AVALIAÇÃO INTEGRADA DE MECANISMOS DE FALHA POR CORROSÃO EM DUTOS

Alysson Helton Santos Bueno

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

_____
Prof. Lucio Sathler, D. Sc.

_____
Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D. Sc.

_____
Prof. Fernando Luiz Bastian, D. Sc.

_____
Prof. José Maurílio da Silva, D. Sc.

_____
Prof. José Luiz de França Freire, D. Sc.

_____
Prof. Ivan Napoleão Bastos, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO DE 2007

BUENO, ALYSSON HELTON SANTOS

Avaliação integrada de mecanismos de falha por corrosão em dutos [Rio de Janeiro] 2007

XXIX. 269 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Avaliação de Integridade estrutural

2. Dutos e Corrosão

I. COPPE/UFRJ II.Título (Série)

"Sábio é aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina."

(Cora Coralina)

"Sem a curiosidade que me move, que me inquieta, que me insere na busca, não aprendo nem ensino."

(Paulo Freire)

A Deus, meus Pais e minha namorada que sempre me apoiaram neste momento de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por tornar possível esta conquista e que sempre me iluminou pelos caminhos da vida.

A meus Pais, pelo apoio, incentivo, carinho e amor. Sem eles este sonho não teria se tornado realidade.

À minha querida Maria Angélica, pelo apoio e principalmente por proporcionar muito amor e alegrias em meu coração durante todos esses anos juntos.

A minha Irmã, pelo seu amor, pelas suas palavras de otimismo e pela sua oração.

Ao mestre José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, pela amizade conquistada, pela confiança em nosso trabalho, pelos ensinamentos e pela excelente orientação.

Ao prof. Lúcio Sathler, pelos ensinamentos e orientação na análise dos resultados.

Ao prof. Miranda, pelos conhecimentos compartilhados e a quem tenho um inestimável carinho.

Ao prof. Bianchini, que me mostrou este fascinante mundo da corrosão.

A UFSJ que me proporcionou a base para esta vitória.

Ao Técnico e amigo Flávio, pela confecção das células para realização dos ensaios e pelos Safáris realizados para coleta de material em campo.

Ao Amigo e técnico Alecir, pela confecção dos corpos-de-prova e pelas boas conversas e risadas acompanhados de uma boa loira gelada.

Aos técnicos Antônio, Robson, Laércio, Júlio, Nelson, Jackson, Reinaldo e Roberto pelo apoio técnico nos ensaios.

Aos Engenheiros e técnicos responsáveis pela manutenção de faixa do gasoduto PQU, pelo excelente apoio aos trabalhos de campo.

Ao Engenheiro Antônio Carlos Ribeiro pela competência e amizade.

Aos amigos de laboratório: Leila, Helga, Daniel, Ladmir, Leila Bucci, Jefferson, Cezar, Laísa, Jaqueline, Vitor, João Carlos, Jelma, João, Eduardo, Fabíola, Carol. Elisa, Uara, Dayanne, Alfredo e Milena.

Aos amigos Thales e Jefferson pelo apoio, amizade e boas conversas.

A Finep, Capes, CNPq, PQU e Coppetec, pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.).

AVALIAÇÃO INTEGRADA DE MECANISMOS DE FALHA POR CORROSÃO EM DUTOS

Alysson Helton Santos Bueno

Agosto/2007

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O controle de corrosão em dutos envolve o levantamento e análise de dados originados por diferentes métodos de inspeção e práticas de rotinas de manutenção e reparo. Neste caso, um programa de gerenciamento de integridade de dutos contra corrosão deve analisar de forma integrada todas as informações de dados de inspeção para manter níveis elevados de confiabilidade e continuidade operacional das instalações.

Neste trabalho são analisados conceitos relacionados com os processos corrosivos possíveis de se desenvolver em dutos, bem como é proposta uma metodologia que avalia de forma integrada os diferentes recursos tecnológicos disponíveis para monitoramento e controle de processos de corrosão em dutos. A metodologia apresenta uma ordem lógica e integrada de análise de dados, que considera análises para verificação de conformidade dos aços segundo a norma API 5L, avaliação de estabilidade de solos ao longo de uma faixa de um duto, avaliação dos dados de inspeção por DCVG, avaliação do sistema de proteção catódica, avaliação da corrosividade dos solos, avaliação de influências de correntes de interferência e avaliação dos dados de PIG instrumentados. Esta metodologia agrega resultados de avaliações em laboratório, direcionadas dentro do objetivo de fornecer informações complementares que ampliem a capacidade de análise, com ganho em eficiência no gerenciamento do processo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

INTEGRITY EVALUATION OF PIPELINE CORROSION FAILURE MECHANISMS

Alysson Helton Santos Bueno

August/2007

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Department: Materials and Metallurgical Engineering

The pipeline corrosion control demands the collection and analysis of data obtained through some different methods of inspection and maintenance routines. Therefore, the pipeline corrosion integrity management programs should identify, mitigate and implement actions to prevent corrosion failure and maintain high levels of reliability and continuous operation.

This research aims at analyzing the concepts related to the corrosion processes which are likely to happen in a pipeline, as well as, proposing a methodology that evaluates, in an integrated way, the different corrosion control resources technologies. This methodology presents a logical order of data analysis, taking into consideration the analysis to verify the steel conformity in relation to the standard API 5L, soil instability evaluation, DCVG inspection data evaluation, cathodic protection evaluation, soil corrosivity evaluation, interference currents evaluation and Instruments PIG data evaluation. This methodology gathers laboratory results which are focused on the objective to supply complementary information that can extend analysis capacity, aiming at efficiency gain in process management.

ÍNDICE ANALÍTICO

PÁGINA

CAPÍTULO 1 –

INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO 2 – MECANISMOS DE CORROSÃO EM

DUTOS..... 5

2.1 - CORROSÃO EXTERNA.....7

2.2 - CORROSÃO INTERNA..... 15

2.3 – CORROSÃO SOB TENSÃO - CST.....20

2.4 - FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO - FH..... 24

2.5 – CORROSÃO BACTERIOLÓGICA.....26

2.6 - CORROSIVIDADE DO SOLO.....27

2.7 - MOVIMENTAÇÃO DE SOLO.....31

2.8 – SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA INEFICIENTE.....32

2.9 – CORRENTE DE INTERFERÊNCIA.....37

2.10 - FALHAS NO REVESTIMENTO..... 39

2.11 - DANOS POR TERCEIROS/VANDALISMO..... 42

2.12 - NATUREZA – RELÂMPAGO TEMPESTADE..... 43

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS FÍSICOS DE INSPEÇÃO E SISTEMAS DE

PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO..... 44

3.1 – MÉTODO PARA DETECÇÃO DE DEFEITOS METÁLICOS - PIGS INSTRUMENTADOS..... 44

3.2– MÉTODO PARA DETECÇÃO DE DEFEITOS NO REVESTIMENTO..... 45

3.2.1 - TÉCNICA DE DCVG..... 46

CAPÍTULO 4: AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE DE DUTOS CORROÍDOS..... 52

4.1 - MÉTODOS DE GESTÃO DE INTEGRIDADE ESTRUTURAL..... 56

4.1.1 – NORMAS API 580 E 581 - INSPEÇÃO BASEADA EM RISCO.....59

4.1.2 - ÁRVORE DE FALHA..... 65

4.1.3 – DOCUMENTO ASME B31.8S – 2001..... 65

4.1.3.1 – INTEGRAÇÃO E REVISÃO DE DADOS..... 67

4.1.3.2 – AVALIAÇÃO DE RISCO.....69

4.1.3.3 – AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE..... 71

4.1.3.4 – RESPOSTAS PARA A AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE..... 72

CAPÍTULO 5: AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE ALGUNS MECANISMOS DE CORROSÃO - ENSAIOS LABORATORIAIS E "IN SITU" – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 73

5.2.1 – AVALIAÇÃO DE AÇOS DA CLASSE API 5L..... 73

5.2.2 – AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DOS SOLOS..... 80

5.2.3 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....88

5.2.3.1 – ENSAIOS DE POL. EM EXTRATOS AQUOSOS DE SOLOS..... 93

5.2.3.2 – SOLUÇÃO SINTÉTICA NS4 + TIOSULFATO..... 100

5.2.4 – ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGENIO.....106

5.2.5 – ENSAIOS DE TRAÇÃO SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO.....119

5.2.5.1 – ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM EXTRATO AQUOSO DE SOLO COM pH PRÓXIMO DO NEUTRO..... 123

5.2.5.1.1 – AÇO API X60..... 123

5.2.5.1.2 – AÇO API X80..... 127

5.2.5.2 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4..... 131

5.2.5.2.1 – AÇO API X60..... 131

5.2.5.2.2 – AÇO API X80.....136

5.2.5.3 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS REFERENTES AOS ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD EM SOLUÇÃO NS4 E EXTRATO AQUOSO DE SOLO.....139

5.2.5.4 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4 + TIOSULFATO..... 146

5.2.5.5 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4 PURA COM IMPOSIÇÃO DE POTENCIAL ACIMA DA LINHA DE EQUILÍBRIO H/H^+.....157

5.2.5.6 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4 COM TAXA DE DEFORMAÇÃO DE 9×10^{-7} s^{-1}..... 164

5.2.6 – ENSAIOS DE TRAÇÃO SOB CARGA CONSTANTE..... 172

5.2.7 – ENSAIOS DE ALCALINIZAÇÃO POR IMPOSIÇÃO DE POTENCIAIS CATÓDICOS..... 186

CAPÍTULO 6 – PLANO DE GERENCIAMENTO DE INTEGRIDADE CONTRA CORROSÃO EM DUTOS..... 189

6.1 - CORROSÃO EXTERNA..... 194

6.2 - CORROSÃO INTERNA..... 198

6.3 – CORRENTE DE INTERFERÊNCIA..... 201

6.4 - CORROSÃO SOB TENSÃO EXTERNA (CST) 201

6.5 – DANO PELO HIDROGÊNIO.....206

6.6-CORROSÃO BACTERIOLÓGICA.....216

6.7-SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA.....219

6.8- EVESTIMENTO.....230

6.9 - METODOLOGIA DE ANÁLISE INTEGRADA DE DADOS DE INSPEÇÃO.....233

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO..... 249

CAPÍTULO 8 – TRABALHOS FUTUROS.....253

CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....254

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribuição de dutos no mundo. 1

Figura 2.1: Fluxograma de avaliação de integridade utilizado por companhias chinesas. 6

Figura 2.2: Processo de avaliação de integridade da ameaça de corrosão externa. 8

Figura 2.3: Curva de resistência. 10

Figura 2.4: Processo de avaliação de integridade referente a corrosão interna. 15

Figura 2.5: Ensaios de permeação pelo hidrogênio do aço API X60 em solução NS4 pura e solução NS4 com tiosulfato. 27

Figura 2.6: Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação do aço API X60 em solução NS4 pura e solução NS4 com tiosulfato. 27

Figura 2.7: Medidas de Potencial *on/off* em mineroduto. 34

Figura 2.8: Medidas de resistividade ao longo do mineroduto. 34

Figura 2.9: Distribuição das falhas de CST com o tipo de revestimento dos dutos, TransCanadá Pipeline. 41x

Figura 3.1: Esquema simplificado do funcionamento da técnica DCVG. 46

Figura 4.1: A curva da banheira. 53

Figura 4.2: Diferentes comportamentos que a curva da banheira pode apresentar para cada equipamento. 55

Figura 4.3: Área de impacto potencial devido a uma falha no gasoduto. 58

Figura 4.4: Aplicação da inspeção RBI. 60

Figura 4.5: Cálculo de conseqüência RBI. 61

Figura 4.6: Matriz de risco. 62

Figura 4.7: Matriz de risco. 64

Figura 4.8: Processo contínuo para gerenciamento de um plano de integridade. 67

Figura 5.1: Metalografia do aço API X46. (A) com ataque de nital 2% (aumento de 100x), (B) sem ataque (aumento de 50x). 74

Figura 5.2: Metalografia do aço API X60. (A) com ataque de nital 2% (aumento de 100x), (B) sem ataque (aumento de 50x). 75

Figura 5.3: Metalografia do aço API X80. (A) com ataque de nital 2% (aumento de 100x), (B) sem ataque (aumento de 50x). 75

Figura 5.4: Análise por EDS de inclusões presentes no aço API X60. 76

Figura 5.5: Análise por EDS de inclusões presentes no aço API X60. 76

Figura 5.6: Análise por EDS do metal de base aço API X60. 76

Figura 5.7: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O, a 25º C. 90

Figura 5.8: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 1. 93

Figura 5.9: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 2. 94

Figura 5.10: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 3. 94

Figura 5.11: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 4. 95

Figura 5.12: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 5. 95

Figura 5.13: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 nas soluções desaeradas de NS4 + tiosulfato e NS4 pura. 101

Figura 5.14: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema H_2S, a 25º C. 102

Figura 5.15: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema H_2S, a 25º C, com um zoom. 102

Figura 5.16: Variação da corrente anódica entre o corpo-de-prova e o eletrodo de platina até alcançar uma corrente residual desprezível, i_r 108

Figura 5.17: Permeação de hidrogênio ao longo do ensaio. Fases: (1) obtenção de corrente residual de passivação (2) curva de permeação (estado transiente), (3) estado estacionário. 109

Figura 5.18: Conjunto de aparelhagem experimental. 109

Figura 5.19: Curva de permeação pelo hidrogênio do aço API X60 em solução extrato aquoso do solo 1, NS4 e NS4 + tiosulfato, ambiente desaerado. 110

Figura 5.20: Curva de permeação pelo hidrogênio do aço API X80 em solução extrato aquoso do solo 1, NS4 e NS4 + tiosulfato, ambiente desaerado. 111

Figura 5.21: Curva densidade de corrente de permeação vs potencial aplicado, aço API X60 em solução NS4 + tiosulfato desaerado. 114

Figura 5.22: Máquina de tração para ensaios de baixa taxa de deformação - BTD. 120

Figura 5.23: Desenho do corpo-de-prova de tração do tipo BTD. 121

Figura 5.24: Desenho esquemático da preparação da seção longitudinal do corpo-de-prova para análise metalográfica 122

Figura 5.25: Ensaio de tração BTD do aço API X60, em extrato aquoso desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 124

Figura 5.26: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 125

Figura 5.27: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 126

Figura 5.28: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com aumento de 120x e com ataque de nita 2%. 126

Figura 5.29: Ensaio de tração BTD do aço API X80, em extrato aquoso desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 128

Figura 5.30: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 129

Figura 5.31: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 130

Figura 5.32: MO – Seção longitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x. 130

Figura 5.33: Ensaio de tração BTD do aço API X60, em solução NS4 desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 132

Figura 5.34: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 133

Figura 5.35: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 134

Figura 5.36: MO –Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x. 134

Figura 5.37: Ensaio de tração BTD do aço API X80, em solução NS4 desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 136

Figura 5.38: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 137

Figura 5.39: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 138

Figura 5.40: MO –Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x. 138

Figura 5.41: Tempo de ruptura do aço API X60 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 140

Figura 5.42: Deformação final do aço API X60 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 140

Figura 5.43: Redução de área do aço API X60 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 141

Figura 5.44: Tempo de ruptura do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 141

Figura 5.45: Deformação final do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 142

Figura 5.46: Redução de área do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 142

Figura 5.47: Curva de potencial aplicado vs relação de deformação, aços API X60 e X80 em extrato aquoso desaerado. 145

Figura 5.48: Curva de potencial aplicado vs relação de deformação, aços API X60 e X80 em solução NS4 desaerada. 145

Figura 5.49: Ensaio de tração BTD do aço API X80, em solução NS4 + tiosulfato e NS4 pura, realizado nos potenciais de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 147

Figura 5.50: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 149

Figura 5.51: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 149

Figura 5.52: MO – Seção longitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de corrosão) com ataque de nital 2% e aumento de 120x. 150

Figura 5.53: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 151

Figura 5.54: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 151

Figura 5.55: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x. 152

Figura 5.56: Tempo de ruptura do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 pura e NS4 + tiosulfato, ambas desaeradas e nas condições de potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 154

Figura 5.57: Deformação final do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 pura e NS4 + tiosulfato, ambas desaeradas e nas condições de potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 154

Figura 5.58: Redução de área do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 pura e NS4 + tiosulfato, ambas desaeradas e nas condições de potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 155

Figura 5.59: Ensaio de tração BTD do aço API X60, em solução NS4 desaerada, realizado nos potenciais 100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e de 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 158

Figura 5.60: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 159

Figura 5.61: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 160

Figura 5.62: MO –Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x. 160

Figura 5.63: Tempo de ruptura do aço API X60 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar, em solução NS4 desaerada e nas condições de potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 162

Figura 5.64: Deformação final do aço API X60 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar, em solução NS4 desaerada e nas condições de potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 163

Figura 5.65: Redução de área do aço API X60 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar, em solução NS4 desaerada e nas condições de potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 163

Figura 5.66: Ensaio de tração BTD do aço API X46, em solução NS4 desaerada, realizados nos potenciais de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, com taxas de deformação de $9 \times 10^{-7} s^{-1}$ e $9 \times 10^{-6} s^{-1}$. 165

Figura 5.67: MEV - Vista lateral do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado em extrato aquoso desaerado de solo com pH próximo do neutro(Potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x10^{-7} s^{-1}) com aumento de 20x. 166

Figura 5.68: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado em extrato aquoso desaerado de solo com pH próximo do neutro (Potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x. 167

Figura 5.69: Corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado no potencial de corrosão com taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}. Incidência de fratura dúctil e corrosão generalizada. 167

Figura 5.70: MEV - Vista lateral do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x10^{-7} s^{-1}) com aumento de 20x. 168

Figura 5.71: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado na solução NS4 (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x. 168

Figura 5.72: Corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado na solução NS4 com imposição do potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}. 169

Figura 5.73: Deformação final do aço API X46 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar e na solução NS4 desaerada. Nas condições de potencial de corrosão e a 300 mV abaixo do potencial de corrosão, com imposição de taxas de deformação de 9 x 10^{-6} e 9 x 10^{-7} s^{-1}. 170

Figura 5.74: Redução de área do aço API X46 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar e na solução NS4 desaerada. Nas condições de potencial de corrosão e a 300 mV abaixo do potencial de corrosão, com imposição de taxas de deformação de 9×10^{-6} e 9×10^{-7} s^{-1}. 170

Figura 5.75: Curva tensão constante imposta vs tempo do ensaio de carga constante para o aço API X60 em solução NS4, realizado ao ar e nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+ e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 174

Figura 5.76: Ensaio de tração BTD do aço API X60 após ensaio de carga constante em solução NS4, realizado ao ar e nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+ e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 174

Figura 5.77: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 pura desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 176

Figura 5.78: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1. 176

Figura 5.79: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 pré ensaiado na solução NS4 (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+), com aumento de 120x e com ataque de nita 2%. Sem ocorrência de trincamento. 177

Figura 5.80: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x. 178

Figura 5.81: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão). Vista lateral com foco na trinca e aumento de (A) 50x, (B) 200x e (C) 500x. 178

Figura 5.82: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de (A) 200x, (B) 500x e (C) 1000x e foco na trinca. 179

Figura 5.83: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão), com aumento de 120x e com ataque de nital 2%. 179

