, foi possível observar, experimentalmente, a influência da tensão sobre o fluxo de hidrogênio permeado sob a amostra durante o experimento. Verificou-se que quando o fluxo de permeação de hidrogênio atingiu o estado estacionário de permeação, foi possível alterar esse fluxo com a aplicação de esforços nas amostras. Tensões próximas a 20% do limite de escoamento do material foram suficientes para a observação do fenômeno, já que a permeabilidade foi aumentada em torno de 16% nestas condições.

Palavras-chave: Aço API 5L X60. Permeação por Hidrogênio. Fragilização por Hidrogênio.

ABSTRACT

The mechanical properties of ducts may be impaired by hydrogen-metal interaction due to the effects of acidic substances such as H_2S , whose single action or in combination with the stresses acting on the structure can lead to degradation processes, such as hydrogen embrittlement. Other factors can complicate this process, as residual stresses. Given the importance of the phenomenon, this project aims to develop a device for applying stress on specimens subjected to permeation by hydrogen in API 5L X60 steel under such conditions. A device for permeation tests of hydrogen in the specimens subjected to stress was designed and built. Thus, it was possible to see, experimentally, the influence of stress on the permeability in the sample during the experiments. It was found that when the hydrogen permeation flux reached a steady state permeation is possible to change this permeability with the application of stress in the samples. Stress as low as 20% of the yield strength of the material were sufficient to observe the phenomenon, since the change in permeability was 16% under these conditions.

Keywords: API 5L X60 Steel. Hydrogen Permeation. Hydrogen Embrittlement.

1 Introdução

A evolução tecnológica dos vários segmentos industriais, principalmente nas últimas décadas, tem ocasionado um aumento da necessidade de transportar óleo e gás natural por tubulações, fazendo com que elevados investimentos sejam realizados na montagem de novas redes de transporte e distribuição de hidrocarbonetos. Além disso, a necessidade de canalizar insumos provenientes de locais de extração recém descobertos e de abastecer centros consumidores com demanda em ascensão, também contribuiu para o crescimento da rede dutoviária (FEDELE, 2002; GORNI *et al.*, 2009).

Em condições de serviço, os dutos podem estar submetidos a pressões elevadas e, ao mesmo tempo, sofrer o efeito de substâncias ácidas presentes nos hidrocarbonetos transportados, como o H_2S , cuja ação isolada ou combinada com as tensões atuantes na estrutura pode gerar processos de degradação das propriedades mecânicas do material, como corrosão interna, Corrosão Sob Tensão (*Stress Corrosion Cracking – SCC*) e Fragilização por Hidrogênio (*Hydrogen Embrittlement – HE*), reduzindo o tempo de vida útil desses dutos.

Dos fenômenos citados, *HE* destaca-se como sendo um dos principais problemas a que dutos e tubulações usados no setor de petróleo e gás podem estar submetidos. Os átomos de hidrogênio produzidos durante os processos de fabricação, como fundição e soldagem, e produzidos eletroquimicamente nos sistemas de proteção catódica ou durante a corrosão, podem difundir-se na rede cristalina e, dependendo de alguns fatores, como nível de concentração, microestrutura e estado tensional, fragilizar o metal ainda na etapa de fabricação ou quando a estrutura se encontra em serviço (ARAÚJO, 2013).

Uma forma de se avaliarem as propriedades do hidrogênio na microestrutura dos materiais é através de testes de permeação eletroquímica de hidrogênio. Esses testes, em geral, são realizados em corpos de prova sem aplicação de nenhum esforço nas amostras ensaiadas. Porém, para se ter um melhor comparativo entre os materiais, bem como uma melhor descrição do fenômeno, deve-se procurar avaliar, também, a permeação por hidrogênio em corpos de prova tracionados e, desta forma, poder obter-se resultados mais conclusivos em relação aos fenômenos de degradação das propriedades dos materiais que são intensificados pelo hidrogênio.

