



DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA APLICAÇÃO DE ESFORÇOS EM CORPOS DE PROVA DE AÇOS API UTILIZADOS NO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS SUBMETIDOS À PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Misael Souto de Oliveira¹, Edleuson Saraiva da Silva², Reginaldo Florencio de Paiva Filho³, Bruno Allison Araújo⁴, Eudésio Oliveira Vilar⁵

^{1,2,3,4} Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Campus Cajazeiras –

¹misaeloliveira_ai@hotmail.com, ²edleusoncz@hotmail.com, ³reginaldo.paiva@ifpb.edu.br,
⁴bruno.araujo@ifpb.edu.br

⁵ Universidade Federal de Campina Grande – Campus Campina Grande –
oliveiravilar@live.com

RESUMO

O setor petroquímico, mas especificamente a rede de transporte e distribuição de petróleo e gás, é muito prejudicado devido a interação do hidrogênio com o metal dos dutos de transporte de hidrocarbonetos, que estão submetidos aos efeitos de substâncias ácidas, tais como o H₂S. Diante a importância do deste fenômeno este trabalho tem como objetivo principal o projeto e o 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. Foi possível verificar, experimentalmente, a influência da tensão sobre o fluxo de hidrogênio permeado sob a amostra. E ainda, tensões tão baixas quanto 20% do limite de escoamento do material foram suficientes para a observação do fenômeno, observando-se que a permeabilidade foi alterada em 16% nestas condições.

Palavras-chave: Aço API 5L X60, Permeação por hidrogênio, Aplicação de esforços.

1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica dos vários segmentos industriais, principalmente nas últimas décadas, tem ocasionando um aumento da necessidade de transportar óleo e gás natural por tubulações e motivado 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 contribuíram 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 H₂S, 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 desta forma o tempo de vida útil desses dutos.

Dos fenômenos citados, HE destaca-se como sendo um dos principais problemas que dutos e tubulações usadas no setor de petróleo e gás podem estar



submetidos, dependendo das condições de operação e serviço. 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 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 avaliar 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., máquinas de distribuição automática de refrigerantes, etc.

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.

Este método foi primeiro desenvolvido por DEVANATHAN e STACHURSKI (1962) e utiliza-se 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 avaliam condições mais complexas de testes, como o efeito 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 a aplicação de um determinado estado de tensão, pois assim se poderiam simular 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.

Sendo assim, 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 o estudo da permeação sob estas condições em aços API, utilizados no setor de petróleo e gás e a determinação das propriedades de difusividade, solubilidade e permeabilidade no aço API 5L X60.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Com objetivo de desenvolver um sistema capaz de aplicar esforços em corpos de prova, fez-se necessário, o dimensionamento e o projeto do sistema, sendo este desenvolvido em ambiente CAD, utilizado para fazer desenhos técnicos e modelagem de peças em 2D e 3D. A Figura 1 apresenta o modelo que contribuiu como base para a construção do equipamento de tração. Já a Figura 2 apresenta o dispositivo em vista frontal, onde é possível observar melhor a célula de carga e a célula de permeação de acordo com as dimensões planejadas.

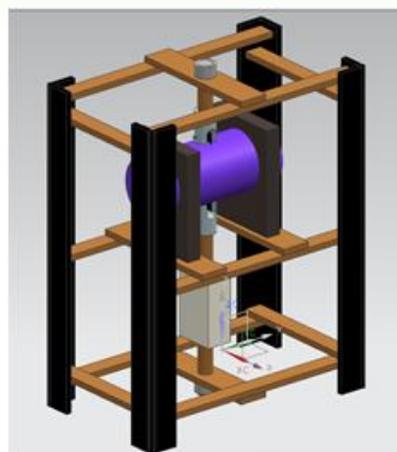


Figura 1: Projeto do dispositivo desenvolvido em *software* CAD.

