

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM JUNTA SOLDADA DE AÇO ARBL UTILIZADO NO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS

Mathews Lima dos Santos¹
Arthur Filgueira de Almeida²
Luiz Fernando Alves Rodrigues³
Marcos Mesquita da Silva⁴
Renato Alexandre Costa de Santana⁵

RESUMO

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são largamente utilizados no transporte de insumos do setor de petróleo e gás. Quando em serviço, estes materiais estão expostos a ambientes ricos em hidrogênio, o qual, devido ao diminuto raio atômico e à facilidade de movimentação por difusão, é capaz de permear a rede cristalina do material e alojar-se em sítios específicos, podendo atingir concentrações críticas e vir a causar danos ao componente. Diante disso, a influência dos ciclos térmicos de soldagem na microestrutura e nos parâmetros de permeação de hidrogênio de chapas de aço API 5L X80 contendo 38,1 mm de espessura e soldadas pelos processos GTAW (passes de raiz) e SMAW (passes quente, enchimento e acabamento) foi investigada. As amostras analisadas foram obtidas da junta soldada e do metal de base; os exames metalográficos foram desempenhados por microscopia ótica; e os testes de permeação de hidrogênio foram realizados pelo método galvanostático. Os resultados evidenciaram que o crescimento dos grãos de ferrita poligonal, o menor grau de bandeamento e as novas deformações plásticas ocorridas nas juntas soldadas favoreceram o aumento do coeficiente de difusividade, da permeabilidade e da solubilidade de hidrogênio no material.

Palavras-chave: ARBL, Microestrutura, Permeação de Hidrogênio, Soldagem.

INTRODUÇÃO

¹ Mestre pelo Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, mathewslimads@gmail.com;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, arthur.filgueira@eq.ufcg.edu.br;

³ Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, luiz.rodrigues@ifpb.edu.br;

⁴ Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, marcos.silva@ifpb.edu.br;

⁵ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, renatoacs@ufcg.edu.br.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Embora as consequências do efeito estufa e a criação de leis que visam o controle da poluição do meio ambiente em diferentes países tenham impellido pesquisadores a desenvolver e aplicar tecnologias que não fazem uso de combustíveis fósseis (SIDDIQUI; FLETEN, 2010), as novas demandas energéticas mundiais, oriundas dos avanços industriais e novos estilos de vida – em especial das grandes cidades –, proporcionam crescimento nos números de consumo de petróleo, bem como elevado consumo de gás natural (BP, 2020).

No Brasil, em especial, no ano de 2020, a produção média anual de petróleo atingiu a marca de 2,940 milhões de barris/dia. Este valor é 5,5% maior quando comparado com a produção de 2019 (2,785 milhões de barris/dia) e 17,1% superior em relação à produção de 2016 (2,509 milhões de barris/dia). A produção média de gás natural no país também cresceu, sendo 4,1% superior à produção de 2019 e 23,1% em relação à de 2016 (SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO - SDP, 2021).

A maior parte da referida produção nacional de petróleo e gás é proveniente dos campos *offshore*. Devido às condições ambientais e de operação, são exigidos, para o transporte dos insumos das regiões produtoras até as refinarias, materiais com elevada resistência mecânica, bem como boa soldabilidade e alta resistência à fragilização por hidrogênio – fenômeno este que é caracterizado pela considerável redução da capacidade de absorção de energia do metal pela presença de hidrogênio na liga metálica, implicando na falha prematura do componente em serviço. (BEIDOKHTI; DOLATI; KOUKABI, 2009).

Haja vista a necessidade de atender a tais requisitos, os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) – os quais são obtidos a partir da microadição de elementos de liga e de tratamentos termomecânicos (como cadeias de laminação controlada e resfriamento acelerado) – são bastante utilizados (VILLALOBOS et al., 2018).

Nesse contexto, o transporte de longas distâncias exige a união dos segmentos de tubo; e, para tal, o processo de soldagem é largamente utilizado (BAI, 2001). Além disso, visando atender à demanda de dutos com maiores diâmetros e de altas pressões operacionais, os tubos são normalmente fabricados com costura, sendo, assim, submetidos a processos de soldagem longitudinais e circunferências quando da construção de dutovias (MEHMOOD et al., 2002).