Figura 5.84: Tempo de ruptura do aço API X60 pré-ensaiado em carga constante ao ar, em solução NS4 desaerada nos potencias de 100 acima da linha H/H^+ e de 300 abaixo do potencial de corrosão. 180

Figura 5.85: Deformação final do aço API X60 pré-ensaiado em carga constante ao ar, em solução NS4 desaerada nos potencias de 100 acima da linha H/H^+ e de 300 abaixo do potencial de corrosão. 181

Figura 5.86: Redução de área do aço API X60 pré ensaiado em carga constante ao ar, em solução NS4 desaerada nos potencias de 100 acima da linha H/H^+ e de 300 abaixo do potencial de corrosão. 181

Figura 5.87: Célula eletroquímica contendo a chapa de aço sem coloração rosa, que foi ocasionada pela reação de redução do hidrogênio devido o potencial catódico imposto. (A) Potencial de corrosão e (B) 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 187

Figura 5.88: Célula eletroquímica contendo a chapa de aço com coloração rosa, que foi ocasionada pela reação de redução do hidrogênio devido o potencial catódico imposto. (A) Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e (B) 1000 mV abaixo do potencial de corrosão. 188

Figura 6.1: Simbologia da árvore de falha. 191

Figura 6.2: Árvore de falhas geral proposta para análise de processos de danos em dutos. 192

Figura 6.3: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão externa em dutos. 194

Figura 6.4: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão interna em oleodutos, minerodutos e gasodutos que transportem gás úmido. 199

Figura 6.5: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão interna em gasodutos que transportem gás seco. 199

Figura 6.6: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão sob tensão externa em dutos. 202

Figura 6.7: Árvore de falha para o mecanismo de danos pelo hidrogênio em dutos. 208

Figura 6.8: Perfil de proteção catódica em seção do duto (Potencial *on*) 212

Figura 6.9: Curva de resistência de dados de inspeção por PIG instrumentado 218

Figura 6.10: Medidas de potencial natural do aço carbono ao longo aa faixa de servidão de um mineroduto. 227

Figura 6.11: Árvore de falhas para o revestimento em dutos enterrados. 230

Figura 6.12: Fluxograma da metodologia de avaliação de integridade em relação a processos de corrosão em dutos. 235

Figura 6.13: Fluxograma de análise de defeitos obtidos pela técnica DCVG. 236

Figura 6.14: Fluxograma de otimização do sistema de proteção catódica em dutos. 239

Figura 6.15: Método de análise das descontinuidades ou defeitos detectados pela inspeção com o PIG. 245

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Parâmetro resistividade utilizado pelo documento ASME B31-8S para avaliar a corrosividade do solo. 13

Tabela 2.2: Potencial de corrosividade do fluido transportado em função da perda de massa do cupom instalado. 17

Tabela 2.3: Parâmetros relacionados por Steinrath para se avaliar a corrosividade do solo. 30

Tabela 2.4: Índice total da agressividade do solo segundo Steinrath. 30

Tabela 2.5: Parâmetro utilizado no índice de Steinrath modificado, onde o potencial redox é substituído pela BRS. 31

Tabela 2.6: Inspeção da proteção catódica do duto através do Potencial *on/off*. 33

Tabela 3.1: Tipos de Pigs instrumentados existentes e suas utilizações. 45

Tabela 3.2: Severidade dos defeitos encontrados pela técnica DCVG. 48

Tabela 3.3: Estados eletroquímicos em que um defeito no revestimento pode estar. 49

Tabela 4.1: Descrição das etapas da curva da banheira. 54

Tabela 4.2: Classificação da densidade populacional para cálculo da conseqüência de modos de falhas em gasodutos. 63

Tabela 5.1: Medidas de dureza dos aços API em estudo. 77

Tabela 5.2: Propriedades mecânicas dos aços API X46, X60 e X80. 78

Tabela 5.3: Análises químicas dos materiais em estudo. 78

Tabela 5.4: Parâmetros físicos químicos e bacteriológicos das amostras de solos coletadas. 82

Tabela 5.5: Cálculo dos índices de Steinrath e Steinrath modificado. 82

Tabela 5.6: Classificação da corrosividade dos solos segundo potencial redox, resistividade, índices de Steinrath e Steinrath modificado. 85

Tabela 5.7: Composição química das soluções NS4 e NS4+ tiosulfato 10^{-2}M. 89

Tabela 5.8: Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos nas condições aeradas e desaeradas, para o aço API X60 nos solos em estudo. 96

Tabela 5.9 – Potenciais de corrosão medidos em laboratório e "*in situ*". 98

Tabela 5.10: Valores de densidade de correntes anódicas dos solos obtidas a 100 mV acima do potencial de corrosão. 99

Tabela 5.11: Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição desaerada, para o aço API X60 na solução NS4 + tiosulfato. 103

Tabela 5.12: Valores de densidade de correntes anódicas das soluções NS4 e NS4 + tiosulfato obtidas a 100 mV acima do potencial de corrosão. 104

Tabela 5.13: Densidades de correntes dos ensaios de permeação pelo hidrogênio nos aços API X60 e X80. 113

Tabela 5.14: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para os ensaios no aço API X60 e X80, em solução NS4 + tiosulfato, NS4 e extrato aquoso, todas em ambiente desaerado. 115

Tabela 5.15: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio H/H^+ para os ensaios no aço API X60 e X80, em solução NS4 + tiosulfato, NS4 e extrato aquoso. 116

Tabela 5.16: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X60 em extrato aquoso desaerado do solo 1, nos potenciais de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 125

Tabela 5.17: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 em extrato aquoso desaerado, nos potenciais de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 129

Tabela 5.18: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X60 em solução NS4 desaerada, nos potenciais de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 133

Tabela 5.19: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 em solução NS4 desaerada, ao ar e nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão. 137

Tabela 5.20: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial imposto e o potencial de equilíbrio H/H^+ para os ensaios nos aços API X60 e X80, nas soluções NS4 e extrato aquoso de solo com pH próximo do neutro, ambas desaeradas. 144

Tabela 5.21: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 na solução NS4 + tiosulfato, nos potenciais de corrosão, 300 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 148

Tabela 5.22: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X60 na solução NS4 desaerada, nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+, potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 159

Tabela 5.23: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X46 em solução NS4 desaerada, com taxas de deformação de 9×10^{-6} e 9×10^{-7} s^{-1}, e nos potenciais de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. 166

Tabela 5.24: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD ao ar para o aço API X60 dos corpos-de-prova pré-ensaiados em carga constante, na solução NS4 desaerada, nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+, 300 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar. 175

Tabela 5.26: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial imposto e o potencial de equilíbrio H/H^+ para os ensaios no aço API X60 na solução NS4 desaerada. 182

Tabela 6.1: Confrontação dos critérios de proteção catódica adotados pela norma ISO 15-589-1 e os critérios propostos neste trabalho. 229

Tabela 6.2: Método de análise dos defeitos detectados pela técnica DCVG. 242

LISTA DE SIMBOLOGIA

A/A: Status eletroquímico anódico/anódico

A/C: Status eletroquímico anódico/catódico

API: Americam Petroleum institute

BRS: Bactérias redutoras de sulfato

C/C: Status eletroquímico catódico/catódico

Cp: Corpo-de-prova

CST: Corrosão sob tensão

$Cu/CuSO_4$: Eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre

DC: *Direct current* – Corrente contínua

DCVG: *Direct current Voltage Gradient* – Gradiente de voltagem de corrente contínua

E_0: Potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} em função da atividade dos íons Fe

E_0^0: Potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para atividade unitária dos íons Fe

ECDA: *External corrosion direct assessment* - Avaliação direta de corrosão externa

E_{corr}: Potencial de corrosão

ECS: Eletrodo de referência de calomelano saturado

EIC: *Environmentally induced cracking* – Trincamento induzido pelo meio

ENH: Eletrodo de referência de hidrogênio

FH: Fragilização pelo hidrogênio

GEO: Pig geométrico

ICDA: *Internal corrosion direct assessment*- Avaliação direta de corrosão interna

MFL: Pig Magnético

N/C: Status eletroquímico neutro/catódico

NMP/g: Número mais provável por grama

OL/RE: *Over-the-line to remote Earth* – Amplitude do gradiente de voltagem

SmYS: *Yield strength* - Tensão limite de escoamento

SPC: Sistema de proteção catódica

SSCDA: *Stress corrosion cracking direct assessment* - Avaliação direta de corrosão sob tensão externa

UT: Pig de Ultyra-som

%IR: Severidade do defeito no revestimento – Técnica DCVG

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O primeiro registro na humanidade da utilização de dutos para transporte de gás data de 2000 AC (Antes de cristo). Naquela época, os chineses utilizaram dutos de bambu para transporte de gás natural. Em 1843, foi a primeira vez que os EUA utilizaram dutos de aço para transporte de gás, isto reduziu consideravelmente as ameaças de fratura dos dutos. Contudo, somente na década de 40 que dutos de longa distância foram construídos em larga escala nos EUA, devido à demanda da segunda guerra mundial. Atualmente, dutos são utilizados em todo o mundo para transporte de gás, óleos e minérios. A figura 1.1 mostra a distribuição atual de dutos no mundo (BOREAS CONSULTANTS LIMITED AND PENSPEN GROUP, 2006).

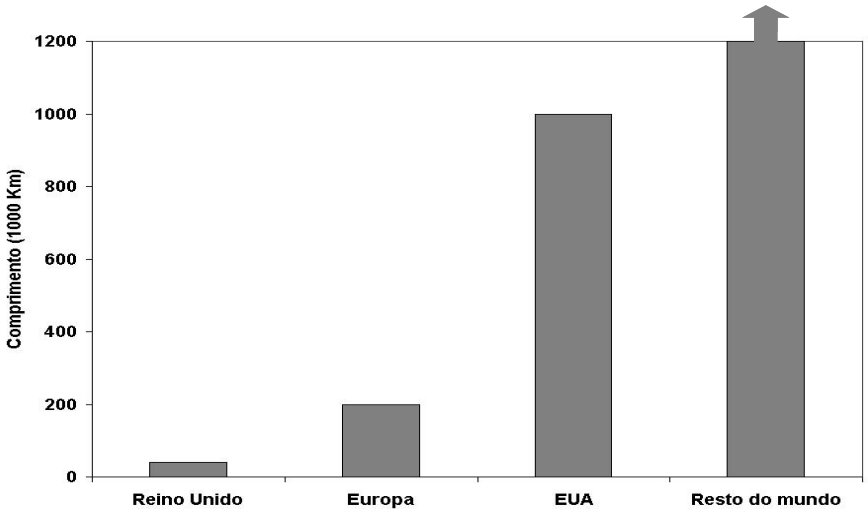


Figura 1.1: Distribuição de dutos no mundo (BOREAS CONSULTANTS LIMITED AND PENSPEN GROUP, 2006).

O principal problema relacionado com esta malha de dutos no mundo se deve a sua idade. De acordo com a Boreas Consultants Limited, em 1942 já existiam 96.000 Km de dutos nos EUA. Depois da 2º guerra mundial, grandes linhas dutoviárias foram construídas devido à demanda crescente por energia.

Nos dias atuais, 50% dos 1.000.000 Km de oleodutos e gasodutos dos EUA tem mais de 40 anos de vida. Dados do departamento de transporte dos EUA estimam que 80.000 Km de dutos devam ser reabilitados nos próximos 10 anos. Em outros países,

como a Rússia, cerca de 20% dos oleodutos e gasodutos estão próximos do final da vida útil, sendo que dentro de 15 anos, 50% já chegarão ao final de sua vida útil.

Estes dutos antigos geram para as empresas altos custos de manutenção e reparo. Vários fatores devem ser levados em consideração com relação a dutos velhos. Tal como:

- Aços antigos: Estes dutos foram construídos com aços que geralmente apresentam baixo limite de escoamento e grande quantidade de defeitos.
- Procedimentos antigos de produção, gerando soldas de baixa qualidade, concentradores de tensão, etc.
- Pontos do revestimento provavelmente deteriorados, o que pode conduzir a ocorrência de corrosão externa.
- Diferentes produtos já podem ter sido transportados por estes dutos, induzindo corrosão interna.
- Provavelmente estes dutos já sofreram modificações e reparos que não foram registrados.
- O duto pode ter sido operado com proteção catódica ineficiente por vários anos.
- Muitos grupos de gerenciamento já devem ter operados estes dutos, o que pode causar modificações no processo de gerenciamento de integridade.

Estes são apenas alguns dos possíveis problemas relacionados com dutos envelhecidos. Existem vários outros fatores a serem considerados em um processo global de gerenciamento de integridade do duto.

Para o caso específico de problemas com corrosão, tornou-se necessária a implementação de técnicas de inspeção, manutenção e controle da corrosão, resultando assim em um plano de avaliação de integridade que garanta que tais linhas de transporte possam operar sem riscos de que algum modo de falha venha a ocorrer, causando danos

materiais, econômicos, poluição ambiental, e principalmente, perdas de vidas. Neste trabalho será dada ênfase, dentro de um plano de gerenciamento de integridade, aos fatores que se relacionam com a incidência de processos corrosivos.

Com relação ao cenário nacional, a necessidade de se desenvolver um programa de gerenciamento de integridade contra corrosão em dutos decorre da crescente demanda industrial e necessidade de desenvolvimento do setor de óleo e gás do país, o que está proporcionando o desenvolvimento de diversos campos da engenharia petrolífera. No caso do setor de abastecimento e transporte de fluidos, estima-se que existam mais de 30.000 Km de dutos enterrados em todo o território nacional, sendo compostos por oleodutos, minerodutos e gasodutos, isto sem considerar os projetos já existentes de ampliação das linhas de transmissão e de distribuição de óleo, gás e minérios no país. (BUENO, 2003)

Um programa de gerenciamento de integridade de dutos deve, de forma abrangente, identificar, mitigar e implementar ações corretivas e preventivas dos diferentes mecanismos de falhas provenientes de processos corrosivos e passíveis de ocorrer em linhas dutoviárias. Com isto se tem a possibilidade de reduzir o risco de falhas estruturais causadas por corrosão.

Este programa deve apresentar uma metodologia eficiente para uma análise integrada de dados de inspeção e manutenção. Neste caso, considerando os fatores específicos de deterioração é possível detectar os pontos ao longo do duto suscetíveis a cada mecanismos de falha tais como corrosão interna, corrosão externa, corrosão sob tensão, danos pelo hidrogênio, danos no revestimento e situações de instabilidade de solo. Sendo assim, o controle de corrosão em dutos envolve o levantamento e análise de dados originados por diferentes métodos de inspeção e práticas de rotinas de manutenção e reparo. Uma análise integrada de todas as informações é essencial para que se mantenha níveis elevados de confiabilidade e continuidade operacional das instalações.

Neste trabalho são propostos conceitos com relação aos processos corrosivos possíveis de se desenvolver em dutos. Bem como, é proposta uma metodologia de avaliação de integridade de dados de inspeção para prevenção de corrosão em dutos. Neste caso, o objetivo é subsidiar o desenvolvimento de um plano de gerenciamento de integridade, com ênfase em processos corrosivos, contribuindo para a garantia de integridade do duto. Com base nestes dados será possível direcionar atividades de inspeção e de manutenção para os locais de maior potencial de falha. Desta forma, o operador do duto poderá trabalhar com uma manutenção preditiva e não corretiva, como ocorre na maioria das vezes.

A metodologia proposta apresenta uma ordem lógica e integrada de análise de dados, onde são considerados resultados de ensaios laboratoriais para as descrições e definição dos mecanismos de corrosão, dados de caracterização dos aços para verificar conformidade segunda a norma API 5L, avaliação da estabilidade do solo ao longo da faixa de servidão do duto, avaliação dos dados de inspeção do revestimento, avaliação do sistema de proteção catódica, avaliação da corrosividade dos solos ao longo do duto, avaliação de possíveis influências de correntes de interferência e avaliação de perda de espessura através de dados de PIGs instrumentados. Com base nas diversas árvores de falhas propostas, pretende-se definir as bases de uma metodologia que permita evidenciar os impactos positivos da adoção de programas dedicados de monitoração e controle de corrosão. Estas árvores auxiliarão o operador do gasoduto a ter um melhor gerenciamento da integridade do duto, bem como um melhor direcionamento dos planos de inspeção, de acordo as características e histórico que o duto apresentar.

O estudo realizado permitiu a proposição de um procedimento que analisa, de forma integrada, os diferentes recursos tecnológicos disponíveis para monitoramento e controle de processos de corrosão em dutos. Permitiu também agregar resultados de avaliações em laboratório, direcionadas dentro do objetivo de fornecer informações complementares que ampliem a capacidade de análise, com ganho em eficiência no gerenciamento de integridade.

CAPÍTULO 2 – MECANISMOS DE CORROSÃO EM DUTOS

O primeiro passo de um plano de gerenciamento de integridade de um equipamento ou estrutura é detectar e entender todos os fatores que afetam a integridade. Neste caso, para o caso da incidência de corrosão em dutos, é necessário especificar e entender todos os processos corrosivos possíveis de ocorrer em linhas dutoviárias.

Um requisito básico em um programa de gerenciamento de integridade é a integração de todas as informações pertinentes, para se alcançar uma avaliação de risco. Deste modo, é necessário que a avaliação de um determinado mecanismo de falha seja feita levando em consideração que esta falha possa ter originado a partir de dois mecanismo de falha específico.

A partir de 2002, foi exigido que todas as linhas de transmissão de gás e líquidos dos Estados Unidos e Canadá tivessem um programa de integridade de dutos (BERGER E ZERELLA, 2003). Com isto, os autores apresentaram um plano de integridade de dutos para companhias de distribuição local de gás e de líquidos. Estas companhias apresentaram dutos que percorriam a maior parte de sua extensão em locais de alta conseqüência, ou seja, as falhas podiam causar grandes desastres. Os autores consideraram as ameaças descritas no documento ASME B31.8S (ASME B31.8S, 2001) como possíveis de ocorrer no gasoduto. Foram classificadas como ameaças críticas os danos mecânicos e corrosão, sendo que a corrosão externa é a principal ameaça considerada pelos autores.

Contudo, outros autores (KANE *et.al,* 2003) relatam que a corrosão interna é o principal motivo de falhas e vazamentos em dutos. Estimativas recentes indicam que em torno de 50% das falhas verificadas em oleodutos ocorrem devido à corrosão interna, contra 15% devidas à corrosão externa, 10 % devidas a vandalismo e 25% devidas a outras causas. Para gasodutos, cerca de 30 % das falhas são devidas à corrosão interna ou externa, que predominantemente se desenvolvem de 75 a 90 % na forma de corrosão localizada.

Minxu *et al.* (MINXU *et al.* 2003) relatam que a avaliação de segurança e integridade em oleodutos chineses geralmente é considerada sob 3 aspectos:

1. Avaliação de segurança de desastres geológicos;
2. Avaliação de integridade de dutos que contém defeitos;
3. Avaliação da eficácia de proteção do revestimento.

Os autores (MINXU *et al.* 2003) relatam ainda que a avaliação de integridade de dutos que contém defeitos pode ser dividida em duas etapas subseqüentes:

1. Avaliação da resistência residual;
2. Avaliação da vida remanescente do duto.

A figura 2.1 apresenta um fluxograma com a metodologia descrita.