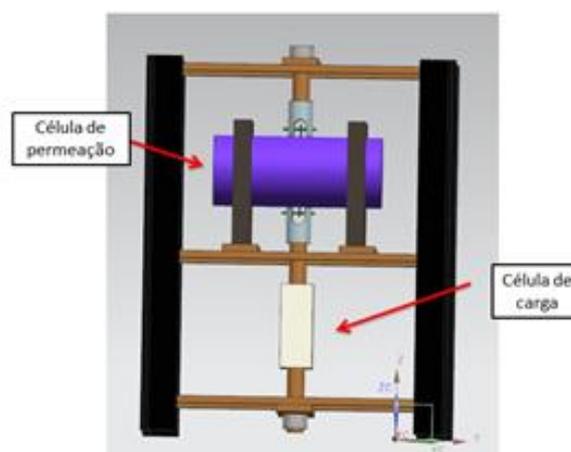


Figura 2: Célula de carga e célula de permeação

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 que se encontrava 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 e verificação da influência de esforços de tração sobre os parâmetros de permeação de hidrogênio. Neste trabalho foi utilizado o API 5L X60, cedido pela PETROBRAS em forma de tubo com



costura (Figura 3), com diâmetro externo de 600 mm e 17 mm de espessura de parede. A partir da tubulação, foram extraídos tiras de material de modo a serem usinados os corpos de prova para a realização dos experimentos.



Figura 3: Pedaço da tubulação de aço API 5L X60 utilizado no trabalho.

Depois da construção 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 confecção das amostras para os testes de permeação, as mesmas 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, procede-se a montagem do 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 se 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 conterá a solução, de modo que o sistema possa se estabilizar por pelo menos 24 horas antes do teste definitivo. Após o repouso necessário, iniciam-se os testes aplicando-se uma variação de voltagem 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 para 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 a seguir mostram o cálculo dos respectivos parâmetros citados.

$$D_{apa} = \frac{L^2}{6t_1} \quad [1]$$

$$P = J_{\infty} \cdot L \quad [2]$$

$$S = \frac{P}{D_{apa}} \quad [3]$$



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) através de um Potenciostato multicanal PAR – Princeton Applied Research – modelo VMP3. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM G148-97(2003).

Os corpos de prova tiveram comprimento de 140 mm, com região central de 100 mm para encaixe na célula de permeação. A seção transversal dos corpos de prova tiveram medidas de 13 mm x 1 mm. A Figura 4 apresenta um modelo de corpo de prova empregado, em perspectiva isométrica.

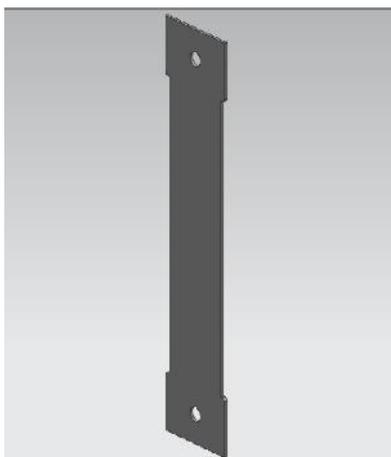


Figura 4: Modelo de corpo de prova empregado desenvolvido em ambiente CAD.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O dispositivo para aplicação foi desenvolvido e pode ser montado junto a célula de permeação, célula de carga e sistema de aquisição de dados para o controle dos esforços aplicados. A Figura 5 mostra a montagem final do dispositivo durante os testes realizados.