Entretanto, os ciclos térmicos aos quais os materiais são submetidos durante os processos de soldagem afetam o comportamento dos mesmos quando expostos ao ambiente *sour* (ZHAO et al., 2016), devido, principalmente, às mudanças microestruturais impostas e às tensões residuais geradas. Desta forma, a interação entre os átomos de hidrogênio contidos no meio e a junta soldada pode apresentar-se de forma distinta daquela estabelecida entre o

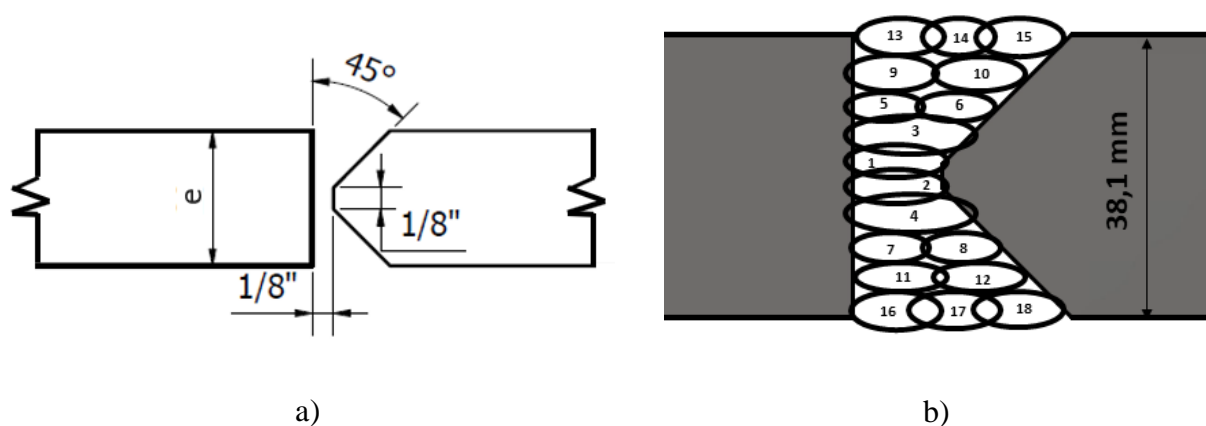
hidrogênio e o metal de base (MB) (ALIPOORAMIRABAD et al., 2017), ou seja, os processos de soldagem são capazes de promover alterações no coeficiente de difusão, na permeabilidade e na solubilidade do hidrogênio na matriz metálica dos dutos (ZHAO et al., 2016).

Nesta conjuntura, o presente trabalho objetiva determinar os parâmetros “difusividade aparente de hidrogênio”, “permeabilidade de hidrogênio” e “solubilidade aparente de hidrogênio” em uma junta soldada de chapas de aço API 5L X80 fabricadas no Brasil e utilizadas no setor de petróleo e gás.

METODOLOGIA

Chapas de aço API 5L X80 com espessura de 38,1 mm e fabricadas no Brasil foram estudadas. As chapas foram chanfradas em K, de acordo com a norma AWS D1.1/D1.1M:2010 (2010). A Figura 01 a) apresenta as dimensões estabelecidas para o chanfro, enquanto a Figura 01 b) apresenta a quantidade e sequência de passes utilizadas.

Figura 01 – a) Desenho esquemático do chanfro; b) Quantidade e sequência de passes.



Fonte: (Autoria própria)

Para a execução das soldagens, utilizou-se o processo ao Arco Elétrico com Eletrodo de Tungstênio e Gás Inerte (GTAW – “Gas Tungsten Inert Arc Welding”), protegido com gás Argônio, para os passes de raiz (passes 1 e 2 na Figura 01 b)); e o processo ao Arco Elétrico com Eletrodo Revestido (SMAW – “Shielded Metal Arc Welding”) para os passes a quente, de enchimento e acabamento (passes 3 ao 18 na Figura 01 b)).

Os parâmetros de soldagem foram definidos com base em soldas teste realizadas preliminarmente e são apresentados, juntamente com as especificações dos consumíveis

utilizados, na Tabela 01. Para o cálculo da energia térmica de soldagem, utilizou-se a expressão (01), onde H_L é a energia líquida de soldagem (kJ/mm), V é a tensão (V), I é a corrente (A), v é a velocidade de soldagem (mm/s) e η é o rendimento térmico teórico da fonte, o qual foi estabelecido como sendo igual a 0,65 e 0,75 para os processos GTAW e SMAW, respectivamente, em acórdância com os estudos realizados por Marques e Modenesi (2014) e Machado (1996).