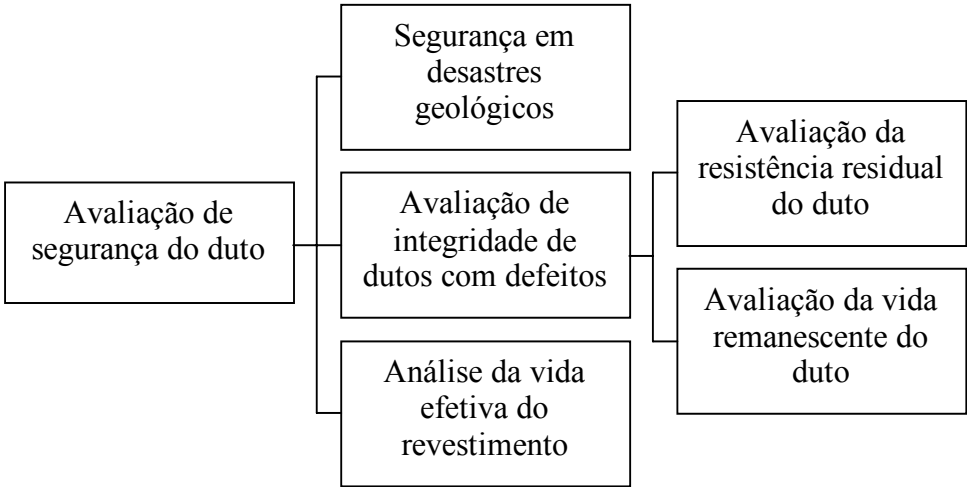


Figura 2.1: Fluxograma de avaliação de integridade utilizado por companhias chinesas (MINXU *et al.* 2003).

Os autores (MINXU *et al.* 2003) consideraram somente o aspecto de avaliação de integridade de dutos que contêm defeitos. Neste caso, correlacionam o tipo de defeito observado com o provável mecanismo de formação desse defeito verificado no duto.

O conhecimento de como os mecanismos de degradação que agem no metal é de extrema importância, uma vez que se verifica em geral na literatura que diversos

autores (LEWANDOWSKI, 2002, DEY, 2001, DEY, 2004) apresentam cálculos de probabilidade de falha e análise de vida remanescente que consideram todos os processos corrosivos oriundos de um mesmo mecanismo, que é o de corrosão generalizada. Alguns autores (MINXU *et. al,* 2003) chegam a descrever outros mecanismos de corrosão, como por exemplo, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio mas as análises são incompletas porque não avaliam de forma integrada os parâmetros que determinam a ocorrência do mesmo.

O código ASME B31.G (ASME B31.G, 1991) avalia a integridade estrutural e vida remanescente de um duto com base na forma e dimensões da área afetada pela corrosão. Apesar de o código descrever somente alguns mecanismos de corrosão em dutos, na análise final desconsidera fatores importantes que levaram à ocorrência deste processo corrosivo, apoiando a análise unicamente em uma curva de resistência, que considera somente o tamanho, profundidade e formato da área corroída, não considerando o mecanismo que causou a corrosão. A análise fica restrita a detecção dos defeitos de maior periculosidade, desconsiderando as causas que conduziram à sua ocorrência, desconsiderando ainda outros defeitos possíveis, como trincamento, que ocorrem em condições específicas.

2.1 - CORROSÃO EXTERNA

Alguns autores (BERGER e ZERELLA, 2003) relatam que através da implementação de programas de gerenciamento de integridade em companhias de distribuição de óleo e gás, ficou constatado que a incidência de corrosão externa foi o principal mecanismo de falha em dutos, no que se refere a mecanismos de falha provenientes de processos corrosivos.

A corrosão externa se inicia a partir de falhas no revestimento, fazendo com que o solo (eletrólito) entre em contato com a superfície nua do metal. Entretanto a corrosão só terá inicio se o sistema de proteção catódica estiver ineficiente. O processo corrosivo será agravado pela corrosividade do solo e poderá se desenvolver na forma de pites ou corrosão generalizada. A norma ISO 15 589-1 (ISO 15 589-1, 2003) relata que um duto

só estará protegido contra corrosão se o potencial catódico imposto for mais negativo que – 850 mV ($Cu/CuSO_4$). No capítulo 6 são discutidos e propostos critérios para ajuste de um sistema de proteção catódica (SPC) em dutos enterrados.

Thomas *et. al* (THOMAS *et. al.*, 2002) relatam que a incidência de corrosão externa pode ser proveniente de processos de corrosão atmosférica, corrosão devido à interferência de correntes de fuga e falhas no revestimento. A proteção contra a corrosão externa é sempre baseada no revestimento externo e na proteção catódica que previnem o início de processos corrosivos nas falhas do revestimento. Os autores apresentam uma árvore de falha para avaliação de integridade para esta ameaça, que está representada na figura 2.2.

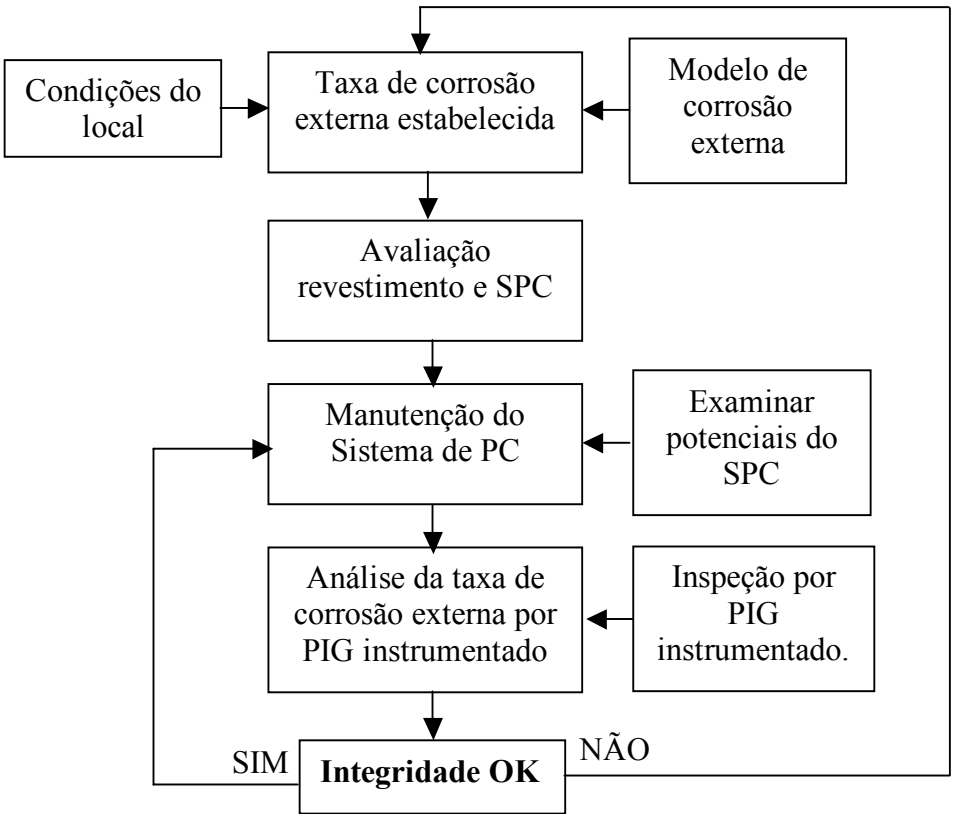


Figura 2.2: Processo de avaliação de integridade da ameaça de corrosão externa (THOMAS *et. al.*, 2002).

As técnicas atuais, utilizadas pelas equipes de manutenção e inspeção, para detecção de corrosão externa são passagem de ***pig*** inteligentes para medição da perda de

massa do metal, utilização da técnicas DCVG de inspeção do revestimento e adequação do SPC. As medidas de mitigação a serem tomadas são a troca do revestimento defeituoso e, se necessário, a troca do trecho do duto onde a perda de massa é expressiva. O documento ASME B31-G (ASME B31.G, 1991) apresenta os critérios para seleção dos defeitos a serem reparados, sendo eles:

- Todos os pontos com redução de espessura maior que 80% devem ser reparados ou substituídos imediatamente.
- Pontos com perda de espessura variando entre 10 e 80% devem ser avaliados segundo a curva de resistência do código ASME B31.G. A metodologia de gestão destes defeitos está apresentada na figura 4.10 do capítulo 4.
- Pontos com perda de espessura menor que 10% podem ser desconsiderados.

Os pontos com perda de espessura entre 10 e 80 % devem ser avaliados segundo a curva de resistência (ASME B31.G, 1991). Neste caso, todos os pontos que ficarem fora da região de aceitação deverão ser reparados. Esta curva de referência, representada na figura 2.3, avalia se a perda de massa observada é aceitável para se manter o nível de segurança exigido em um plano de gerenciamento de integridade.

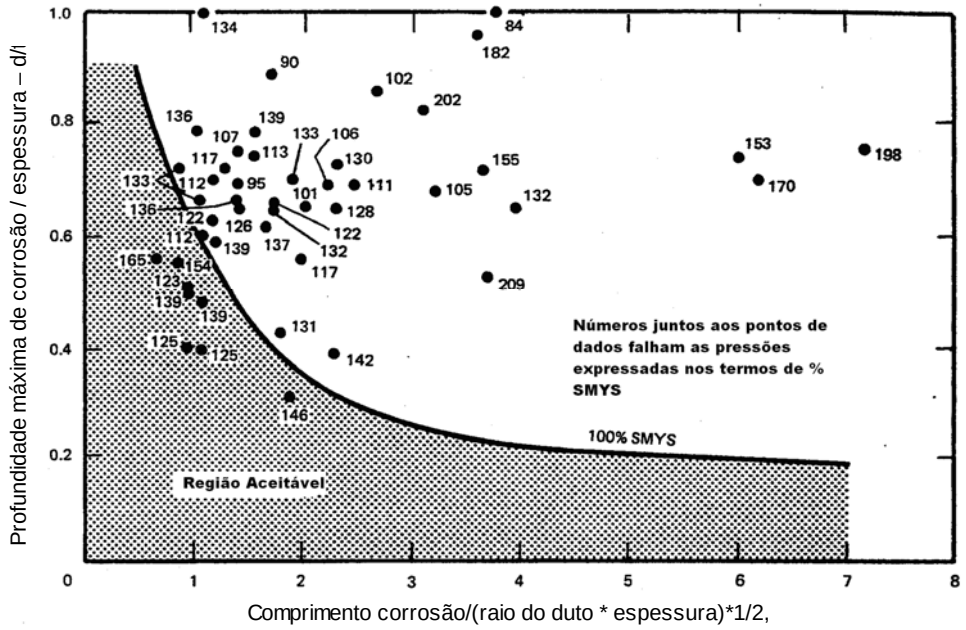


Figura 2.3: Curva de resistência (ASME B31.G – 2001).

O documento ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) inclui como corrosão externa as corrosões galvânicas e corrosão microbiológica. Os dados mínimos que o documento ASME exige para avaliação de risco de corrosão externa em uma seção de duto são:

- Tempo de instalação
- Tipo de revestimento
- Condições do revestimento
- Anos de proteção catódica instalada corretamente
- Anos de proteção catódica instalada ineficientemente
- Anos sem proteção catódica
- Características do solo
- Dados de inspeção por ***pig*** e DCVG
- Corrosão microbiológica detectada ou não
- Histórico de falhas
- Diâmetro do gasoduto
- Espessura do gasoduto

- Percentual da tensão de operação (% Tensão limite de escoamento)
- Informações de testes hidrostáticos

A partir da avaliação destes dados serão então priorizadas as atividades de mitigação e avaliação de integridade residual do duto. A reavaliação de integridade no intervalo entre a construção do duto e a primeira avaliação deve ser feita de acordo com a solicitação a que o duto estará submetido, ou seja:

- 10 anos – Para tensões impostas acima de 60% limite de escoamento.
- 13 anos – Para tensões impostas entre 50% a 60% do limite de escoamento.
- 15 anos – Para tensões impostas entre 30 a 50% do limite de escoamento.
- 20 anos - Para tensões impostas entre 20 a 30% do limite de escoamento.

O documento BS 31-8S (ASME B31.8S – 2001) apresenta três métodos de avaliação de integridade com relação à corrosão externa. São eles inspeção in line, avaliação direta e teste de pressão. Após a avaliação de integridade ser feita, as respostas obtidas e correções implementadas devem ser documentadas a fim de verificar a efetividade do programa e para confirmação dos intervalos de reavaliação. Os dados a serem documentados são:

- Número de falhas em testes hidrostáticos causados por corrosão externa;
- Número de reparos resultantes da inspeção in line;
- Número de reparos resultantes de avaliação direta;
- Número de vazamentos por corrosão externa.

Os métodos de avaliação direta descritos pelo documento ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) e pela norma NACE RP0502 (NACE 0502-2002) apresentam um processo de análise que é dividido em quatro etapas, chamado de ECDA (*external corrosion direct assessment*). Este processo formaliza o uso de métodos de inspeção acima do solo (na superfície) e integra os dados de inspeção de campo e testes com características físicas do duto. É importante ressaltar que ameaças como danos

mecânicos e corrosão sob tensão podem ser detectados pelo ECDA. Este método exige o uso de pelo menos duas técnicas de inspeção, como por exemplo, inspeção do revestimento e perda de massa do duto. É necessário que sejam executadas escavações, sendo que os locais das escavações devem ser determinados por avaliação indireta para apontar os locais de corrosão e danos nos revestimentos.

As 4 etapas serão descritas a seguir:

1) *Pré-avaliação*

A pré-avaliação utiliza um método de avaliação indireta para definir os locais no duto onde será executada o ECDA. Este método de avaliação indireta inclui histórico do duto e históricos de operação e inspeção, determinando os locais onde a ameaça de corrosão externa tem maior probabilidade de ocorrer.

Após definidas as regiões onde será executado o ECDA, são selecionados ao menos dois métodos de inspeção, primário e secundário. Deste modo a primeira técnica de inspeção determina o defeito e a segunda técnica valida a primeira e determina possíveis defeitos não detectados pela primeira técnica.

2. *Avaliação indireta*

A avaliação indireta é usada para detectar defeitos no revestimento, outras anomalias e locais onde a corrosão externa pode estar ocorrendo. As falhas devem ser caracterizadas e priorizadas com base na severidade da corrosão esperada, ou seja, os locais que tem históricos de corrosão severa devem ser considerados de maior prioridade na hora de se avaliar a corrosão e falhas no revestimento.

3. *Avaliação direta*

Nesta etapa são realizadas as escavações e análises da superfície do duto nos locais onde a avaliação indireta detectou falhas no revestimento e corrosão. Os dados da

avaliação direta são combinados com os dados da avaliação indireta da etapa anterior, e assim são estimadas as evoluções do processo corrosivo e definidas as morfologias de corrosão. O objetivo das escavações é caracterizar os defeitos de corrosão que podem estar presentes no segmento do duto. Em cada escavação deve-se realizar análises físico-químicos do solo, cujos os dados serão utilizados para estimar a taxa de corrosão. O documento ASME BS31-8S (ASME B31.8S – 2001) considera somente a resistividade do solo como parâmetro para estimar a taxa média de corrosão, como mostra a tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetro resistividade utilizado pelo documento ASME B31-8S para avaliar a corrosividade do solo (ASME B31.8S – 2001).

Taxa de corrosão (μmm/ano)	**Resistividade do solo (ohm - cm)**
3	> 15000 - não corrosivo
6	1000 - 15000 - corrosivo
12	< 1000 – altamente corrosivo

Adicionalmente, as ações de reparo e mitigação das falhas de corrosão e revestimento devem ser executadas nesta etapa do trabalho. A severidade de todos os defeitos de corrosão observados nas áreas de escavação, onde havia falhas no revestimento, devem ser determinadas segundo o documento ASME B31.G (ASME B31.G, 1991).

4) Pós-avaliação

Esta etapa abrange as análises dos dados coletados nos três passos anteriores, estimando-se a efetividade do processo ECDA e determinando-se o intervalo de reavaliação. Nesta etapa é realizada uma análise de todo o processo de avaliação direta, onde será verificado o intervalo de re-inspeção que é função das atividades de validação, reparos e mitigação. Portanto, se todos os defeitos encontrados pela avaliação direta e indireta forem reparados, o intervalo de re-inspeção será de 10 anos. Mas, se

somente parte dos defeitos encontrados forem reparados, o intervalo de re-inspeção será de 5 anos. Outro caso é se o duto trabalhar com 30% da tensão limite de escoamento, o intervalo de re-inspeção será de 20 anos se todos os defeitos forem reparados e 10 anos se apenas parte deles forem reparados.

McQueen *et al.* (MCQUEEN *et al., 2003)* aplicaram a técnica ECDA para avaliação de integridade de dutos, juntamente com uma técnica probabilística, denominada Structural Reliability Analysis (SRA). Esta técnica quantifica as informações obtidas pelo processo ECDA e determina o nível requerido para uma ou mais ações, com o intuito de definir um nível aceitável de confiabilidade e segurança do duto. Os autores relatam que existem situações onde os dados de ECDA, quando processados por SRA, indicam uma probabilidade de falha inaceitável. Neste caso outros dados são coletados e a probabilidade de falha é calculada usando o teorema de Bayes. Através de um processo iterativo a probabilidade de falha é calculada utilizando dados atuais e técnicas de mitigação até se atingir um nível aceitável.

Chaney e Eastman (CHANEY E EASTMAN, 2003) utilizaram a técnica ECDA para melhor integrar a prática recomendada e a implementação efetiva do ECDA com as necessidades do operador e do regulador. Eles obtiveram bons resultados e relatam que, apesar do grande número de documentos requeridos, um bom procedimento estruturado é essencial para que um projeto ECDA seja executado eficientemente.

Leewis (LEEWIS, 2003) relata que o ECDA mantém a integridade do duto somente se a última versão for sempre revista periodicamente. Este procedimento de avaliação da integridade por ECDA exige que sua revisão seja realizada dentro do tempo estimado para garantir o melhoramento contínuo da integridade do duto.

Os e Mastrigt (OS E MASTRIGT, 2006) relatam que 6% das falhas em um gasoduto ocorreram por corrosão externa e 71% ocorreram por danos por terceiro. Com a aplicação da metodologia ECDA a probabilidade de falha por corrosão externa se reduziu consideravelmente.

2.2 - CORROSÃO INTERNA

A intensidade da corrosão interna em dutos é definida por diferentes fatores que dependem do tipo de fluido transportado (gás ou líquido). Em gasodutos a ocorrência é preferencialmente em locais com possibilidade de acúmulo de água (locais mais rebaixados do duto), enquanto que em oleodutos pode ocorrer em qualquer local, principalmente nos locais onde existem inclusões no metal. O processo corrosivo pode ocorrer por pite ou corrosão generalizada.

Thomas *et. al*. (THOMAS *et. al*, 2002) relatam que existem diversos fatores necessários para a avaliação de integridade com relação à ameaça de corrosão interna. Os autores também apresentam na figura 2.4 uma árvore de falhas para avaliar a integridade do duto com relação à este tipo de ameaça.