Quando o hidrogênio entra no reticulado dos metais e ligas metálicas, pode degradar as suas propriedades mecânicas de diversas maneiras, que dependem, entre outros fatores, da forma do hidrogênio que produz o dano (atômico, molecular), da fonte do hidrogênio (ambiental, eletroquímica), da condição metalúrgica do material e da existência ou não de tensões aplicadas ou residuais (STROE, 2006).

Uma das formas de se avaliar a susceptibilidade aos mecanismos de fragilização por hidrogênio é através de testes de permeação eletroquímica de hidrogênio. O objetivo do teste de permeação é a determinação da permeabilidade, solubilidade e difusividade (VELASCO, 2007):

Permeabilidade: é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma membrana metálica de espessura conhecida num tempo determinado;

Solubilidade: é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, na maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal e no volume do material;

Difusividade: também é conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais.

O método de permeação eletroquímica de hidrogênio foi desenvolvido por Devanathan e Stachurski (1962) e utiliza uma célula de permeação que é formada por duas células adjacentes denominadas célula de carga e célula de detecção.

O princípio do método consiste em produzir hidrogênio sobre uma das faces da membrana metálica situada na célula eletroquímica de carga e medir seu fluxo de permeação através da membrana pela oxidação eletroquímica na célula adjacente conhecida como célula de detecção. Portanto, a intensidade de corrente de oxidação do hidrogênio atômico é uma medida direta do fluxo de permeação de hidrogênio através da membrana metálica.

Diante da complexidade do fenômeno de permeação eletroquímica de hidrogênio, os trabalhos científicos não têm avaliado condições de esforços mecânicos sobre os parâmetros avaliados neste tipo de teste. Sendo assim, tem-se a necessidade de se conhecer esses parâmetros não apenas em materiais sem nenhum estado de tensão, mas deve-se

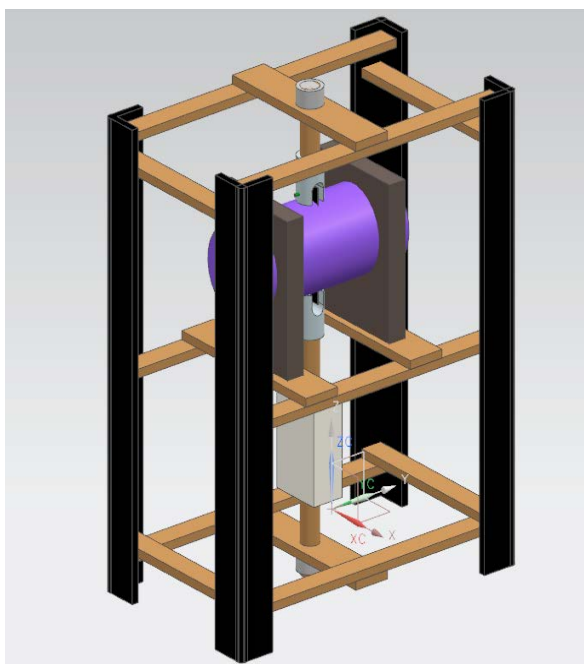
procurar também avaliar essas propriedades com os materiais sujeitos à aplicação de um determinado estado de tensão, pois, assim, seria possível avaliar condições mais realísticas, tendo em vista que os dutos de transporte de hidrocarbonetos sempre estão submetidos, em maior ou menor grau, a um estado de tensão decorrente das condições de serviço que são impostas a eles.

Logo, o objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de um sistema de aplicação de tensão em corpos de prova submetidos a testes de permeação eletroquímica de hidrogênio, bem como no estudo da permeação sob estas condições no aço API 5L X60, empregado no setor de petróleo e gás e na determinação das propriedades de difusividade, solubilidade e permeabilidade no aço API 5L X60.

2 Material e Metodologia

Inicialmente, procedeu-se à concepção de um dispositivo destinado à aplicação de esforços mecânicos em corpos de prova para a realização de testes de permeação eletroquímica do hidrogênio. Para a construção do dispositivo, foram utilizados barras e perfis de aço ABNT 1020 de modo a se construir o dispositivo, conforme desenho ilustrado, abaixo, na Figura 1.