Tabela 01 – Especificações dos consumíveis e parâmetros de soldagem utilizados

| Processo | Passe | Consumível | \varnothing (mm) | I (A) | V (V) | v (mm/s) | H_L (kJ/mm) |
|----------|------------|------------|-----------------------|----------|----------|---------------|------------------|
| GTAW | Raiz | ER70S-3 | 3,25 | 200 | 18,8 | 0,57 | 4,288 |
| SMAW | Quente | E9010 | 4,00 | 180 | 26,0 | 1,33 | 2,639 |
| SMAW | Enchimento | E9018 | 4,00 | 150 | 26,0 | 2,00 | 1,463 |
| SMAW | Acabamento | E9018 | 4,00 | 150 | 26,0 | 2,00 | 1,463 |

$$H_L = \eta \cdot \frac{V \cdot I}{v} \quad (01)$$

Fonte: (Autoria própria)

Para a caracterização microestrutural da junta soldada e do metal de base, as amostras foram obtidas mediante corte em serra fita; posteriormente, foram sucessivamente lixadas até a lixa com granulometria 1200 *mesh*, polidas até a alumina N° 2 (0,005 μm) e atacadas por imersão em reagente Nital 3% durante 15 segundos. Para as análises, utilizou-se um microscópio ótico (MO) Olympus BX51.

Foi utilizado o método galvanostático – em temperatura ambiente e em concordância com a norma ASTM G148 (2018) – para os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio. As amostras foram obtidas por corte em eletroerosão; em seguida, foram lixadas manualmente até a lixa de granulometria 1000 *mesh* e, depois, polidas com alumina N° 4 (1 μm). Ao final da preparação, as amostras apresentaram 36 mm de diâmetro e espessura de 1 mm. A solução utilizada no compartimento de geração foi 0,5 mol/L H_2SO_4 + 10 mg/L As_2O_3 ; por outro lado, utilizou-se solução contendo 0,1 M NaOH na célula de detecção. Ambas as soluções foram desaeradas durante 15 minutos antes do início do ensaio. Utilizou-se contra-eletródo de platina e eletródo de referência de calomelano saturado (ECS) em ambos os compartimentos da célula.

Ao iniciar-se o ensaio de permeação de hidrogênio, aplicou-se um potencial de +300mV na célula de detecção para garantir a polarização anódica em relação ao ECS. Uma vez

alcançados valores desprezíveis de corrente, aplicou-se uma densidade de corrente catódica igual a 5 mA/cm² para eletrolisar a solução da célula de geração e promover a entrada de hidrogênio. Ao final do ensaio, para o cálculo dos parâmetros de permeação, utilizou-se as expressões contidas na Tabela 02. Para a difusividade aparente de hidrogênio (expressão (02)), optou-se por utilizar a média dos valores obtidos pelo método do *time-lag* e do tempo médio.

Tabela 02 – Expressões utilizadas para cálculo dos parâmetros de permeação de hidrogênio

| Parâmetro calculado | Expressão utilizada |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fluxo de permeação | $J_{ss} = \frac{i_p^\infty}{F \cdot A}$ (02) |
| Permeabilidade | $\varphi = J_{ss}L = \frac{i_p^\infty \cdot L}{F \cdot A}$ (03) |
| Difusividade aparente | $D_{aparente} = \frac{D_{aparente}(t_{1/2}) + D_{aparente}(\tau_{lag})}{2} \Rightarrow$ $D_{aparente} = \frac{\frac{0,14 \cdot L^2}{t_{1/2}} + \frac{L^2}{2 \cdot \tau_{lag}}}{2}$ |
| Solubilidade aparente | $S = \frac{\varphi}{D_{aparente}}$ (05) |

Onde:

J_{ss} é o fluxo em regime permanente [mol H/(s · cm²)];

i_p^∞ é a corrente em regime permanente (A);

F é a constante de Faraday (C · mol⁻¹);

A a área (cm²);

φ é a permeabilidade [mol H/(s · cm)];

L é a espessura da amostra (cm);

$D_{aparente}$ é a difusividade aparente de hidrogênio (cm²/s);