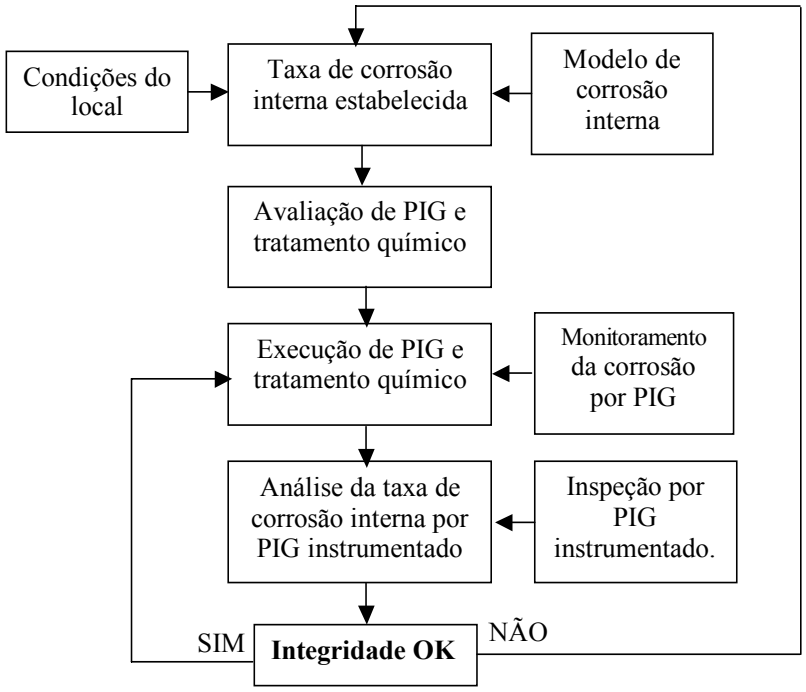


Figura 2.4: Processo de avaliação de integridade referente à corrosão interna (THOMAS *et al.*2002).

A técnica de detecção da incidência de corrosão interna é inspeção com pig instrumentado, que detecta locais com perda de massa devido ao processo corrosivo.

O documento ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) apresenta os dados mínimos requeridos para avaliação da ameaça de corrosão interna. Sendo elas:

- Anos de instalação do gasoduto;
- Dados de inspeção anteriores;
- Histórico de vazamento;
- Espessura da parede;
- Diâmetro do gasoduto;
- Informações sobre testes hidrostáticos;
- Análises do gás, líquido ou sólido (sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, oxigênio, água livre e cloreto);
- Resultado de testes de cultura de bactérias;
- Dispositivos de detecção de corrosão;
- Parâmetros de operação (pressão e velocidade do fluido);
- Intensidade de tensão operante (% limite de escoamento);

Estes dados serão utilizados preliminarmente para priorizar a avaliação de integridade e ações de correção.

A norma NACE RP0775 (NACE RP0775, 1999) apresenta uma metodologia de avaliação do potencial de corrosividade do fluido transportando. O método utiliza cupons que permitem medir a perda de massa anual. A tabela 2.2 apresenta a classificação do potencial de corrosividade do fluido em função da perda de massa.

Tabela 2.2: Corrosividade do fluido transportado em função da perda de massa do cupom instalado (NACE RP0775, 1999).

Corrosividade	Taxa uniforme (cupom) (mm/ano)	Taxa de pites (cupom)(mm/ano)
Severo	maior que 0,125	maior que 0,201
Moderado	0,025 a 0,125	0,127 a 0,201
Baixo	menor que 0,025	menor que 0,127

Se a corrosividade do fluido for classificado como severo, ou seja, maior que 0,125 mm/ano, os cupons terão que ser trocados em um prazo máximo de 45 dias.

A severidade da corrosão interna pode também ser classificada pelo histórico de falhas apresentado, ou seja:

- Severa - se o duto apresentar históricos de corrosão interna nos últimos 5 anos sem eliminação das causas da corrosão.
- Moderada - se o duto apresentar histórico de corrosão nos últimos 10 anos, porém com as causas do processo corrosivo sanadas.
- Baixa - se o duto não apresenta históricos de corrosão interna.

Pezzi *et al.* (PEZZI *et. al*., 2004), em seu trabalho de desenvolvimento do sistema de avaliação de risco em dutos de gás e óleo, relatam que as variáveis relacionadas com a corrosão interna são teores de CO_2 e H_2S, tipo de fluido, presença de água livre, pH, quantidade de enxofre, velocidade do fluido e presença de bactérias. Também relatam que as possíveis formas de corrosão interna que podem ocorrer são corrosão induzida por bactérias, por pites e uniforme.

O documento ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) apresenta uma metodologia de avaliação direta da ameaça de corrosão interna, denominada ICDA (internal corrosion direct assessment). Este método segue o método ECDA, para corrosão externa, como descrito no item anterior.

Moghissi *et al.* (MOGHISSI *et. al*., 2003) apresentam em seu trabalho a aplicação da metodologia ICDA para gasodutos que transportam gás seco, mas que

podem sofrer ação por curto tempo de gás molhado ou água. Neste caso, é possível que ocorra corrosão interna nos locais onde há acúmulo de água. Os autores relatam que, pelo método ICDA, estes pontos de acúmulo de água são avaliados. Através das análises destes pontos, geram-se informações sobre o restante do duto, ou seja, uma vez não havendo corrosão interna nos locais onde ocorre acúmulo de água, provavelmente a corrosão não ocorrerá em outros locais onde não ocorre acúmulo de água,. Os passos executados são os mesmos seguidos pelo ECDA, porém com algumas diferenças nos métodos aplicados, que serão descritos a seguir.

Na etapa 1, de pré-avaliação, os dados coletados são histórico de operação, histórico de dados atuais para avaliar a viabilidade da aplicação do ICDA, dados de construção, manutenção e inspeção e mapas com locais prováveis de acúmulo de água. Nesta etapa a água acumulada em regiões especificas do gasoduto é considerada como eletrólito primário para a corrosão, o glicol e gás molhado são considerados secundários. O efeito de líquidos hidrocarbonetos, incluindo hidrocarbono condensado, óleo hidráulico e lubrificantes também devem ser considerados. Variações de pressão e temperatura também devem ser consideradas, por causa do efeito de condensação.

Na etapa 2, avaliação indireta, não se utiliza inspeção acima do solo como ocorre no ECDA. Neste caso, os resultados de modelamento de fluxo são avaliados para prever locais de acúmulo de água.

A etapa 3, de avaliação direta, não poderia ser utilizada porque a superfície interna do duto não é acessível. São então adotadas técnicas preditivas da incidência de corrosão, monitoramento da corrosão interna e inspeção. A avaliação de ângulos críticos e locais com inclinação pode ser útil para selecionar locais de incidência de corrosão interna, pois o acúmulo de água poderá ocorrer se a inclinação do duto for maior que o ângulo critico de condensação do gás.

Na etapa 4, de pós-avaliação, os dados obtidos nas etapas anteriores são examinados para avaliar a efetividade do processo ICDA e determinar o intervalo de re-inspeção.

Os autores MOGHISSI *et. al*. (2003) relatam ainda que esta metodologia não se aplica a linhas de gás molhado, pois é provável que nos locais com inclinação maior que o ângulo critico de condensação do gás, o acúmulo de água seja máximo. Neste caso uma inspeção local seria representativa de todo o duto.

Moghissi *et al.* (MOGHISSI *et. al*., 2002) apresentam em seu trabalho um método para calcular o ângulo crítico de condensação do gás, a partir do diâmetro do duto, condições de operação que incluem temperatura, pressão e velocidade do fluxo.

Mckay *et al* (MCKAY *et al.*, 2003) relatam que um dos grandes desafios na implementação do ICDA é a determinação das mudanças de inclinação ao longo da linha do duto. Schmidt e John (Schmidt e John, 2003) relatam que com a aplicação do método ICDA, o operador do duto pode obter muitos benefícios, tais como aumento na segurança, otimização dos custos de manutenção e aumento na integridade.

Abels e Bich (ABELS e BICH, 2006) constataram que através da metodologia ICDA foi possível avaliar a corrosão interna em locais onde a ILI (Inspeção *in line*) não poderia ser utilizada. Os autores determinaram o ângulo crítico de condensação do gás e avaliaram a influência de cada contaminante presente no gás com relação à perda de massa no metal.

Carter e Kenny (CARTER e KENNY, 2002) relatam que a corrosão interna em dutos pode ser ocasionada por CO_2, H_2S, microorganismos, O_2 e ácidos orgânicos, que ocasionam perda de espessura e vazamento. Berger e Zerella (BERGER e ZERELLA, 2003) relatam que é necessário monitorar os líquidos presentes na linha, ou seja, é dada uma atenção especial à composição do gás, pois estes fatores podem aumentar a probabilidade de corrosão interna e erosão.

Campbell (CAMPBELL, 2002) considera que a corrosão interna deve ser considerada em qualquer plano de gerenciamento de integridade de dutos de óleo e gás. A sua incidência está associada à presença de água, óleo condensado, sulfetos, óxidos, sais, sólidos, e na fase gasosa a oxigênio e dióxido de carbono. A determinação de locais possíveis de incidência de corrosão interna pode ser feita pelo monitoramento dos

líquidos e sólidos presentes, juntamente com as condições de operação. Quando forem detectados líquidos e sólidos realiza-se sua retirada e também a adição de inibidores de corrosão no sistema.

2.3 – CORROSÃO SOB TENSÃO - CST

O mecanismo de corrosão sob tensão enquadra-se dentro da categoria *Environmentally induced cracking* (ASM Metals Handbook, 2003). A CST externa é resultado de interações de fatores físicos e químicos e pode ocorrer quando o duto é submetido a condições específicas de tensionamento de suas paredes. Estas tensões podem ser originadas por tensões de operação, residuais e aplicadas provocadas principalmente por movimentações do solo. Este tensionamento pode provocar uma deformação plástica no metal causando freqüentemente a quebra do revestimento. Com isto, o aço entraria em contato com o solo, que pode ser um eletrólito altamente corrosivo. Se o sistema de proteção catódica estiver ineficiente, ou seja, com um potencial catódico mais negativo que –850 mV ($Cu/CuSO_4$) (ISO 15 589-1, 2003) e se o solo for corrosivo, este contato da superfície do material com o solo pode provocar reações químicas e eletroquímicas que resultarão no aparecimento de micro-trincas, provenientes de corrosão localizada (pite ou frestas). Após a formação das micro-trincas, estas tenderão a se coalescer e propagar até a ruptura final do duto.

Vários trabalhos (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, SOUZA e OLIVIER, 2002, ASM METALS HANDBOOK, 2003, PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004) relatam que a ocorrência de CST em dutos está associada à deformação plástica no metal, onde o fator principal de tensionamento seria a movimentação de solo. Contudo, o pesquisador GABETA (2001) descreve que a tensão flutuante na ponta de uma trinca, juntamente com o efeito de fragilização pelo hidrogênio, são os causadores do trincamento no metal, mesmo dentro do regime elástico.

Filho (FILHO, 2003) relata que uma estrutura enterrada pode estar submetida a uma tensão de origem externa relacionada com a instabilidade do solo, em função das

características geológicas e geotécnicas do solo no local. Esta movimentação de solo sendo excessiva poderá gerar deformações no metal e danos no revestimento externo. As tensões externas podem ser causadas por:

- Processos erosivos nas imediações do duto.
- Escoamento de detritos próximos à faixa do duto.
- Escorregamento de encostas e aterros.
- Depósito de madeiras de granulometria fina e média.
- Recalques diferenciais junto à faixa do duto.
- Erosão dos suportes de travessias aéreas.

Fessler e Rapp (FESSLER e RAPP, 2006) relatam que o tamanho da trinca por CST afeta a integridade do duto. Contudo, o autor estuda a suscetibilidade do duto à CST somente pela área e tamanho da trinca e testes hidrostáticos. Não são considerados nesta análise dados importantes como condições de estabilidade de solo, nível de proteção catódica, condições de revestimento e corrosividade de solo. O tempo para re-inspeção é calculado somente pelos testes hidrostáticos prévios, não se considerando os fatores descritos acima.

Katz *et al.*(KATZ *et al.*, 2006) calcularam a taxa de crescimento das trincas através da análise de duas inspeções por Pig instrumentados, realizadas em 2001 e 2005. Os autores calcularam a taxa de propagação da trinca e utilizaram este dado para gerenciar a integridade do duto com relação ameaça de CST. Contudo, só é considerado o tamanho da trinca e não os fatores que causaram seu aumento.

É importante notar que a tensão operante em um local particular de um duto pode ser diferente da tensão em um outro ponto, sendo essa uma condição que determina o crescimento das trincas nucleadas por CST. Parkins (PARKINS, 1994) relata que este crescimento envolve, juntamente com o processo corrosivo (dissolução anódica) a possibilidade de ingresso de hidrogênio atômico no metal, o que reduziria sua ductilidade. Sendo assim, a agência de petróleo canadense relata (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996) que a combinação de um eletrólito em contato com a

superfície do aço, de tensões elevadas impostas ao duto, de proteção catódica ineficiente e o ingresso de hidrogênio atômico na rede cristalina do metal poderia conduzir à formação de pequenas colônias longitudinais de trincas na superfície do metal, que podem se unir formando uma trinca principal que conduziria à falha da estrutura. Este conceito é atualmente aceito por vários pesquisadores.

Atualmente são estudados dois tipos de mecanismos de CST externa em dutos, relacionados diretamente com o pH do solo. A CST poderia ocorrer segundo os mecanismos propostos para solo de pH próximo do neutro e em solos de pH elevado (PARKINS, 1994, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, GONZALÉZ e BENTOLILA, 2000, CHEN, 2003).

O documento ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) descreve os dados mínimos a serem requeridos com relação à incidência da ameaça de CST, sendo eles:

- Idade do duto.
- Pressão de operação.
- Temperatura de operação.
- Distância do segmento avaliado em relação à estação do compressor.
- Tipo de revestimento.
- Informações de testes hidrostáticos.

O documento relata ainda que se caso uma condição de CST for detectada é necessário que um plano de inspeção e avaliação seja preparado. É necessário também que sejam executados testes hidrostáticos nas seções onde a incidência de CST foi detectada. O documento não relaciona a incidência deste mecanismo com os locais de instabilidade de solo.

A maior incidência de falhas em dutos provocadas por corrosão sob tensão (CST) externa em contato com o solo foi documentada em um relatório da National Energy Board do Canadá (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996), descrevendo diversos casos de falhas de materiais por corrosão sob tensão externa em dutos. Desde

1977, 22 casos de falhas de dutos foram causadas por CST, incluindo 12 rupturas e 10 vazamentos em sistemas de dutos transportadores de gás e líquidos.

No cenário brasileiro, Souza e Olivier (SOUZA e OLIVIER, 2002) relatam a ocorrência de uma falha ocasionada por corrosão sob tensão em um duto fabricado com aço API X46. Segundo as avaliações técnicas apresentadas, a falha ocorreu por colapso plástico em uma estrutura contendo trincas por corrosão sob tensão nucleadas em condição de solo instável.

Berger e Zarella (BERGER e ZERELLA, 2003) relatam que é necessário monitorar a pressão de operação, pois pressões cíclicas poderiam contribuir para a fadiga e para a suscetibilidade a CST. É necessário monitorar a temperatura de operação pois esta também tem influencia na CST.

O documento utilizado para avaliar a integridade do duto com relação à ameaça de falha CST é a norma NACE RP0204 (NACE RP0204, 2004), denominada SCCDA – *Stress corrosion cracking direct assessment*. Esta metodologia avalia a incidência de CST em pH próximo do neutro e pH alcalino. Kariyawasam *et. al.* (KARIYAWASAM *et. al.*, 2006) avaliaram a eficiência de três técnicas de inspeção e detecção de CST, sendo elas: testes hidrostáticos, ILI (*In line inspections*) e SCCDA. O autor relata que a metodologia SCCDA é muito complexa para se utilizar na prática. Isto ocorre porque a capacidade de detecção da metodologia SCCDA é altamente dependente de um extenso número de dados e modelos preditivos.

Barker (BAKER, 2005) relata que a complexidade para a aplicação da metodologia SCCDA se deve ao grande número de variáveis que afetam a ocorrência de CST e a falta de correlação entre estas variáveis. Em muitos casos, a detecção de trincas por SCCDA for menor que 50% de todas as falhas detectadas pela inspeção por ***pig*** instrumentado.

2.4 - FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO - FH

As ameaças relacionadas à incidência de fragilização pelo hidrogênio podem ocorrer tanto na superfície interna quanto externa do duto. Este mecanismo também é enquadrado dentro da categoria *Environmentally induced cracking* (ASM METALS HANDBOOK, 2003).

Cheng (CHENG, 2006) apresenta um modelo termodinâmico de interação entre o hidrogênio, tensão e dissolução anódica na ponta de uma trinca em solução de pH próximo do neutro. O autor mostra que o sinergismo entre o hidrogênio e tensão pode promover o crescimento de trinca devido a mudança na energia livre do metal, sendo que se o metal estiver tensionado esta concentração de hidrogênio afetará mais ainda a taxa de crescimento da trinca.

Bueno *et al.* (BUENO *et. al.*, 2004) relatam a incidência de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços API com a imposição de 300 mV abaixo do potencial de corrosão em ensaios de tração sob taxa de deformação. Os aços API apresentaram fraturas frágeis com grande incidência de trincas secundárias. Os autores relatam que estas trincas são provenientes do efeito fragilizante do hidrogênio uma vez que o metal se encontrava dentro do domínio de imunidade, segundo Pourbaix (POURBAIX, 1963).

As ocorrências de fragilização pelo hidrogênio na parte interna do duto estão relacionadas com fluidos que contém altos teores de H_2S. Guedes (GUEDES, 1997) relata que o H_2S funciona como um agente catalisador, favorecendo a fragilização pelo hidrogênio. Quando o H_2S presente na solução se dissocia, o ânion HS^- age como um envenenador catalítico da reação de recombinação dos átomos de hidrogênio. Deste modo o hidrogênio atômico não sofre recombinação e conseqüentemente não se forma o gás hidrogênio (H_2), favorecendo assim o aumento da concentração de hidrogênio atômico que se difunde para o interior do metal.

Rankin (RANKIN, 2004) relata como ameaças à integridade do duto os mecanismos de corrosão sob tensão externa e fragilização pelo hidrogênio. Minxu *et*

al.(MINXU *et al.* 2003) relatam que a incidência de fragilização pelo hidrogênio ocorre preferencialmente em defeitos planares no duto. Contudo, vários documentos e normas (ASME B31.8S – 2001, ASME B31.G, 1991, ISO 15589-1, 2003, API 5L, 2000) não incluem como ameaça de falha a dutos enterrados o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio.

Muitos autores (PARKINS, 1994, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, NACE 0502-2002, CHOOG e BEETS, 2006, SMITH e BARRETT, 2006, MAIER *et. al.*, 2006) não separam o mecanismo de CST do mecanismo de FH. De fato, consideram que o efeito de FH age juntamente com o mecanismo de CST em pH próximo do neutro. Contudo, no capítulo 5 são apresentados vários ensaios onde é comprovado que a perda das propriedades mecânicas dos aços API é muito maior sob os efeitos da FH do que CST. Neste caso, os mecanismos devem ser avaliados separadamente. No capítulo 6 são discutidos conceitos relativos aos mecanismos de CST e FH.