Figura 1 – Ilustração do dispositivo de aplicação de esforços de tração para amostras submetidas à permeação por hidrogênio.



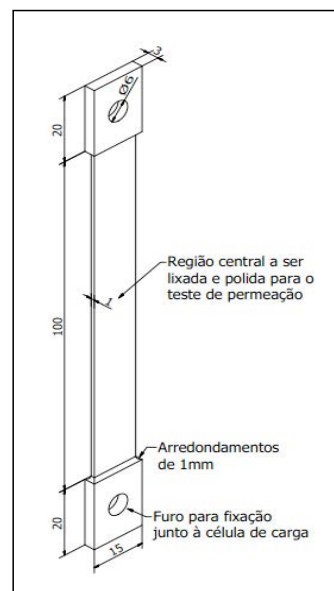
A aplicação dos esforços mecânicos do dispositivo se deu pela rotação de uma porca em relação a um eixo que se encontrava fixado na amostra, o que provocava esforço de tração, já que a amostra encontrava-se engastada na outra extremidade junto à célula de carga. O controle dos esforços mecânicos foi realizado através de uma célula de carga e um sistema de aquisição de dados da HBM (*Spider 8*).

Após a construção do dispositivo, escolheu-se o aço para a realização dos testes. Neste trabalho foi utilizado o aço API 5L X60, cedido pela PETROBRAS, em forma de tubo com costura (Figura 2), com diâmetro externo de 600 mm e 17 mm de espessura de parede. A partir da tubulação, foram extraídas tiras de material de modo a serem usinados os corpos de prova para a realização dos experimentos, conforme desenho mostrado na Figura 3.

Figura 2 – Peça da tubulação de aço API 5L X60 utilizado no trabalho.



Figura 3 – Desenho do corpo de prova empregado nos testes de permeação.



Depois da usinagem dos corpos de prova para os testes de permeação, procederam-se os testes que seguiram alguns passos importantes, conforme descrito na literatura especializada.

Após a usinagem das amostras para os testes de permeação, as regiões centrais foram lixadas (lixas, 200, 300, 400, 500, 600 e 1200) e polidas com alumina 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm . Antes dos testes eletroquímicos, as amostras foram desengorduradas com acetona P.A., VETEC ((CH₃)₂CO), limpas com álcool P.A., VETEC (C₂H₆O) e secas em ar quente.

Posteriormente, montou-se o dispositivo com a amostra fixada em sua posição de teste. A solução eletrolítica utilizada nos testes de permeação de hidrogênio foi uma solução aquosa de 0,1M NaOH. Esta solução foi preparada com pelo menos 24 horas de antecedência para que, por meio do borbulhamento de gás nitrogênio, o gás oxigênio fosse retirado. Isto porque o oxigênio pode adsorver na superfície da amostra, diminuindo a área efetiva por onde o hidrogênio pode penetrar no material. Durante todo o teste de permeação, a solução eletrolítica continuou sendo desaerada por meio de borbulhamento de nitrogênio.

Nesta etapa do trabalho, apenas o lado de detecção da célula de permeação conterà a solução, de modo que o sistema possa se estabilizar por pelo menos 24 horas antes do teste definitivo. Após o repouso necessário, iniciaram-se os testes, aplicando-se uma variação de potencial, de modo que a célula de detecção (lado de detecção da célula) fosse mantida sob uma polarização anódica de +300mV em relação ao eletrodo saturado de Calomelano (SCE). Imediatamente após atingir-se uma concentração desprezível de hidrogênio no lado de detecção (<0,1 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$), uma densidade de corrente catódica é aplicada para eletrolisar a solução de entrada e produzir hidrogênio (lado de geração de hidrogênio da célula). A célula de carga para geração de hidrogênio foi controlada galvanostaticamente com uma densidade de corrente igual a 2,5 mA/cm².