$t_{1/2}$ é o tempo para que $0,50 = J/J_{ss}$ na curva de permeação;

τ_{lag} é 0,63 vezes o tempo de regime permanente;

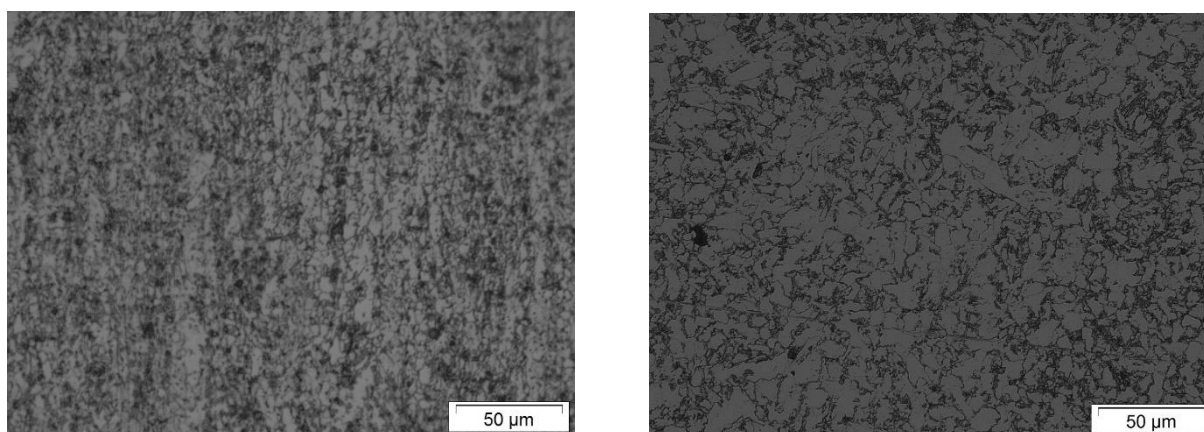
S é a solubilidade aparente (molH/cm⁻³).

Fonte: (Autoria própria)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que a área de exposição da amostra – e, desta forma, o estudo da permeação de hidrogênio – deu-se em especial nos passes de raiz das juntas soldadas, são apresentadas, na Figura 02, as micrografias do metal de base (Figura 02 a)), bem como da zona fundida (ZF) dos passes de raiz (Figura 02 b)) – executados pelo processo de soldagem GTAW – a fim de que se possa visualizar as mudanças microestruturais advindas dos ciclos térmicos de soldagem.

Figura 02 – Micrografias com 500x de aumento. Reagente Nital 3%. a) Metal de base; b) Junta soldada (zona fundida dos passes de raiz)

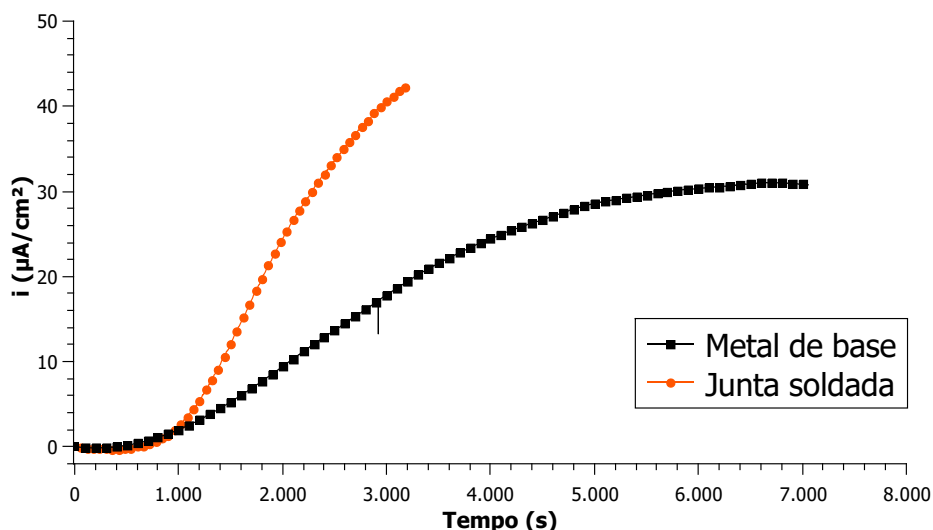


Fonte: (Autoria própria)