2.5 – CORROSÃO BACTERIOLÓGICA

A corrosão bacteriológica ocorre principalmente na superfície externa do duto em locais onde existem falhas no revestimento. Este tipo de corrosão está relacionado com as bactérias presentes no solo e é reportado (VIEIRA, 1975, SERRA, 1979, SERRA, 1981, TILLER, 1985, GRI, 1990 E SERRA, 2006) como resultado da ação de microorganismos dos ciclos do ferro e enxofre. Estes microorganismos podem atuar em consórcio, dependendo das condições favoráveis que os solos apresentem. Nestes grupos, merecem destaques as bactérias redutoras de sulfato (BRS), que sob condições anaeróbicas atuam reduzindo o sulfato a H_2S, o que propicia a fragilização pelo hidrogênio e formação do produto de corrosão característico FeS (sulfeto de ferro). Outras bactérias que merecem atenção são as bactérias oxidantes de enxofre e ferro, que oxidam compostos reduzidos de enxofre a ácido sulfúrico, e abaixam o pH do solo.

O método para detecção dessa forma de corrosão é baseado em análises bacteriológicas dos solos existentes na interface com o duto. Em meios anaeróbicos com bactérias redutoras de sulfato, deve-se impor um sistema de proteção catódica igual ou

mais negativo que um potencial catódico de –0.950 mV ($Cu/CuSO_4$), segundo a norma ISO 15589-1 (ISO 15589-1, 2003).

Siqueira *et al.* (SIQUEIRA *et al*, 2005) simularam os efeitos do H_2S gerado por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Os autores utilizaram uma solução sintética de solo, denominada NS4 (Parkins, 1994). Para simular o efeito do H_2S gerado pelas BRS foi utilizado tiosulfato de sódio em diferentes concentrações. Os autores relatam que com a adição de tiosulfato na solução NS4 levou a maior densidade de corrente de permeação de hidrogênio, em relação a ensaios de permeação na solução sem tiosulfato (figura2.5). Nos ensaios de tração BTD o material apresentou maior perda de ductilidade e fratura frágil na solução NS4 com tiosulfato (figura 2.6). Estes resultados comprovam que o H_2S gerado pelas bactérias redutoras de sulfato pode causar efeitos mais severos de trincamento por fragilização pelo hidrogênio no material.

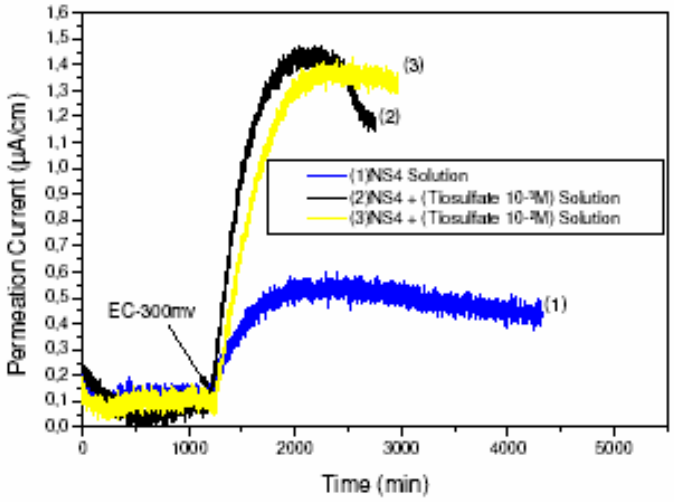


Figura 2.5: Ensaios de permeação pelo hidrogênio do aço API X60 em solução NS4 pura e sol. NS4 com tiosulfato (SIQUEIRA *et al*, 2005).

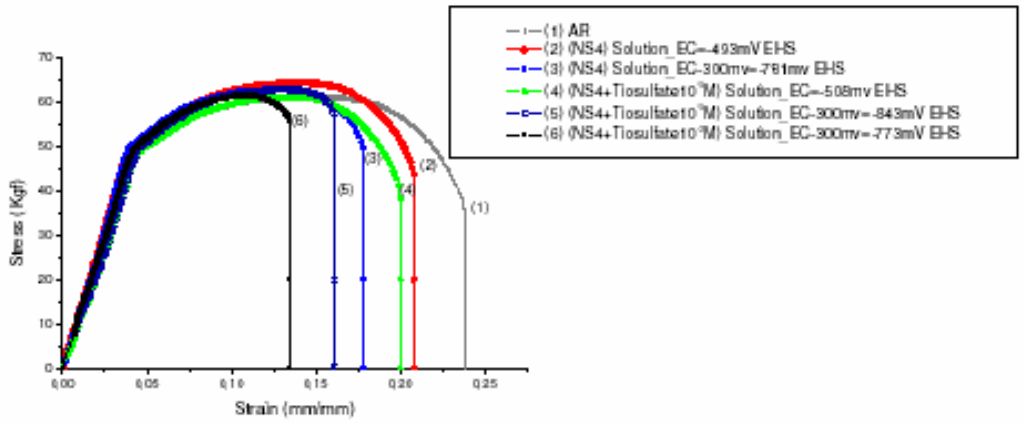


Figura 2.6: Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação do aço API X60 em solução NS4 pura e sol. NS4 com tiosulfato (SIQUEIRA *et al*, 2005).

2.6 - CORROSIVIDADE DO SOLO

A corrosividade do solo é um importante fator a ser avaliado em dutos enterrados quando se quer desenvolver um plano de gerenciamento de integridade. Este fator atua na severidade da corrosão externa, corrosão microbiológica, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio.

Serra (SERRA, 1982) relata que a classificação da corrosividade de solos é fundamentada preferencialmente nas suas propriedades físico químicas, em vez de sua origem geológica ou localização geográfica. O autor relata ainda que a agressividade do solo aos metais pode ser dividida em agressividade específica e relativa. A primeira depende das propriedades físico-químicas e biológicas, podendo, portanto, variar de uma forma mais ampla, devido a variedade de composições dos solos. Os principais fatores que afetam a agressividade específica são a umidade, a acidez ou a alcalinidade, a permeabilidade ao ar e à água (compactação e textura), a presença de sais solúveis e microorganismos. A maioria destes fatores afeta a resistividade elétrica do solo, a qual, apesar de ser uma boa medida da agressividade específica, não deve ser considerada isoladamente na classificação dos solos quanto à corrosividade. A agressividade relativa se relaciona com a formação de pilhas de longo alcance, com pilhas galvânicas e com

correntes de fuga, sendo portanto, função de condições externas capazes de modificar o processo de corrosão.

King e Given (KING e GIVEN, 2006) consideram que o grau de proteção catódica está relacionado com a umidade e níveis de O_2 presentes no solo. O ingresso de O_2 resulta em um potencial de corrosão mais positivo, sendo necessário uma corrente maior para reduzir eletroquimicamente o O_2 e manter o duto polarizado. Em algumas circunstâncias, o ingresso da água causa o mesmo efeito. O ingresso de oxigênio é favorecido por solos secos.

Serra relata que Tomashov e Mikhailovsky (TOMASHOV e MIKHAILOVSKY, 1959) mostraram que os solos freqüentemente possuem parâmetros físico químicos que atuam de forma conjunta e que a análise da corrosividade baseada em uma propriedade isolada pode mascarar a caracterização de agressividade.

Vários autores (ROMANOFF, 1957, NEVEUX, 1968, GIRARD, 1970) propuseram métodos para quantificar a ação corrosiva do solo em estruturas metálicas enterradas. Berger e Zarella (BERGER e ZERELLA, 2003) consideram como análise de corrosividade de solo somente os parâmetros: tipo de solo, umidade, pH e resistividade. A norma BS 31S-8S (ASME B31.8S – 2001) considera como avaliação da corrosividade do solo somente a resistividade. Silva e Brasil (SILVA e BRASIL, 2006) propõem um novo método para avaliação de corrosividade de solos. Este critério é baseado na diferença de potencial gerada entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio H/H^+.

Outro método para avaliar a corrosividade do solo foi proposto por Steinrath (TRABANELLI *et. al*., 1972), atribuindo índices parciais para cada parâmetro físico-químico que influencia o poder corrosivo. As tabelas 2.3 e 2.4 apresentam os parâmetros físico-químicos e seus respectivos índices parciais. Este método é muito interessante, porque engloba vários parâmetros físico-químicos importantes em um processo corrosivo, não necessitando de muito tempo para sua determinação. Possibilita

definir correlação entre a agressividade específica do solo e a corrosividade do aço, identificando os pontos críticos nos seguimentos monitorados.

Torna-se claro que o autor, embora não explicite a bactéria redutora de sulfato como um dos fatores, pretendeu avaliar sua influência no processo corrosivo em função dos pesos relativos aos parâmetros de potencial redox, concentração de sulfato e concentração de sulfeto. Em função desta premissa e da observação de bons índices de correlação entre medidas de potencial redox em campo e concentração de BRS, em solos preponderantemente alagados (lamas), e da dificuldade de se realizar medidas em determinadas situações, foi criado o critério de Steinrath modificado (BATISTA e MAGALHÃES, 2002) utilizando a concentração de BRS (NMP/g) em lugar de determinação do potencial redox (mV/ENH). A tabela 2.5 apresenta o parâmetro relativo a BRS e seu respectivo índice.

Tabela 2.3: Parâmetros relacionados por Steinrath para se avaliar a corrosividade do solo (TRABANELLI *et. al*., 1972).

Parâmetros do solo	**Índice parcial**	**Parâmetros do solo**	**Índice parcial**
Resistividade (ohm.cm)		Cloreto (mg/Kg)	
> 12000	0	< 100	0
12000 a 5000	-2	100 a 1000	-1
5000 a 2000	-1	> 1000	-4
< 2000	-4		
Potencial redox (mV/NHE)		Sulfeto (mg/Kg)	
> 400	+2	Ausente	0
400 a 200	0	< 0,5	-2
200 a 0	-2	> 0,5	-4
0	-4		
pH		Sulfato (mg/Kg)	
> 5	0	< 200	0
< 5	-1	200 a 300	-1
		>300	-2
Umidade (%)			
< 20	0		
> 20	-1		

Tabela 2.4: Índice total da agressividade do solo segundo Steinrath (TRABANELLI *et. al*., 1972).

Classificação do solo	Índice total de agressividade
Sem agressividade	>0
Pouca agressividade	-1 a -8
Média agressividade	-8 a -10
Alta agressividade	< -10

Tabela 2.5: Parâmetro utilizado no índice de Steinrath modificado, onde o potencial redox é substituído pela BRS (BATISTA e MAGALHÃES, 2002).

Parâmetros do Solo	**Índice Parcial**
BRS (NMP/g)	
< 2 x 10	+2
2 x 10 a 10^3	0
> 10^3 a 6 x 10^4	-2
> 6 x 10^4	-4

Vários autores (SOUZA e OLIVIER, 2002, BATISTA e OLIVIER, 1994, BUENO, 2003, BUENO, 2004, FERREIRA, 2005 e BUENO, 2004) já vem utilizando esta metodologia de avaliação de corrosividade de solos. Com esta avaliação mais ampla é possível considerar diferentes parâmentos físico-químicos e bacteriológicas que interferem no processo corrosivo.

2.7 - MOVIMENTAÇÃO DE SOLO

Este parâmetro é avaliado devido à existência de locais por onde o duto percorre com possibilidade de movimentação de solo. Essa movimentação do solo pode causar o tensionamento das paredes e a quebra do revestimento de um duto. Neste caso, se o solo for corrosivo e a proteção catódica for ineficiente (potencial catódico acima de –850 mV (ECS), ISO 15589-1, 2003), pode-se gerar um processo corrosivo que pode se transformar em trincamento por corrosão sob tensão. A classificação para a avaliação de integridade deve ser divida em três categorias, sendo elas:

- Locais onde se tem incidência de movimentação do solo com deformação do duto e onde não se tem monitoramento geotécnico (instalação de inclinômetros) e nem ações corretivas (barreiras de contenção e drenagem de água).

- Locais com movimentação do solo com deformação do duto, porém nestes locais existem monitoramento geotécnico e ações corretivas foram

realizadas. Nesta classe se incluem os locais com histórico de movimentação de solo sem deformação do duto.

- Locais sem registros de movimentação de solo excessiva.

Souza e Olivier (SOUZA e OLIVIER, 2002) estudaram as possíveis causas para uma falha ocorrida em um duto fabricado em um aço API X46. Uma análise feita no segmento rompido concluiu que o duto sofreu uma excessiva deformação plástica provocada por movimentação do solo. O duto se rompeu com uma carga 12% abaixo daquela requerida para a fratura. Foi verificada a presença de produtos de corrosão dentro das trincas e evidências de coalescimento de trincas, indicando a ocorrência de CST em pH próximo do neutro.

Vários trabalhos (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, SOUZA, 2002, ASM METALS HANDBOOK, 2003, PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004, TECHNICAL REPORTS, 2005) relatam ocorrências de movimentação de solo excessiva em locais onde existem dutos enterrados que ocasionaram incidência de corrosão sob tensão.

2.8 – SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA INEFICIENTE

O sistema de proteção catódica (SPC) é destinado a proteger estruturas que se encontram em contato direto com um meio corrosivo. Dentre as instalações mais comuns em que se aplica a proteção catódica, destacam-se as tubulações enterradas e tubulações submersas, tais como oleodutos, gasodutos e adutoras. Os dutos enterrados são protegidos catodicamente por corrente impressa. Esta corrente é fornecida por uma fonte geradora de corrente contínua (bateria, retificador ou gerador) (DUTRA e NUNES, 1991). A proteção catódica se mal empregada pode apresentar 2 tipos de inconvenientes: sub-proteção que leva à corrosão e super proteção que pode causar descolamento do revestimento e fragilização pelo hidrogênio.

Quando se aplica proteção catódica a uma estrutura, é extremamente importante saber se a estrutura encontra-se realmente protegida em toda a sua extensão. Baptista e Olivier (BATISTA e OLIVIER, 1994) avaliaram a eficiência da proteção catódica em um duto enterrado utilizando valores de potencial *on/off*. O potencial *on* é aquele medido com os retificadores ligados e o potencial *off* é aquele medido no instante de despolarização do sistema quando se desliga os retificadores. O potencial *on* inclui a queda ôhmica da polarização no solo. Portanto não correspondente, neste caso, ao valor do potencial efetivamente imposto na superfície de contato duto/solo. O potencial *off* corresponderia ao potencial de polarização na interface duto/solo, sendo importante para definir o grau de proteção obtido. Se a inspeção do sistema de proteção catódica for feita com relação ao potencial *on*, devido a queda ôhmica, podem ocorrer, por exemplo, locais onde o potencial está com subproteção. Se estes locais apresentarem falhas no revestimento um processo corrosivo pode ter inicio. A tabela 2.6 apresenta os resultados coletados por Baptista e Olivier em seu trabalho.

Tabela 2.6: Inspeção da proteção catódica do duto através do Potencial *on/off* , Baptista e Olivier (BATISTA e OLIVIER, 1994).

Dist. da extremidade do duto	V_{on} (-v) $Cu/CuSO_4$	V_{off} (-v) $Cu/CuSO_4$
10 m	0,89	0,77
7 m	0,89	0,77
3 m	0,89	0,78
1 m	0,90	0,80
Escavação (10 m)	Interligação Elétrica	
1 m	0,96	0,85
25 m	0,94	0,85
35 m	0,92	0,84
45 m	0,90	0,84
55 m	0,89	0,84

Os resultados apresentados por Ponciano e Bueno (PONCIANO e BUENO, 2003) mostram as análises de medidas de potencial *on/off* feitas em um mineroduto.

Através da figura 2.7 nota-se que quase todos os pontos de medição estavam dentro do regime de imunidade com os retificadores ligados, exceto no início do mineroduto. Contudo, quando os retificadores foram desligados praticamente todos os pontos ao longo do sistema passaram para o domínio de corrosão. A figura 2.8 comprova o efeito da resistividade na queda ôhmica, nota-se que estes solos são bem resistivos.

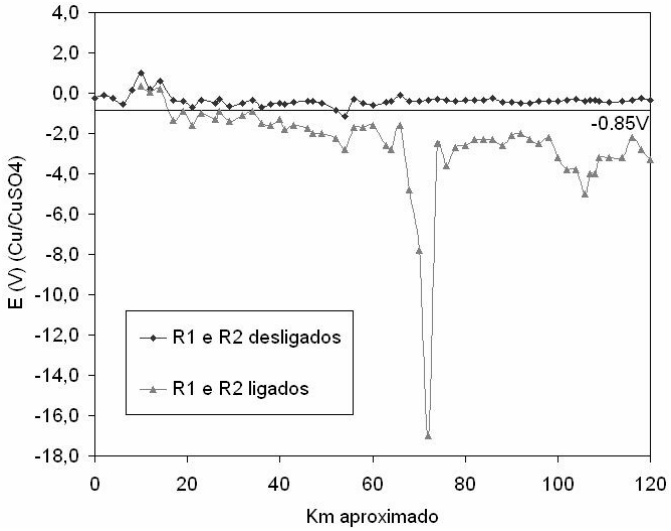


Figura 2.7: Medidas de Potencial *on/off* em mineroduto ($Cu/CuSO_4$) (PONCIANO e BUENO, 2003).

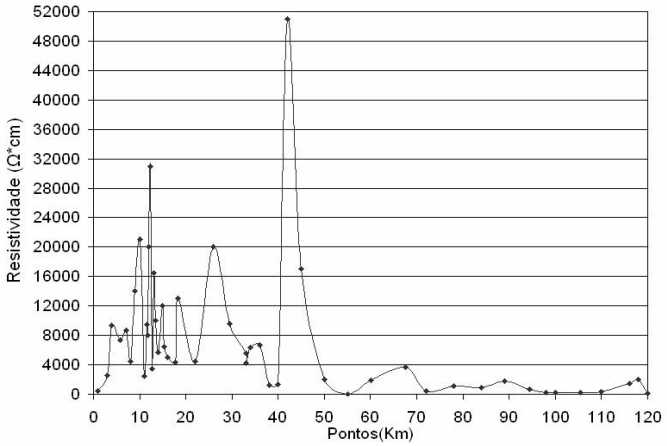


Figura 2.8: Medidas de resistividade ao longo do mineroduto (PONCIANO e BUENO, 2003).

A norma ISO 15589-1 (ISO 15589-1, 2003) apresenta os critérios mínimos exigidos para um sistema de proteção catódica em estruturas enterradas. De acordo com a norma os critérios de proteção são:

- INSUFICIENTE:

    - Sub-proteção - Potencial mais positivo que –850 mV ($Cu/CuSO_4$),
    - Super-proteção - Potencial mais negativo que –1100 mV ($Cu/CuSO_4$), critério válido somente para estruturas *off-shore*.

- SUFICIENTE: Potencial entre –850 e –1100 mV ($Cu/CuSO_4$).

Contudo, o critério proposto pela norma apresenta algumas deficiências que necessitam ser melhores estudadas. No capítulo 6 é apresentada uma avaliação crítica dos critérios propostos pela norma ISO 15589-1, bem como são propostos critérios de proteção catódica.