A curva transiente representada pela variação do fluxo de hidrogênio com o tempo evolui assintoticamente, ou seja, é alcançado o estado estacionário de permeação no qual o fluxo de hidrogênio torna-se constante e os dados de difusividade, permeabilidade e solubilidade podem ser obtidos a partir das equações que governam o fenômeno. As equações abaixo são utilizadas para calcular tais parâmetros.

$$D_{apa} = \frac{L^2}{6t_l} \quad (1)$$

$$P = J_{\infty} \cdot L \quad (2)$$

$$S = \frac{P}{D_{apa}} \quad (3)$$

Onde t_l é o *time-lag*, tempo decorrido para se atingir 63% do fluxo de estado estacionário de permeação de hidrogênio, L é a espessura da amostra, D_{apa} é a difusividade aparente, P é a permeabilidade, J_{∞} é o fluxo de estado estacionário de hidrogênio e S é a solubilidade.

Após se atingir o estado estacionário, a amostra foi submetida a esforços mecânicos para se verificar a sua influência sobre o perfil da curva de permeação.

Os testes de permeação de hidrogênio foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande (LEEq/UAEQ/UFCG) empregando-se um Potenciostato multicanal PAR – Princeton Applied Research – modelo VMP3. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM G148-97 (2011).

3 Resultados e discussões

Como relatado anteriormente, o principal objetivo do trabalho consistiu na construção de um dispositivo para a aplicação de esforços de tração em amostras para a realização de testes eletroquímicos de hidrogênio. Na Figura 4, é possível ver o dispositivo construído.

Para melhor compreensão do funcionamento do mecanismo de tração, a Figura 5 mostra o arranjo dos componentes empregados para tracionar o corpo de prova, detalhando a porca de tração empregada, modo de fixação do corpo de prova e a posição da célula de carga.

Na Figura 6, é mostrado o dispositivo com a célula de permeação durante a realização dos testes. Também é possível visualizar o potenciostato utilizado.

Figura 4 – Dispositivo construído no trabalho.



Figura 5 – Imagem mostrando o corpo de prova e a célula de carga (região inferior da Figura).