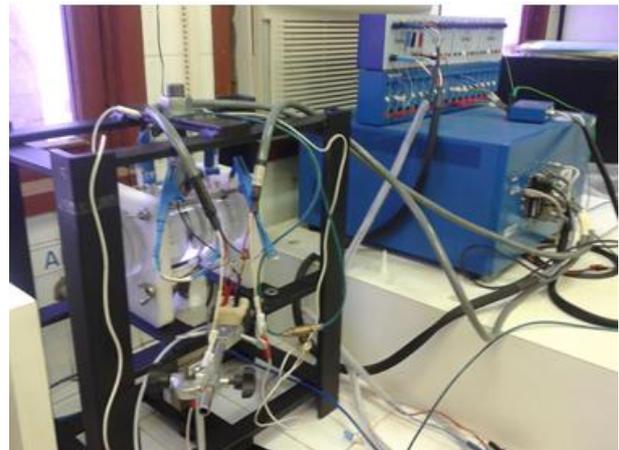


Figura 5: Montagem final do dispositivo.

Testes de permeação foram executados e podem ser construídas curvas de permeação sem aplicação de tensão e com aplicação de tensão. A Figura 6 apresenta uma curva típica de permeação por hidrogênio determinada para o aço API 5L X60, onde é possível ver o efeito da aplicação do esforço de tração após se atingir o estado estacionário de permeação por hidrogênio.

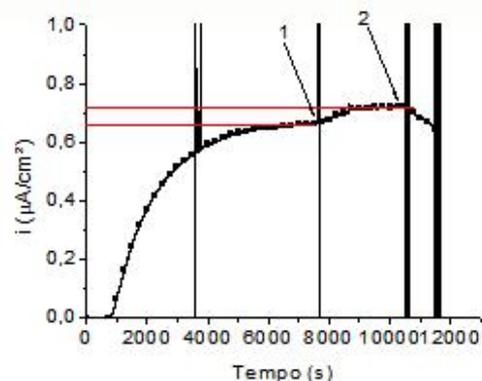


Figura 6: Curva de permeação determinada.



A curva de permeação apresentada comportou-se de forma excelente e, decorridos alguns instantes do estabelecimento do estado estacionário de permeação (Ponto 1 da curva), aplicou-se na amostra uma tensão de 20% do limite de escoamento do material ensaiado. Conforme pode ser visto, a aplicação de esforço mecânico alterou de forma substancial o fluxo de permeação de hidrogênio, o que pode estar relacionado à alteração dos valores de difusividade e permeabilidade dos materiais. Após se atingir novamente o estado estacionário de permeação, retirou-se a aplicação de esforço e verificou-se a queda de 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. Além disso, mostra-se também, em quanto foi alterado o fluxo de permeação de hidrogênio com a aplicação de esforços de tração.

Tabela 1: Parâmetros determinados nos testes de permeação.

	D_{apa} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	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 pode ser visto na Figura 6 e na Tabela 1, a curva de permeação pode ser determinada e o efeito da aplicação de tensão foi verificado sobre a curva. Isso mostra 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 verificado que se alterou de forma substancial a

permeabilidade do material, ou seja, mais hidrogênio estava permeando a amostra.

Como a aplicação de esforço se deu após se atingir o estado estacionário, isso inviabilizou o cálculo da difusividade e da solubilidade. Logo, mais testes precisam ser realizados para a verificação do efeito da tensão sobre esses parâmetros.

4. CONCLUSÕES

Diante da abordagem da literatura e dos resultados obtidos, foi possível concluir que o projeto do dispositivo mostrou-se bastante eficaz, visto que o mesmo atendeu às necessidades ao qual foi projetado, além disso, pôde-se constatar que a tensão exerceu forte influência na permeabilidade, sabendo-se que uma tensão de 20% do limite de escoamento aumenta a permeabilidade em aproximadamente 16%. Porém, mais testes precisam ser realizados a fim de verificar o efeito da tensão sobre a difusividade e solubilidade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. 210p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

ASTM G 148-97. *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*, 2003.

DEVANATHAN, M. A. V; STACHURSKI, Z. *The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium*. Proceedings of the Royal Society, v.A270, p.90-102, 1962.



FEDELE, R. ***Soldagem ee 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.*** Tubo & Companhia, v.5:26, p.52-63, 2009.

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

VELASCO, J. A. C. ***Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação.*** 2007. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.