O critério anteriormente utilizado pelas indústrias petrolíferas e descrito por Donnett e Turk (DONNETT e TURK, 1994) considera que se um sistema de proteção catódica atuar em duto com um potencial de -100 mV abaixo do potencial de corrosão, este duto está protegido. Barlo (BARLO, 2001) estudou a origem e validação do critério de 100 mV abaixo do potencial de corrosão, relatando que este critério pode resultar em potenciais de polarização que estarão dentro da faixa de incidência de CST em pH elevado. Beavers e Garrity (BEAVERS e GARRITY, 2001) relatam em seu trabalho que o critério de 100 mV abaixo do potencial de corrosão tende a propiciar a incidência de CST em pH elevado, pois o metal ainda se encontraria dentro do domínio de corrosão e acima da linha do hidrogênio. Relatório da National Energy Board do Canadá (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996) assinala que a CST em pH elevado ocorre dentro de uma faixa de potencial que varia de –600 a –750 mV ($Cu/CuSO_4$). Se as condições de solo forem de maior aeração, possivelmente com a aplicação de 100 mV abaixo do potencial de corrosão, este potencial de proteção estará dentro desta faixa de incidência de CST em pH elevado.

Bueno *et al.* (BUENO *et al.*, 2007) estudaram a suscetibilidade à CST e FH em aços API, em ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (ensaio BTD). Os autores

relatam que o potencial de corrosão era -0,701 V ($Cu/CuSO_4$), e passou para -0,801 mV ($Cu/CuSO_4$) com a imposição de 100 mV abaixo do potencial de corrosão. Neste caso pela análise do diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O a 25 ^0C (POURBAIX, 1963), verifica-se que mesmo com a imposição de 100 mV abaixo do potencial de corrosão, o metal continua dentro do domínio de corrosão e abaixo da linha do hidrogênio. Neste caso, o metal estaria sofrendo ação conjunta de corrosão e fragilização pelo hidrogênio. Os corpos-de-prova ensaiados sob tração em baixa taxa de deformação se apresentaram corroídos e com incidência de trincas secundárias.

O outro inconveniente relacionado com o sistema de proteção catódica são os problemas com potencias de super proteção. Neste caso o metal não sofre corrosão, pois está dentro do domínio de imunidade. Porém a sobre-tensão gerada entre o potencial catódico imposto e a linha de equilíbrio termodinâmico de redução do hidrogênio aumenta. Neste caso, podem causar o descolamento catódico (FREITAS e NEWMAM, 2004, FREITAS e SCANTLEBURY, 2004, PAYER e GERVASIO, 1992) e também fragilização pelo hidrogênio do metal (CHEN, 2003, BUENO, 2004, SIQUEIRA e BUENO, 2005).

Ribeiro (RIBEIRO, 2003) relata que com a aplicação da técnica DCVG em um gasoduto de 6'', o sistema de proteção catódica apresentou 45 pontos com comportamento anódico/anódico, indicando locais que são considerados de alto risco para incidência de corrosão externa, resultando em perda excessiva de metal. Foram detectados também 696 pontos que apresentaram um comportamento catódico/catódico, indicando que o fluxo de corrente é na direção do duto em grande parte do trajeto. Relata também a existência de pontos com potencial muito negativo. Nestes pontos o método DCVG detectou falhas no revestimento, principalmente por descolamento catódico.

2.9 - CORRENTE DE INTERFERÊNCIA

As correntes de interferência são correntes elétricas disseminadas em um eletrólito, mais particularmente o solo, e são provenientes das seguintes fontes (VON BAECKMANN, 1997 e DUTRA E NUNES, 1991):

- Sistemas de proteção catódica impressa - se dois dutos estão próximos, porém só um é protegido catodicamente, o segundo pode captar parte da corrente de proteção do primeiro e descarregá-la em algum outro ponto, onde ocorrerá um severo processo corrosivo.
- Sistema de tração eletrificada (trens) - partes da corrente do trem podem ser captadas pelo duto, no local onde esta corrente sair poderá iniciar o processo corrosivo.
- Fontes de corrente contínua.
- Correntes telúricas, não sendo consideradas perigosas para um duto, pois são muito pequenas, são provocadas pelo campo gravitacional da terra.
- Linhas de alta tensão.

Essas correntes podem ser provenientes de fontes alternadas (AC) ou contínuas (DC), com freqüências variadas, e causam corrosão anódica no ponto de saída para o eletrólito, gerando uma corrosão localizada (BRADFORD, 2002). A norma ISO 15589-1 (ISO 15589-1, 2003) relata que a corrosão causada por correntes de interferência em estruturas enterradas é diferente de falhas por corrosão normal. A taxa de corrosão resultante depende de vários fatores:

- Densidade da corrente;
- Distância entre as estruturas interferente e interferida, e a localização da fonte de corrente interferente;
- Existência ou não de revestimento e sua qualidade;
- Localização de juntas isolantes;
- Resistividade elétrica do meio.

Algumas fontes de interferência de corrente contínua (DC) e formas de medição (ISO 15589-1, 2003):

- Fontes constantes, provenientes de retificadores de proteção catódica;
- Fontes flutuantes, como trilhos e sistemas de alimentação de trens e bondes elétricos, sistema de transporte de minas de carvão e bombas, máquinas de solda e sistemas de potência de corrente contínua.
- Medidas de densidade de corrente por cupons;
- Medidas de potencial duto/solo com instrumentação apropriada;
- Medidas de corrente induzida no solo com instrumentos próprios;
- Correlacionar a variação de medidas em locais suspeitos de interferências com medidas em locais neutros.

O aumento das falhas relacionadas com AC está associado diretamente com locais onde linhas de transmissão de alta tensão são paralelas aos dutos. Os tipos de interferências de correntes alternadas (AC) podem ser (ISO 15589-1, 2003):

- Pequenos focos de interferência causados por falhas nos sistemas de potência AC e trilhos eletrificados;
- Correntes telúricas;
- Interferência em grande escala causada por um par indutivo ou capacitivo entro os dutos e linhas de alta tensão.

A técnica de medição de potencial passo a passo (*Close Interval Survey* – CIS) é utilizada para inspecionar as tensões alternadas induzidas , bem como os potenciais de proteção catódica (CORNEJO e MULLER, 2004).

Ribeiro (RIBEIRO, 2003) relata que com a técnica DCVG é possível estudar a interferência de sistemas de tração de linha férrea, considerando que quanto maior for o numero de falhas no revestimento perto de uma linha férrea, maior será a interferência desta corrente. Pelo registro do comportamento de cada falha quando ocorria a passagem do trem foi possível observar a mudança da situação de proteção para a

situação de não-proteção. Foram observadas flutuações significativas nos valores de potencial quando ocorria a circulação de trens. Uma determinada falha passou de um comportamento anódico/anódico para um comportamento catódico/catódico com a passagem do trem. Em outras áreas, a corrente proveniente da linha de trem fluirá saindo do duto e nesta situação o processo de corrosão será acelerado. Uma falha apresentou um comportamento diferente com a passagem do trem, passando de catódica/catódica para um comportamento anódico/anódico. Outra falha já classificada como anódico/anódico passou para uma condição mais anódico/anódico com a passagem do trem. O autor relata que estas falhas foram reparadas ao final da inspeção.

Para se avaliar a influência de correntes de fuga em sistemas de proteção catódica em dutos considera-se as variações que elas causam no potencial eletroquímico médio, ou seja:

- ALTA: Variação maior que 100 mV
- MODERADA: Variação entre 50 mV e 100 mV.
- BAIXA: Variação menor que 50 mV.

Os dutos sujeitos a correntes de fuga provenientes de sistema de tração eletrificada devem possuir, além dos retificadores, equipamentos de drenagem elétrica instalados nos locais onde ocorre o retorno da corrente.

2.10 - FALHAS NO REVESTIMENTO

Os revestimentos têm um importante papel na prevenção de corrosão externa em dutos pois impedem que o metal entre em contato com o solo corrosivo. Suas falhas podem ser originadas no momento da instalação do duto, devido à excessiva movimentação de solo e falhas de produção (SHIPILOV e LE MAY, 2005). Existem atualmente diversos tipos de revestimentos utilizados em dutos no mundo. Para o caso do cenário brasileiro cerca de 80% dos dutos são revestidos com coaltar, sendo que os dutos novos estão sendo revestidos com tripla camada de polietileno.

O desempenho do revestimento depende de cinco estágios de sua vida útil: fabricação, aplicação, transporte, instalação e operação em campo (PAPAVINASAM, 2004) Alguns autores descrevem algumas fatores que podem causar falhas no revestimento (GRAY, 1975 e WYATT, 2003):

- Danos durante a operação e construção;
- Contaminação de resíduos durante instalação e serviços;
- Carregamento pelo solo e falhas de cisalhamento durante operação;
- Falta de integridade do revestimento em elevadas temperaturas;
- Descolamento pela movimentação do solo e carência de adesão;
- Descolamento devido ao preparo inadequado da superfície;
- Descolamento catódico provocado pelo excesso de proteção.
- Aumento de falhas em baixas temperaturas;
- Baixas propriedades elétricas de isolamento devido a aplicações ou formulações impróprias;
- Deterioração do isolamento elétrico do revestimento devido à absorção de umidade e/ou quebra do filme de revestimento;
- Falhas características de revestimentos com propriedades inadequadas para as condições de operação;
- Falhas de formatos inadequados ou aplicação em juntas e reparos;
- Danos devido a vandalismos.

As falhas ocasionadas por descolamento catódico ocorrem quando o duto está sob excessiva proteção catódica. A perda de aderência ocorre na adjacência ao defeito do revestimento. Attar e Jalili (ATTAR e JALILI, 2004) relatam que o revestimento de coaltar apresentou menor taxa de descolamento catódico quando comparado com o revestimento de polietileno. O mecanismo de descolamento catódico é função da separação interfacial do revestimento, dissolução de óxido, falha de coesão e degradação do revestimento.

Freitas e Newman (FREITAS e NEWMAN, 1996) relatam que o mecanismo de descolamento catódico é influenciado pela presença de peróxidos, radicais de superóxidos ou produtos intermediários da redução do oxigênio.

Edmondson *et. al.* (EDMONDSON *et. al.*, 2006) relata que a nova geração de revestimentos de FBE apresenta melhores performances contra o descolamento catódico em temperaturas abaixo de 180° C. Maier *et. al.* (MAIER *et. al.*, 2006) observou que os locais de descolamento catódico coincidem com os locais onde foi detectado trincamento no duto.

Cada tipo de revestimento apresenta interações diferentes com o solo, sendo que uns são mais propensos a falhar que outros, como indica a figura 2.9, que relacionam os tipos de revestimentos usados pela National Energy Board do Canadá (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996) ao longo dos anos, indicando aqueles nos quais mais falhas ocorreram.

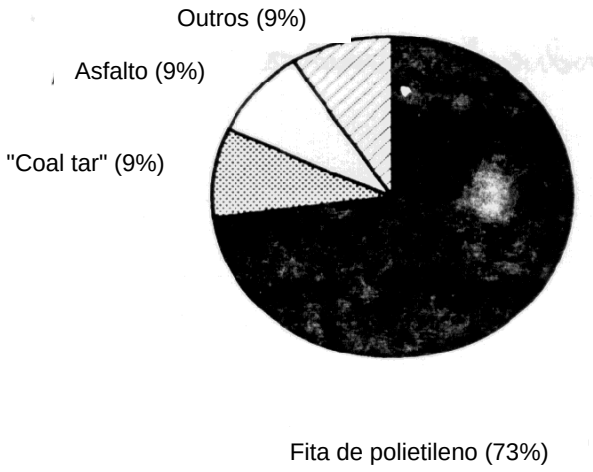


Figura 2.9: Distribuição das falhas de CST com o tipo de revestimento dos dutos, TransCanadá Pipeline (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996).

A maioria dos dutos existentes no Brasil são revestidos com Coaltar, sendo esse o revestimento existente no duto avaliado por Souza e Olivier (SOUZA e OLIVIER, 2002). Uma reportagem técnica (TECHNICAL REPORTS, 2005) relata que o desempenho inadequado do revestimento é o fator que mais contribui para o aumento da corrosão sob tensão em dutos enterrados.

Okata *et al*. (OKATA *et al.*, 2003) apresentam um programa de computador que analisa e gerencia os processos corrosivos para um determinado plano de integridade de dutos (óleo e gás). Este programa requer dados de proteção catódica, inspeção por ultra-

som, ***Pig*** inteligente, injeção de inibidores e dados químicos e de processo. Porém o programa não apresenta entrada para dados relativos à inspeção do revestimento, ou seja, o programa só avalia o processo corrosivo já iniciado. Se o programa avaliasse as condições do revestimento, possíveis processos corrosivos poderiam ser evitados se o revestimento danificado fosse substituído.

As técnicas utilizadas para inspeção do revestimento em dutos enterrados serão descritas no capítulo 3.

2.11 - DANOS POR TERCEIROS/VANDALISMO

Esta ameaça de falha está relacionada ao eventual risco de danos nos revestimentos ocasionados por obras de terceiros, que são realizadas nas faixas de servidão do duto, uma vez que a maioria dos dutos existentes percorre áreas urbanas e rurais. A classificação de acordo com a periculosidade das obras nestas faixas pode ser divida em dois pontos:

- Classificação A: Refere-se à ocorrência de trabalhos por terceiros com máquinas escavadoras, ou mesmo se esta região do duto já apresentar históricos de falhas no revestimento ocasionada por terceiros utilizando máquinas ou embarcações.

- Classificação B: Refere-se a locais onde não se tem históricos de falhas no revestimento causados por terceiros e ausência de obras por terceiros.

2.12 - NATUREZA – RELÂMPAGO TEMPESTADE.

Estas ameaças são difíceis de prevenir, e podem causar danos graves ao duto, como rupturas e vazamentos. Relâmpagos também são responsáveis por ocorrências de correntes de fuga (PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004).

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS FÍSICOS DE INSPEÇÃO E SISTEMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Os métodos físicos utilizados para prevenção de corrosão em dutos são o uso de revestimento externo e o sistema de proteção catódica (SPC). Estas técnicas de proteção estão descritas no capítulo 2, itens 2.8 e 2.10. A seguir serão descritos os métodos físicos de inspeção atualmente utilizados pelas equipes de manutenção e inspeção de dutos enterrados.

3.1 – MÉTODO PARA DETECÇÃO DE DEFEITOS METÁLICOS - PIG INSTRUMENTADO

Atualmente existem diversos tipos de ***Pig*** instrumentados, onde cada um desempenha uma função específica, sendo necessário selecionar o tipo de acordo com o tipo de ocorrência que se procura, sejam elas deflexões ou descontinuidades, além de adequar a escolha às características do duto. A tabela 3.1 apresenta os principais tipos de ocorrências que se procura nos dutos e os pig com capacidade de detectá-las.

Tabela 3.1: Tipos de pigs instrumentados existentes e suas utilizações.

OBJETIVO DA INSPEÇAO	TIPOS DE PIGS								
	GEO	MFL	UT	INERCIAL	PERFIL TEMP E PRES.	UMBILICAL	ULTRA-SÔNICO P/ TRINCAS	MAGNÉT. P/ TRINCAS	PIG DETECÇAO VAZAMENTO
AMASSAMENTOS	X								
MOSSAS	X								
OVALIZAÇÃO	X								
GAUGE, ENTALHES, SULCOS.		X	X			X			
DOBRAMENTO (BUCKLE)	X								
EROSÃO INTERNA		X	X			X			
TRINCAS							X	X	
RAIOS DE CURVATURA	X			X					
CORROSÃO INTERNA		X	X			X			
CORROSÃO EXTERNA		X	X			X			
FALHAS NO REVESTIMENTO ISOLANTE TÉRMICO					X				
VALORES DE PRESSÃO E TEMPERATURA					X				
MUDANÇA DE TRAÇADO				X					
PEQUENOS VAZAMENTOS									X
EMPOLAMENTO	X		X						
ACESSÓRIOS DO DUTO	X	X	X						

3.2– MÉTODO PARA DETECÇÃO DE DEFEITOS NO REVESTIMENTO

Existem diversas técnicas para detecção de falhas no revestimento. Onde cada uma destas técnicas apresentam vantagens e desvantagens em relação ao seu uso. A equipe de manutenção e inspeção deve avaliar qual técnica seria a mais adequada para cada duto em estudo. As técnicas de inspeção do revestimento são as seguintes (RODRIGUES e DICK, 2005).

- Técnica DCVG - *Direct current voltage gradient*
- Atenuação de corrente – avalia qualitativa e quantitativamente os defeitos no revestimento de dutos enterrados e mapeia a corrente simulada de proteção;
- Potencial Passo a Passo – determina o nível de proteção catódica ao longo de toda a extensão do duto.

3.2.1 - TÉCNICA DE DCVG

DCVG significa *Direct current voltage gradient.* Esta técnica é utilizada para inspeção do estado do revestimento de dutos enterrados. É possível localizar e classificar os defeitos, que são os pontos com maior probabilidade da ocorrência de processo corrosivo no duto. Com base nos resultados das inspeções, pode-se desenvolver programas de reparos e reabilitação de revestimento, além de avaliar o sistema de proteção catódica.

Dentre outras fontes de corrente contínua, o DCVG utiliza a corrente do próprio sistema de proteção catódica do duto. Quando esta corrente flui através do solo, um gradiente de voltagem é gerado entre o solo e o metal nu de um defeito no revestimento. Medindo-se o gradiente através de duas semi células saturadas de cobre/sulfato de cobre, conectadas a um voltímetro analógico, o gradiente é rastreado até seu epicentro, que é a localização do defeito. A figura 3.1 apresenta uma ilustração da técnica DCVG.

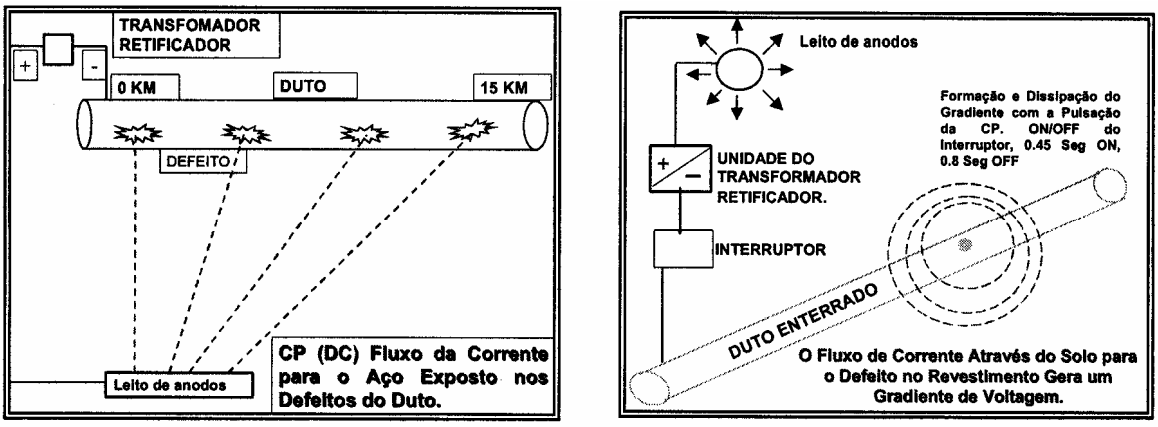


Figura 3.1: Esquema simplificado do funcionamento da técnica DCVG (RIBEIRO, 2003).

Para separar a corrente de proteção catódica de outras correntes de outras fontes CC, que podem ter influência no duto, utiliza-se interruptores que geram pulso assimétrico. São utilizados tantos interruptores sincronizados entre si, quantos forem os retificadores de proteção catódica do sistema.