Os exames micrográficos evidenciaram que a microestrutura da ZF apresentou grãos de ferrita poligonal mais grosseiros, além de melhor distinção das regiões enriquecidas de carbono – devido à maior expulsão de carbono da ferrita durante o resfriamento. Por outro lado, o metal de base, além de apresentar microestrutura bastante refinada, apresentou grãos bastante deformados e alongados (*pancake*), bem como maior grau de bandeamento, devido às características do processo de fabricação – como as condições de laminação empregadas e a taxa de resfriamento à qual o material foi submetido (LLEWELLYN; HUDD, 1998).

A Figura 03 apresenta as curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio do metal de base e da junta soldada do aço API 5L X80. A permeação de hidrogênio nas amostras foi ao longo da direção de laminação do material, ou seja, transversal à espessura. Apesar de não ser apresentada nos gráficos do presente trabalho, é válido ressaltar que, devido à oxidação do aço sob polarização anódica na célula de detecção, as curvas geradas apresentaram queda de corrente inicial que, apesar de ser uma ocorrência característica do ensaio, não está associada com o fluxo de hidrogênio pela membrana metálica. Portanto, o ponto correspondente a zero segundos nas curvas de permeação correspondem ao momento de aplicação da densidade de corrente catódica na célula de geração de hidrogênio.

Figura 03 – Curvas de permeação eletroquímica de hidrogênio do metal de base e da junta soldada



Fonte: (Autoria própria)

A partir das curvas de permeação de hidrogênio foi possível, então, calcular, o coeficiente de Difusividade aparente (D_{aparente}), a Permeabilidade (P) e a Solubilidade aparente (S); os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 03. No presente trabalho, o uso do termo “difusividade aparente” (e não “difusividade efetiva”) mostra-se mais adequado, pois tal parâmetro foi calculado a partir do primeiro transiente de permeação, ou seja, leva em consideração os efeitos dos aprisionadores de hidrogênio (ARAÚJO, 2017).

Tabela 03 – Parâmetros de permeação eletroquímica de hidrogênio

| Condição | D_{aparente} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | P [$\text{molH} \cdot (\text{s} \cdot \text{cm})^{-1}$] | S ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| MB | $1,03 \times 10^{-6}$ | $6,40 \times 10^{-11}$ | $8,30 \times 10^{-5}$ |
| Junta soldada | $1,46 \times 10^{-6}$ | $9,73 \times 10^{-11}$ | $9,02 \times 10^{-5}$ |

Fonte: (Autoria própria)

Os parâmetros calculados são ligeiramente maiores na junta soldada em relação aos valores obtidos para o metal base; no entanto, os valores apresentam a mesma ordem de grandeza para as três propriedades. Os valores calculados são coerentes com os observados na literatura corrente, considerando-se as diferenças das condições experimentais e dos procedimentos de soldagem (HAN; JING; XU, 2012; ZHOU et al., 2019).

A maior difusividade aparente da junta soldada pode ser primeiramente explicada pela granulometria mais grosseira da mesma em relação àquela observada no metal de base, uma vez que contornos de grão atuam como aprisionadores de hidrogênio, enquanto que, na contramão, grãos de ferrita poligonal maiores favorecem a mobilidade e permeabilidade de tal elemento na rede cristalina do material (LIU et al., 2019).

Além disso, o maior grau de bandeamento observado no metal de base também contribui para a redução da difusividade do hidrogênio, uma vez que a disposição alternada das camadas de ferrita e perlita obrigam o hidrogênio a atravessar a perlita e, conseqüentemente, se difundir por barreiras microestruturais formadas por carbonetos (TAU; CHAN, 1996).