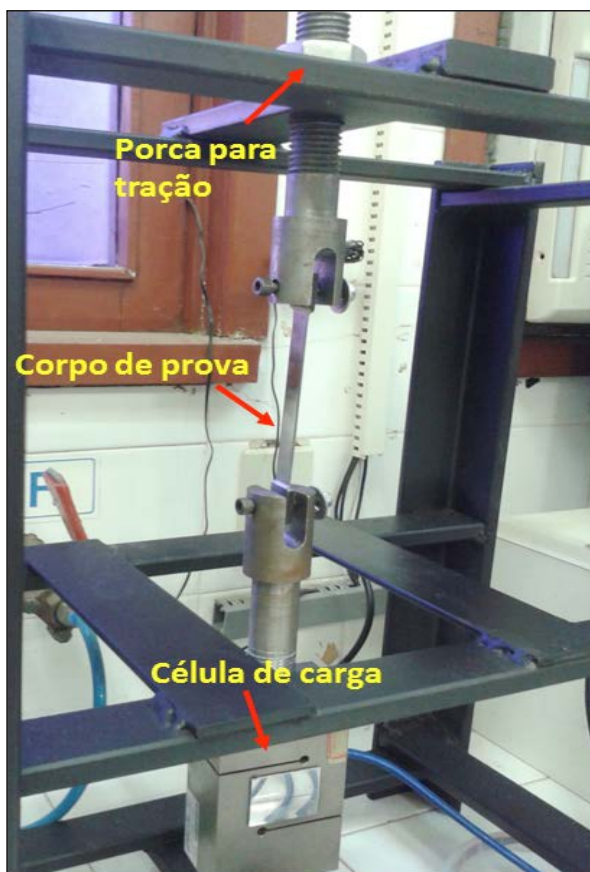
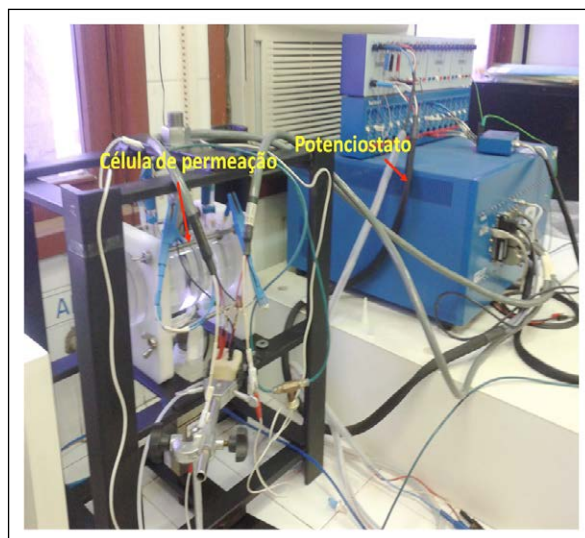
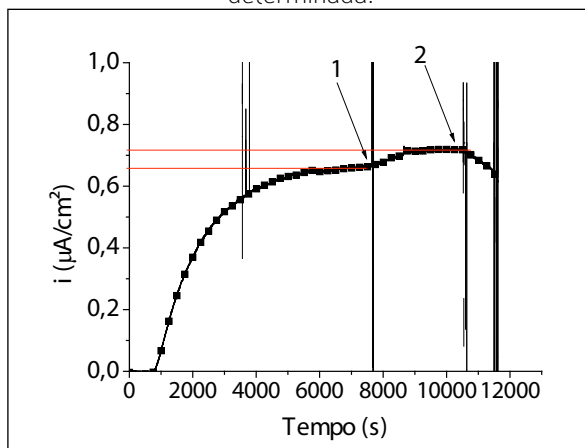


Figura 6 – Dispositivos durante a realização dos testes.



O teste de permeação foi executado e a Figura 7 mostra o perfil de permeação de hidrogênio na amostra ensaiada.

Figura 7 – Curva de permeação de hidrogênio determinada.



Após a obtenção da curva de permeação, aguardou-se alguns instantes para o estabelecimento do estado estacionário de permeação (Ponto 1 da curva) e, na sequência, foi aplicada à amostra uma tensão de 20% (92,4 MPa) do limite de escoamento (462,13 MPa) do material ensaiado. Conforme indicado na Figura 7, é possível verificar que, durante a aplicação do esforço mecânico, a permeação de hidrogênio foi visivelmente alterada, o que pode estar relacionado à alteração dos valores de difusividade e permeabilidade dos materiais. Após ser atingido novamente o estado estacionário de permeação, retirou-se a

aplicação de esforço mecânico e verificou-se o decaimento do fluxo de hidrogênio permeado sobre a amostra (Ponto 2). Na Tabela 1, são apresentados os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade do teste de permeação realizado. Na mesma Tabela 1, também é mostrado o valor do fluxo de permeação de hidrogênio com a aplicação dos esforços mecânicos de tração.

Tabela 1 – Parâmetros determinado no teste de permeação.

	D_{ap} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	P ($molH \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)	S ($molH \cdot m^{-3}$)
ST*	$7,75 \times 10^{-11}$	$6,32 \times 10^{-11}$	0,85
0,2LE**	-	$7,35 \times 10^{-11}$	-

*Sem Tensão

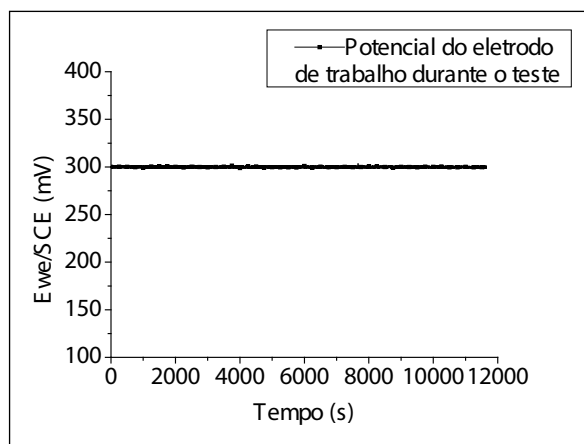
**Aplicação de 20% do limite de escoamento do material