Quando os gradientes de voltagem são uniformes, significa que não existem defeitos ou descontinuidades no revestimento, e o voltímetro não apresenta deflexão. À medida que o operador se aproxima do defeito, o ponteiro do voltímetro começa a responder de forma igual ao ciclo dos interruptores e a deflexão será maior quanto mais próximo estiver o defeito.

Quando se passa da localização do defeito, o sentido da deflexão do ponteiro muda inversamente e o operador deve regressar até localizar o ponto onde não existe deflexão, ou seja, nulo. Uma vez localizado o ponto nulo, o epicentro estará numa reta imaginária perpendicular ao duto, na posição intermediária entre as duas semicélulas.

Uma vez localizado o epicentro no sentido longitudinal do duto, se repete o procedimento no sentido transversal, onde teremos como resultado outra linha imaginária paralela ao eixo do duto, localizada na posição intermediária das duas semicélulas. O ponto onde estas duas retas se encontram é o epicentro do defeito. Uma vez localizado o epicentro do defeito são realizados dois tipos de medições elétricas para serem determinadas a sua severidade e a sua atividade eletroquímica.

Para determinar a severidade do defeito mede-se, em sentido perpendicular ao eixo do duto, a amplitude do gradiente de voltagem desde o epicentro do defeito até a terra remota. Esta leitura é conhecida como *Over-the-line to remote Earth – OL/RE*, e constitui a queda de potencial do defeito.

O termo severidade, para expressar o %IR, foi adotado para dar uma indicação das dimensões do defeito no revestimento. A severidade é calculada dividindo-se a *OL/RE* pela queda total de potencial do duto no mesmo ponto, e é conhecida como *Pipe to remote Earth – P/RE*. O resultado é expresso numa relação percentual, sendo 0% revestimento em bom estado e 100% metal completamente nu (sem revestimento).

Como não se tem conexão elétrica direta com o duto em todas as localizações de defeitos, o *P/RE* é calculado a partir de medições realizadas nos pontos de testes,

válvulas e outros pontos onde se tenha contato, utilizando-se uma fórmula de interpolação linear.

A norma NACE RP0502 (NACE RP0502, 2002) apresenta uma classificação empírica da severidade de defeitos, como descrito na tabela 3.2 a seguir:

Tabela 3.2: Severidade dos defeitos encontrados pela técnica DCVG (NACE RP0502, 2002).

% IR	Severidade	Comentário
0-15	Baixa	Os defeitos desta categoria são considerados de pouca importância e seu reparo não é requerido.
16-35	Média	O reparo destes defeitos pode ser recomendado considerando-se a sua proximidade a leitos de anodos ou a outras estruturas importantes.
36-60	Média Alta	Os defeitos desta categoria geralmente são considerados merecedores de reparo. Falhas assim são consideradas um problema significativo para a integridade do duto.
60-100	Alta	Neste caso o reparo dos defeitos deve ser imediato. Estes defeitos são considerados um sério problema para a integridade do duto.

Devido ao emprego de um pulso assimétrico, a técnica de DCVG pode ser utilizada para determinar a direção do fluxo de corrente em um defeito no revestimento, ou seja, a atividade eletroquímica do defeito. Com base no fato de que haverá corrosão se a corrente sai do duto no local do defeito do revestimento, e proteção se a mesma entra. Portanto, pode-se determinar a atividade eletroquímica do metal exposto em cada

falha. Este comportamento é determinado quando a proteção catódica está operante (potencial catódico *On*) e quando está inoperante (potencial catódico *Off*) e é uma característica de cada defeito.

Na tabela 3.3 a norma NACE RP0502 (NACE RP0502, 2002) apresenta os quatros estados de um determinado defeito no revestimento.

Tabela 3.3: Estados eletroquímicos em que um defeito no revestimento pode estar (NACE RP0502, 2002).

Categoria Eletroquímica	**Comentário**
Catódico/Catódico (C/C)	As falhas são catódicas em todas as circunstâncias, ou seja, estão protegidas com o SPC operante (*On*) e permanecem polarizadas quando o sistema é desligado (*Off*). São consumidoras de corrente mas não apresentam processo corrosivo.
Neutro/Catódico (N/C)	Os defeitos estão protegidos com o SPC operante (*On*) e voltam ao seu estado natural (Sem polarização) quando o sistema é desligado (*Off*). São consumidoras de corrente mas não apresentam processo corrosivo.
Anódico/Catódico (A/C)	Estes defeitos estão protegidos quando o SPC está operante (*On*), mas são anódicos quando é desligado (*Off*). Se o SPC falhar pode-se iniciar o processo corrosivo.
Anódico/Anódico (A/A)	Os defeitos não recebem proteção com o SPC nas condições operante ou inoperante. Estes defeitos têm maior probabilidade de apresentar processo corrosivo.

Além da severidade do defeito e da atividade eletroquímica, outros fatores também devem ser considerados na avaliação para decisão de efetuar reparos no revestimento (RIBEIRO, 2003), tais como:

- Potencial duto/solo
- Resistividade do solo no local do defeito
- Quantidade de corrente de proteção catódica circulante na região do defeito (proximidade a leitos de anodos, etc).
- Proximidade a outros defeitos e estruturas.
- Distribuição dos defeitos ao longo do duto.

Antigamente, a técnica DCVG era utilizada somente para dutos enterrados e já em funcionamento. Porém atualmente está se utilizando esta técnica em dutos novos, a fim de detectar falhas no duto antes mesmo de sua entrada em operação. Masilela e Pereira (MASILELA e PEREIRA, 1998) relatam que 80 % dos defeitos encontrados em um gasoduto na África do Sul foram originados na etapa de construção do gasoduto, ou seja, devido a danos mecânicos. Com a utilização da técnica DCVG neste gasoduto ainda sem operação foi possível detectar tais defeitos e repará-los, garantindo que possíveis processos corrosivos não se iniciassem a partir destes defeitos no revestimento.

Ribeiro (RIBEIRO, 2003) aplicou a técnica de DCVG em um gasoduto de 6'' para avaliar a integridade do revestimento externo e a eficácia do sistema de proteção catódica. O autor relata que inúmeros fatores podem afetar as condições do revestimento de um duto, tais como, idade do duto, características do solo, qualidade e material do revestimento e reparos feitos anteriormente. Foi observada uma variação média de erro de 40 cm com relação à localização da falha no revestimento. Uma falha foi detectada mesmo com o duto sob placas de concreto, a uma profundidade de 2 metros. Foram observados também defeitos provenientes de descolamento catódico, já que este duto apresentou locais com potencial catódico muito negativo. Este trabalho explicita de forma coerente e correta a eficácia da técnica de DCVG.

Soldevila e Genescá (SOLDEVILA e GENESCÁ, 2000) relatam que, com a aplicação da técnica DCVG em um duto de 25 anos, revestido com Coal tar epoxy, foi verificado que em locais distantes dos retificadores do SPC, a corrente de proteção era

menor. Neste caso, falhas nos revestimentos encontradas nestes pontos apresentaram um processo mais severo de deterioração em relação aos locais perto dos retificadores, onde a corrente de proteção era maior.

CAPÍTULO 4: AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE DE DUTOS CORROÍDOS

Com o desenvolvimento e ampliação das linhas de transmissão e distribuição de fluidos (polidutos), tornar-se necessária a implementação de técnicas de inspeção, manutenção e controle da corrosão. Neste caso, para gerenciar estas atividades de inspeção e manutenção, é necessário desenvolver um plano de avaliação de integridade que garanta que tais linhas de transmissão possam operar sem riscos de que algum modo de falha venha a ocorrer, o que causaria danos materiais, econômicos, poluição ambiental, e principalmente, perdas de vidas.

O conceito de integridade está associado à confiabilidade que um sistema tem de operar sem riscos de que algum modo de falha venha a ocorrer. O conceito de risco, por sua vez, está intimamente relacionado à presença de situações indesejáveis, sob o ponto de vista do usuário, produto ou equipamento (PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004).

Para prevenir que tais situações indesejáveis venham a ocorrer é necessário implementar certas precauções, exigindo que o risco seja muito bem avaliado, tanto quantitativa quanto qualitativamente. Desta forma, através da avaliação qualitativa será possível indicar os pontos falhos do sistema, de forma a conferir e sugerir ações preventivas ou corretivas mais eficientes. A partir de um aprofundado estudo dos fatores qualitativos, deve-se realizar a avaliação quantitativa. Neste caso, a análise de confiabilidade do sistema terá como aspecto fundamental a avaliação probabilística do risco/falha.

Todo equipamento, como, por exemplo, um duto, apresenta uma vida útil que é estimada na fase de projeto. Esta vida útil apresenta diferentes períodos de vida característicos, onde a taxa de risco de falha pode variar.

Lafraia (LAFRAIA, 2001) apresenta a curva da banheira (figura 4.1), onde as fases da vida de um equipamento são apresentadas em função da probabilidade de falha que este equipamento apresenta.

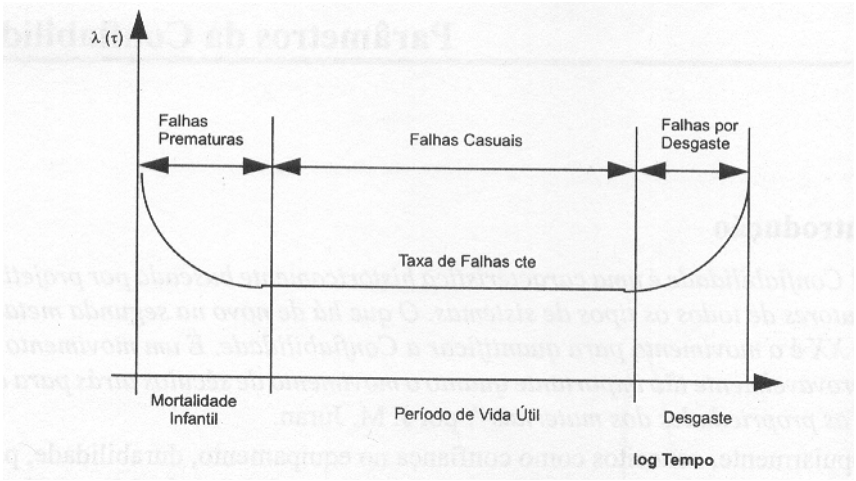


Figura 4.1: A curva da banheira (LAFRAIA, 2001).

Por esta curva verifica-se que um equipamento apresenta 3 períodos de vida característicos, a saber: mortalidade infantil, período de vida útil e período de desgaste. Na primeira fase, chamada de mortalidade infantil, o equipamento sofre falhas prematuras. A taxa de falhas é decrescente, sendo estas falhas provenientes principalmente da etapa de projeto. Na segunda fase, chamada de vida útil, a taxa de falhas se torna constante. Neste caso, normalmente as falhas são aleatórias, sendo impossível evitá-las mesmo com os melhores programas de manutenção preventiva. Na ultima fase, designada de período de desgaste, inicia-se o termino da vida útil do equipamento. A taxa de falhas cresce continuamente, devido ao desgaste do equipamento.

Lafraia (LAFRAIA, 2001) apresenta na tabela 4.1 as principais causas de falhas para cada fase da curva da banheira.

Tabela 4.1: Descrição das etapas da curva da banheira (LAFRAIA, 2001).

Falhas prematuras	**Falhas casuais**	**Falhas por desgaste**
Processos de fabricação deficiente	Interferência indevida tensão/resistência	Envelhecimento
Controle de qualidade deficiente	Fator de segurança insuficiente	Desgaste/abrasão
Mão-de-obra desqualificada	Cargas aleatórias maiores que as esperadas	Degradação de resistência
Pré-teste insuficiente	Resistência menor que a esperada	Fadiga
Materiais fora de especificação	Defeitos abaixo do limite de sensibilidade dos ensaios	Fluência
Componentes não especificados	Erros humanos durante o uso	Corrosão
Componentes não testados	Aplicação indevida	Deterioração mecânica, elétrica, química ou hidráulica
Componentes que falharam devido estocagem/ transporte inadequado	Abusos	Vida de projeto muito curta
Sobrecarga no primeiro teste	Falhas não detectáveis pelo melhor programa de manutenção preventiva	
Contaminação	Causas inexplicáveis	
Erro humano	Fenômenos naturais imprevisíveis	
Instalação imprópria		

Entretanto, a curva da banheira apresentada na figura 4.1 pode apresentar diferentes formas, dependendo do equipamento avaliado e de sua complexidade. Na figura 4.2 alguns tipos de curvas podem ser observadas. Nestes casos, a probabilidade condicional de falhas é traçada contra o tempo de operação, para uma grande variedade de componentes mecânicos e elétricos.

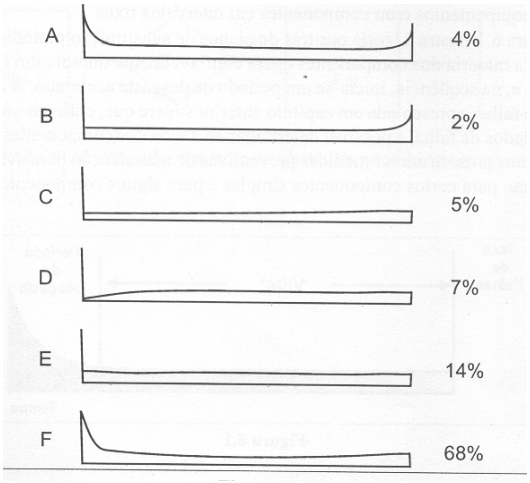


Figura 4.2: Comportamentos que a curva da banheira podem apresentar para cada equipamento (LAFRAIA, 2001).

O modo A é a tradicional curva (figura 4.1), o modo B apresenta taxa de falhas crescente e zona de desgaste acentuado. O modo C apresenta uma leve taxa crescente de falhas, porém sem uma zona definida de desgaste. O modo D destaca que o equipamento irá apresentar uma taxa de falhas baixa quando este é novo, seguindo de uma taxa de falhas constante ao longo de sua vida útil. No modo E, o equipamento apresenta uma taxa constante de falhas desde sua instalação até o final de sua vida útil. No modo F a taxa de falhas inicia–se com uma redução rápida, seguindo por um período de taxas constantes. As porcentagens mostram como as peças de um lote se comportaram.

A ocorrência de modos de falhas em dutos, provenientes de mecanismos de falhas causados por problemas de corrosão, se mostra presente nas três etapas de vida útil descrita na curva da banheira. Neste caso, para que um plano gerencial de integridade estrutural seja eficaz é necessário que ele considere as três etapas de vida útil, o que irá garantir que possíveis mecanismos de falhas provenientes de processos corrosivos sejam mitigados com ações preventivas e corretivas. O documento ASME B31-8S propicia à indústria ter um compreensivo, sistemático e integrado programa de gerenciamento de integridade de dutos, que terá a capacidade de direcionar eficazmente suas pesquisas de prevenção, detecção e mitigação de possíveis problemas (modos de

falha) ocasionados por diferentes mecanismos de degradação, resultando assim em um ganho significativo na segurança e na redução do número de acidentes.

Um sistema dutoviário sofre a ação de diversos mecanismos de falhas provenientes de diferentes processos corrosivos. O conhecimento de como os mecanismos de degradação agem no metal é de extrema importância, uma vez que se verifica em geral na literatura, que diversos autores (LEWANDOWSKI, 2002, DEY, 2001, DEY, 2004) que trabalham com gerenciamento de integridade de dutos, cálculos de probabilidade de falha e análise de vida remanescente, consideram todos os processos corrosivos oriundos de um mesmo mecanismo, que é o de corrosão generalizada. Alguns autores (MINXU *et. al,* 2003) chegam a descrever outros mecanismos de corrosão, como por exemplo, corrosão sob tensão, mas as análises são incompletas porque eles não avaliam de forma integrada todos os parâmetros que influenciam na ocorrência do mesmo.

4.2 - MÉTODOS DE GESTÃO DE INTEGRIDADE ESTRUTURAL

Existem disponíveis na literatura diversas normas, documentos e metodologias utilizadas para gestão da integridade de dutos, tais como os documentos ASME B31.8S (ASME B31.8S – 2001), ASME B31.11 (ASME B31.11-1989) utilizado para gasoduto e a norma API 1160 (API 1160, 2001) utilizada para oleodutos. Para gerenciamento de planos de inspeção não existe uma metodologia específica para dutos, sendo as normas API 580 e 581 (API 581, 2000 e API 580, 2002) referentes a plantas de processo. Entretanto vários pesquisadores (CLYNE *et. al*, 2003) estão em consenso que a melhor forma de se fazer um plano de gerenciamento de integridade é utilizar diversos documentos. Cada documento apresenta pontos falhos que um outro documento consegue compensar, ou seja, cumprir meramente com os requerimentos de um código específico pode não ser suficiente para gerenciar a integridade de um duto. É necessário ir além do código para desenvolver e implementar um efetivo plano de gerenciamento de integridade.

A engenharia da confiabilidade aplica métodos práticos e teóricos para estimar a probabilidade de componentes, equipamentos e sistemas desempenharem suas funções por um período determinado e sob condições de uso definidas. A engenharia de confiabilidade busca suprir a necessidade da empresa em conhecer e controlar a vida útil de seus equipamentos. Só assim ela poderá reduzir seus custos sem comprometer a qualidade, a segurança e a disponibilidade, fornecendo ao mesmo tempo a garantia de que o equipamento exercerá sua função no período determinado com o mínimo de falhas.

Levine (LEVINE, 1998) mostra que os conceitos como confiança no equipamento, durabilidade, disponibilidade em operar sem falhas estão relacionados à idéia de confiabilidade. A confiabilidade é definida como: "Probabilidade de que um componente ou sistema cumpra sua função com sucesso, por um período de tempo previsto, sob condições de operação específica".

O inverso da confiabilidade seria a probabilidade do componente ou sistema falhar. A definição do risco de falha, no contexto da confiabilidade é:"Impossibilidade de um sistema ou componente cumprir com sua função no nível especificado ou requerido".

O documento ASME BS31 – 8S (ASME B31.8S – 2001) define risco como o produto matemático da probabilidade de falha vezes a conseqüência da ocorrência do evento falha. Este risco pode ser reduzido tanto pela redução da probabilidade de falha quanto pela redução da conseqüência desta falha. Para avaliar a conseqüência potencial de uma falha é necessário determinar a área que será afetada pela falha no duto, ou seja, a área de impacto potencial. O cálculo para determinar esta área de impacto potencial está descrito a seguir.

O raio de impacto é calculado utilizando a seguinte fórmula:

$$R = 0{,}69 * d \sqrt{p}$$, onde

d: diâmetro externo do duto em polegada.

P: Pressão máxima admissível (Psi).

R: Raio de impacto em pés.

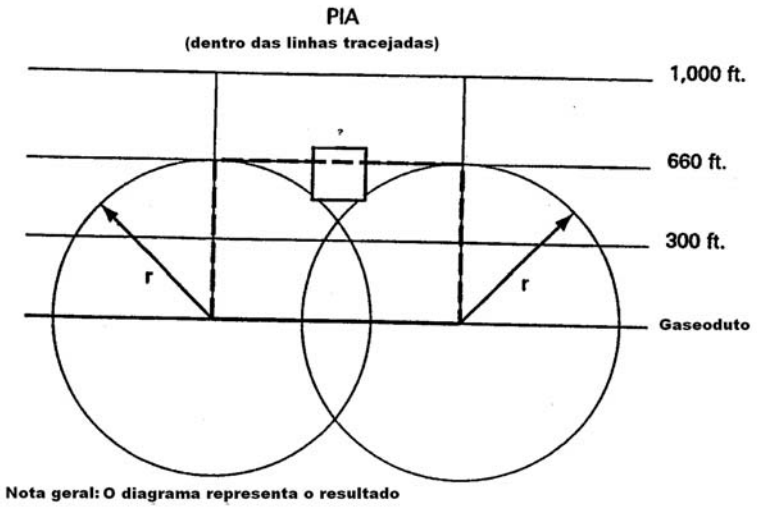


Figura 4.3: Área de impacto potencial devido a uma falha no gasoduto (ASME B31.8S – 2001).