Por outro lado, os ciclos térmicos de soldagem são capazes de induzir a formação de defeitos cristalinos no material os quais podem aumentar a quantidade de sítios de alocação de hidrogênio. Tais sítios, oriundos das deformações plásticas decorrentes do processo de soldagem, explicam o aumento da solubilidade aparente de hidrogênio percebida no material (NIWA; SHIKAMA; YONEZU, 2015).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, o método galvanostático foi utilizado com o objetivo de avaliar a influência dos ciclos térmicos de soldagem nos parâmetros de permeação de hidrogênio em chapas de aço API 5L X80 fabricadas no Brasil. Os resultados mostraram que as mudanças microestruturais oriundas do processo de soldagem implicaram em mudanças na curva de permeação por hidrogênio, acarretando em aumento nos valores de difusividade aparente, permeabilidade e solubilidade aparente. Os principais fatores da junta soldada que contribuíram para tal resultado foram o crescimento do grão de ferrita poligonal, o menor grau de bandeamento e a possível formação de novos sítios de alocação de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da Bolsa de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora – DT Nível 2 (bolsa nº 308251 / 2020-2), e à Agência de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) para concessão de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

ALIPOORAMIRABAD, Houman; PARADOWSKA, Anna; GHOMASHCHI, Reza; REID, Mark. Investigating the effects of welding process on residual stresses , microstructure and mechanical properties in HSLA steel welds. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 28, p. 70–81, 2017. DOI: 10.1016/j.jmapro.2017.04.030.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **AWS D1.1/D1.1M:2010. Structural Welding Code - Steel**, 2010.

ARAÚJO, Danielle Freire De. Determinação de parâmetros cinéticos e de aprisionamento do hidrogênio em aços API 5L X60, X65 e X70 pela técnica de permeação eletroquímica. **Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande**, 2017.

ASTM G148. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, v. i, n. Reapproved 2018, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1520/G0148-97R18.2.

BAI, Yong. **Pipelines and risers**. Elsevier, 2001.

BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A. H. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. **Materials Science and Engineering: A**, v. 507, n. 1, p. 167–173, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.064>.

BP. Statistical Review of World Energy. n. 69th edition, 2020. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.

HAN, Y.; JING, Huang; XU, Lianyong. Welding heat input effect on the hydrogen permeation in the X80 steel welded joints. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 216–222, 2012. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.036.

LIU, Michael A.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, Pedro E. J.; BARRAZA-FIERRO, Jesus I.; CASTANEDA, Homero; SRIVASTAVA, Ankit. Microstructural influence on hydrogen permeation and trapping in steels. **Materials & Design**, v. 167, p. 107605, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107605>.

LLEWELLYN, David; HUDD, Roger. **Steels: metallurgy and applications**. 1998.

MACHADO, Ivan Guerra. **Soldagem & técnicas conexas: processos**. 1996.

MARQUES, Paulo Villani; MODENESI, Paulo José. Algumas equações úteis em soldagem. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 1, p. 91–101, 2014.

MEHMOOD, Tariq; AHSAN, S. Niaz; AL-SAIF, Majid; CHEEMA, Khalid. Development of API grade linepipe steels at Saudi iron & steel company, Hadeed. *In: THE 6TH SAUDI ENGINEERING CONFERENCE*, 2002.

NIWA, Michihiro; SHIKAMA, Taiki; YONEZU, Akio. Mechanism of hydrogen embrittlement cracking produced by residual stress from indentation impression. **Materials Science and Engineering: A**, v. 624, p. 52–61, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.008>.

SIDDIQUI, Afzal; FLETEN, Stein Erik. How to proceed with competing alternative energy technologies: A real options analysis. **Energy Economics**, v. 32, n. 4, p. 817–830, 2010. DOI: [10.1016/j.eneco.2009.12.007](https://doi.org/10.1016/j.eneco.2009.12.007).

SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO - SDP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural - 2020. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)**, Número 124, 2021.

TAU, L.; CHAN, S. L. I. Effects of ferrite/pearlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel. **Materials Letters**, v. 29, n. 1, p. 143–147, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00140-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00140-1).

VILLALOBOS, Julio C.; DEL-POZO, Adrian; CAMPILLO, Bernardo; MAYEN, Jan; SERNA, Sergio. Microalloyed steels through history until 2018: review of chemical composition, processing and hydrogen service. **Metals**, v. 8, n. 5, p. 351, 2018.

ZHAO, Weimin; ZHANG, Timing; ZHAO, Yujiao; SUN, Jianbo; WANG, Yong. Hydrogen permeation and embrittlement susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment. **Corrosion Science**, v. 111, p. 84–97, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.029>.

ZHOU, Chengshuang; YE, Baoguo; SONG, Yangyang; CUI, Tiancheng; XU, Peng; ZHANG, Lin. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 40, p. 22547–22558, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.239>.