Conforme observado na Figura 7 e na Tabela 1, a curva de permeação pôde ser determinada e o efeito da aplicação de tensão foi verificado sobre a curva. Isso demonstra a eficiência do teste realizado. Com a aplicação de um esforço de 20% do limite de escoamento do aço API 5L X60 ocorreu um aumento de 16% do fluxo de hidrogênio que estava permeando a amostra. Logo, foi observada uma alteração significativa da permeabilidade do material quando submetido a esforços mecânicos, ou seja, mais hidrogênio permeou a amostra.

Como a aplicação da tração no corpo de prova deu-se após atingir o estado estacionário, isso inviabilizou o cálculo da difusividade e da solubilidade. Consequentemente, mais testes precisam ser realizados para a verificação do efeito da tensão sobre esses parâmetros.

Como forma de se observar o comportamento eletroquímico do corpo de prova ensaiado, na Figura 8 é mostrado o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de calomelano saturado (E_{WE}/SCE) durante a realização do teste. Verifica-se que, embora a curva de permeação tenha apresentado ruídos tipicamente presentes em testes eletroquímicos, o potencial do eletrodo de trabalho não é alterado significativamente em nenhum instante durante a realização dos testes, mesmo quando aplicados esforços mecânicos de tração no corpo de prova. Sendo assim, os ruídos apresentados na curva de permeação não estão relacionados a problemas de controle de parâmetros dos testes realizados.

Figura 8 – Potencial do corpo de prova durante a realização do teste.



4 Conclusões

O estudo da permeação de hidrogênio em materiais metálicos é de grande importância, principalmente se levarmos em consideração que muitas das falhas na indústria petroquímica estão, de alguma forma, relacionadas com este tipo de fenômeno. O efeito da tensão deve ser levado em consideração, pois as estruturas sempre estão submetidas a um menor ou maior estado de tensão de carregamento. Diante de tudo o que foi exposto e dos resultados obtidos, foi possível concluir que:

Foi possível observar o efeito de esforço mecânico de tração sobre a permeação de hidrogênio no aço API 5L X60;

A tensão exerceu forte influência na permeabilidade, já que uma tensão de 20% do limite de escoamento aumentou a permeabilidade em aproximadamente 16%;

Mais testes precisam ser realizados de modo a se verificar o efeito da tensão sobre a difusividade e solubilidade.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, B. A. Avaliação do nível de tensão residual e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio em juntas soldadas de aços API 5L X80 utilizados para transporte de petróleo e gás. 2013. 210 f. Tese (Doutorado em

Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

ASTM G148-97. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2011.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. **Proceedings of the Royal Society**, v. 270, n. 1340, p. 90-102, Oct. 1962.

FEDELE, R. Soldagem e Tubulações: Metalurgia, Procedimentos e Desafios. **Metalurgia & Materiais**, v. 58, n. 521, 2002.

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D.; REIS, J. S. Metalurgia dos aços microligados usados na fabricação de tubos soldados com grande diâmetro. **Tube & Companhia**, v. 5, n. 26, p. 52-63, 2009.

STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 2006. 236 f. Thesis (Ph.D. in Applied Sciences) – Université Libre de Bruxelles, Belgium, 2006.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do IFPB, campus Cajazeiras, através da concessão de bolsa, e a todo o corpo técnico da oficina mecânica do Campus Cajazeiras durante a realização do trabalho. Agradecem também ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG (Leeq/UFCG) pela disponibilidade e por toda a infraestrutura necessária para a realização dos testes.