Os dados importantes a serem considerados para a avaliação das conseqüências, considerando os documentos ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) e a norma API 1160 (API 1160, 2001) são:

- Densidade populacional nas proximidades do duto;
- Proximidade população/duto;
- Proximidade população/duto com limitada mobilidade (escolas, hospitais, etc);
- Impacto do dano ambiental;
- Avaliar o efeito explosivo do gás liberado para gasodutos;
- Avaliar o efeito de contaminação ambiental para oleodutos;
- Impacto resultante da interrupção do serviço de fornecimento de gás e óleo;
- Impacto resultante da interrupção das atividades públicas;
- Potencial de falhas secundárias.

A seguir serão descritas resumidamente as normas API 580 e 581– RBI – Risk Based Inspecion (API 581, 2000 e API 580, 2002) e o documento ASME B31-8S – Managing System Integrity of Gas Pipelines (ASME B31.8S – 2001).

4.1.1 – NORMAS API 580 E 581 - INSPEÇÃO BASEADA EM RISCO (RISK BASED INPETIONS – RBI)

A adoção de estratégias de inspeção, capazes de se concentrar na identificação e na redução da criticidade de equipamentos, evita uma ocorrência de interrupção do processo produtivo. A inspeção baseada em risco foi desenvolvida pela *American Petroleum Institute* (API) especialmente para este objetivo, ou seja, as normas API 580 e API 581 (API 581, 2000 e API 580, 2002) apresentam uma metodologia de inspeção baseada no risco. Sua aplicação é para plantas de processo, onde cada mecanismo de falha é avaliado segundo o produto de dois termos separados. Sendo eles, a probabilidade da falha ocorrer (P_{of}) vezes a conseqüência da falha (C_{of}). Pela equação abaixo temos (ASME B31.8S – 2001):

$$\text{Risco} = P_{of} * C_{of}$$

A probabilidade de falha é calculada com base nos tipos de mecanismo de deterioração presentes no equipamento em estudo. A conseqüência de falha é definida com base em todas as conseqüências que implicariam numa determinada falha, ou seja, perdas econômicas, contaminação ambiental, perda de segurança e perdas de vidas.

A partir desta premissa fica evidenciado que o RBI foi desenvolvido com o objetivo de classificar os riscos de falhas de acordo com sua probabilidade de ocorrer e sua conseqüência. Desta forma, é possível desenvolver um programa de inspeção focado nos principais riscos, reduzindo de forma eficaz os custos de inspeção e manutenção, bem como o risco de um evento catastrófico ocorrer devido a uma falha no equipamento.

Lafraia (LAFRAIA, 2001) define o RBI como uma metodologia integrada que evidencia o risco na tomada de decisão de inspeção e manutenção. A figura 4.4 apresenta um fluxograma simplificado da metodologia RBI.

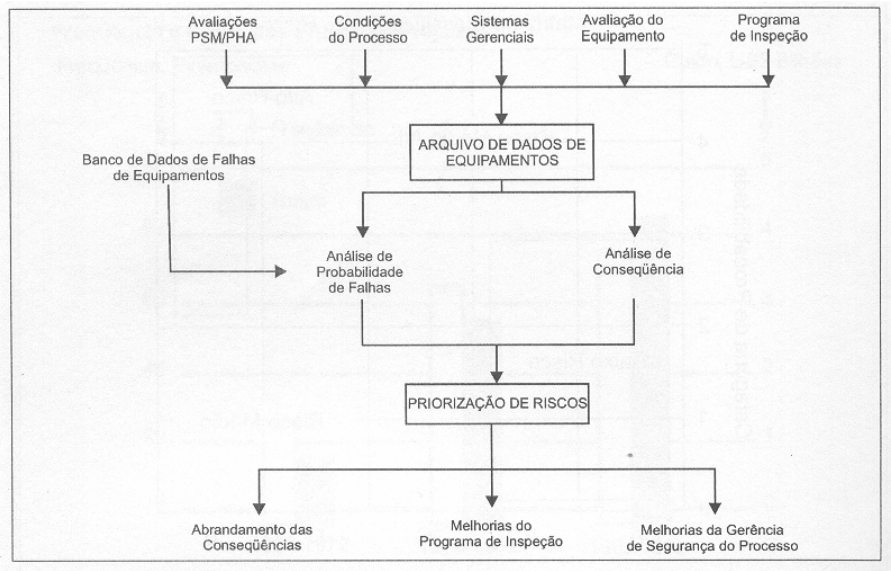


Figura 4.4: Aplicação da inspeção RBI (LAFRAIA, 2001).

Pela análise da figura verifica-se a forma integrada com que a metodologia RBI é aplicada. Sua análise não considera somente a inspeção, projeto do equipamento e registros de manutenção, mas também inúmeras questões de gerência de segurança de processo e todas as outras questões que possam afetar a integridade de um determinado equipamento. É importante considerar que a análise RBI não considera unicamente os programas de inspeção para estabelecer o risco.

A figura 4.5 apresenta um diagrama simplificado mostrando como as conseqüências das falhas são avaliadas.

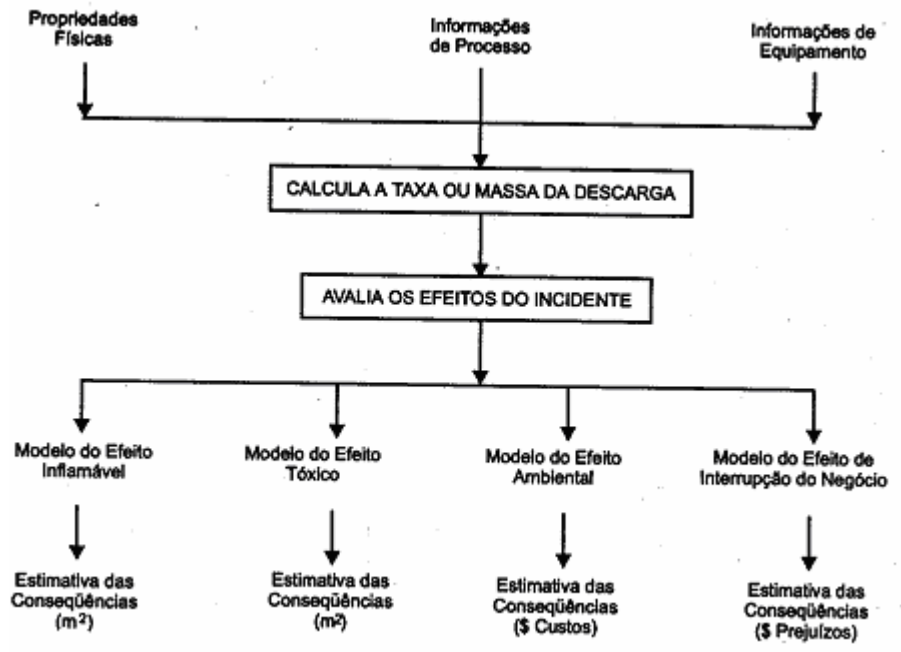


Figura 4.5: Cálculo de conseqüência RBI (LAFRAIA, 2001).

Para o cálculo da conseqüência, vários fatores devem ser considerados, tal como o tamanho do equipamento, dispositivos de bloqueio instalados, tamanho do vazamento ou ruptura e a probabilidade de uma descarga ser instantânea ou contínua. Porém o mais importante são as avaliações dos efeitos que um incidente poderia causar.

Após a definição de todas as probabilidades e conseqüências de cada risco, faz-se uma matriz de risco (Figura 4.6) onde cada risco será alocado em um ponto da matriz. De acordo com as análises descritas anteriormente, uma ameaça de falha poderá ser alocada em regiões de alto ou baixo risco.

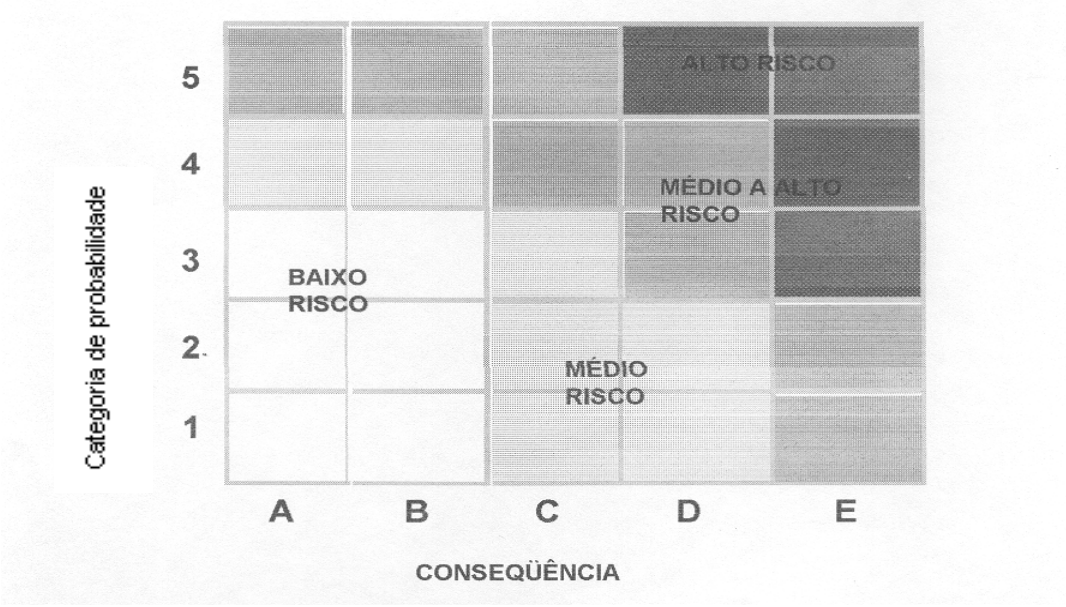


Figura 4.6: Matriz de risco (API 580, 2002).

Após a formulação da matriz de risco o operador terá um relatório final de RBI contendo a classificação dos riscos priorizados (probabilidade e conseqüência combinadas de falhas), bem como uma lista priorizada de equipamentos, por probabilidade de falha somente e por conseqüência somente. Isto permitirá verificar se o risco está mais associado ao mecanismo de falha ou à conseqüência da falha.

Um duto apresentará diferentes classificações de risco ao longo de seu trajeto. Isto ocorre devido ao fato de sua linha percorrer diferentes ambientes, ou seja, haverá locais onde a probabilidade de falha é maior do que em relação a outros locais. Além disto deve-se considerar que o duto atravessa área urbanas e rurais, neste caso as conseqüências das falhas também irão variar.

A subdivisão do duto é feita por trechos homogêneos, onde se considera os tipos de ambientes e as diferentes classes de ocupação populacional. Para o caso de um trecho apresentar diferentes classes populacionais ou diferentes ambientes deve-se considerar o de maior periculosidade.

O documento ASME B31-8S (ASME B31.8S – 2001) calcula a conseqüência de um modo de falha, proveniente de um mecanismo de falha, com base nas perdas de

vidas humanas, danos físicos, interrupções das atividades da indústria e sociedade e contaminação ambiental. Para isto é utilizado como referência a densidade populacional existente nas proximidades do duto em estudo, onde a distribuição de severidade será dividida em quatro classes (ver tabela 4.2) .

Tabela 4.2: Classificação da densidade populacional para cálculo da conseqüência de modos de falhas em gasodutos (ASME B31.8S – 2001).

	Número de construções/1,6Km	**Situação típica**
Classe 1	Menos do 10 construções	florestas, desertos, fazendas
Classe 2	Entre 10 e 46 construções	áreas rurais, ranchos
Classe 3	Mais do que 46 construções	subúrbios e vilarejos
Classe 4	Áreas densamente povoadas	cidades

Esta classificação deve atender às condições atuais do duto. Sempre que ocorrer alguma modificação deve também ser modificada no RBI. Se o duto transportar diferentes fluidos, deve-se considerar o de menor ponto de fulgor. O cálculo da conseqüência será diferente para oleodutos/polidutos e gasodutos.

Após realizada a classificação dos diferentes potenciais de conseqüência existentes no duto em estudo, é feita uma correlação destes potenciais de conseqüência com cada mecanismo de falha possível de ocorrer em um duto. Assim é possível priorizar as inspeções já que para cada mecanismo de falha foi determinado seu grau de risco. Após a conclusão da matriz RBI do duto, faz-se uma análise dos graus de prioridade para cada mecanismo de falha e então cria-se o plano de inspeção e manutenção.

Quando cada mecanismo de falha tiver seu grau de risco, é possível priorizar as manutenções e inspeções de acordo com os trechos do duto que apresentam maior grau de risco. O grau de risco para cada trecho do duto será determinado a partir da figura 4.7. Onde são considerados os cinco tipos de classes de conseqüência obtidos a partir das tabelas 4.4 e os três tipos de classes para cada probabilidade de mecanismo de falha. A matriz da figura 4.7 deve ser feita para cada mecanismo de falha distinto do duto.

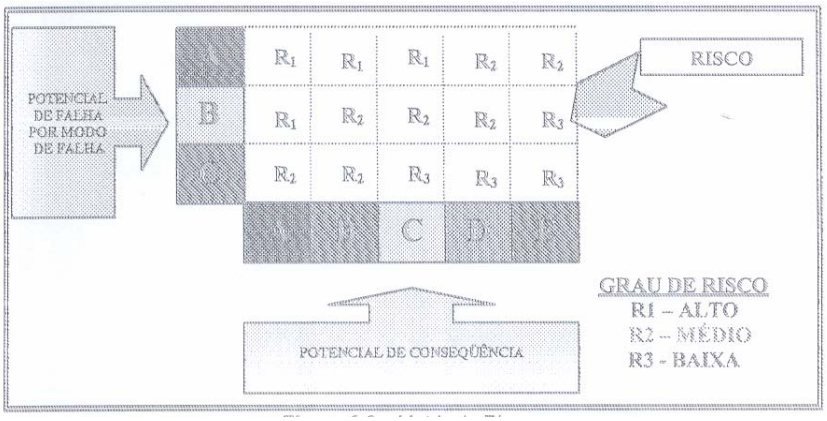


Figura 4.7: Matriz de risco (LAFRAIA, 2001).

A matriz da figura 4.7 é composta pelo produto da probabilidade de falha vezes a conseqüência, apresentando então três níveis distintos de risco (R1: alto, R2: médio, R3: baixo). Os locais do duto que apresentarem nível de risco 1 deverão ser priorizados no momento da elaboração do plano de inspeção e manutenção.

Clyne *et al.* (CLYNE *et. al*., 2003) realizaram questionários para 16 companhias de petróleo no mundo. O objetivo deste questionário era avaliar os planos de inspeção e manutenção utilizados por estas companhias em dutos. Os autores verificaram que as companhias que usavam a metodologia RBI para determinar o plano de inspeção apresentaram menores taxas de falhas.

Pezzi e Freire (PEZZI e FREIRE, 2004) utilizaram em seu trabalho a metodologia BRI para avaliar a probabilidade de falhas em três oleodutos com referência à ameaça de corrosão interna. Os autores relatam que apesar da norma API 581 ser utilizada para plantas de processo, esta apresentou possibilidades de inspeções alternativas por pigs com redução de 33 a 85 % no custo quando inspecionados a cada 5 anos, assegurando a probabilidade de falha dentro dos níveis toleráveis.

Perdomo e Medina (PERDOMO e MEDINA, 2000) relatam que com a aplicação da metodologia RBI em dutos de transmissão *off-shore,* o custo de inspeção que antes era de U$700.000 passou para U$175.000 por ano, ou seja, uma economia de U$525.000 por ano devido à otimização e priorização dos planos de inspeção.

4.1.2 - ÁRVORE DE FALHA

Lafraia (LAFRAIA, 2001) relata que uma análise de uma determinada ameaça de falha pode ser feita usando a metodologia de árvore de falhas, sendo que esta pode ser qualitativa ou quantitativa. Pela análise qualitativa, o objetivo pode ser determinar as causas básicas de uma ameaça ocorrer ou a seqüência segundo ela ocorreu. Para uma análise quantitativa, o objetivo é determinar a probabilidade de ocorrência da ameaça de falha.

Com a utilização da árvore de falha é possível ter um conhecimento aprofundado do sistema e de sua confiabilidade, bem como detectar qual a seqüência que levou o sistema à ocorrência de falha.

Para o caso específico de problemas de corrosão em dutos, primeiramente é necessário construir uma árvore de falhas qualitativa. Deste modo será possível avaliar todas as ameaças de falhas (mecanismos de falha) que podem ocorrer em um duto, bem como todas as interações existentes entre cada ameaça específica. Após o conhecimento de todas as ameaças presentes constrói-se uma árvore de falha quantitativa para avaliar qual ameaça tem um maior potencial de ocorrer, e assim priorizar as inspeções e manutenções. No capítulo 6 são propostas as árvores de falhas qualitativas dos mecanismos de falha por corrosão em dutos.

4.1.3 – DOCUMENTO ASME B31.8S – 2001

Com a implementação deste documento, como recurso para um programa de gerenciamento de integridade de gasodutos, o controle de possíveis riscos de falhas se torna mais eficiente, com isto a probabilidade e conseqüência de acidentes se reduzem. Esta norma abrange todas as etapas de um gasoduto, desde seu projeto, seleção de materiais, construção e monitoramento. Para o âmbito deste trabalho serão considerados somente os conceitos relativos aos mecanismos de falha por processos corrosivos. Portanto, será feito um estudo detalhado de cada processo corrosivo.

A avaliação de risco é um processo analítico em que o operador determina os tipos de eventos adversos, ou condições que podem impactar na integridade do gasoduto. Determina-se também a probabilidade com este evento ou condição conduziriam a uma perda de integridade, bem como a severidade das conseqüências se este evento ocorresse e ocasionasse uma falha.

Para o caso específico dos processos corrosivos possíveis de ocorrer em um gasoduto, este processo analítico deve envolver todos mecanismos de corrosão, bem como os mecanismos de detecção e prevenção. Assim o operador terá subsídios para priorizar seu trabalho nos processos corrosivos de maior periculosidade. Porém este processo analítico de avaliação de risco deve ser contínuo, garantindo assim a cada nova revisão periódica um plano de gerenciamento de integridade atualizado de acordo com as condições atuais do gasoduto. Deve-se também, periodicamente, avaliar e implementar novas técnicas de detecção e prevenção de falhas, como por exemplo, a utilização de inspeção por pigs instrumentados.

O documento (ASME B31.8S, 2001) apresenta um fluxograma para um processo contínuo de avaliação de um plano de gerenciamento de integridade. Seguindo este fluxograma é possível manter sempre um plano de integridade real e atualizado de acordo com a situação atual do gasoduto, uma vez que sempre as ameaças de falhas de maior periculosidade estarão identificadas. Este fluxograma está descrito na figura 4.8.

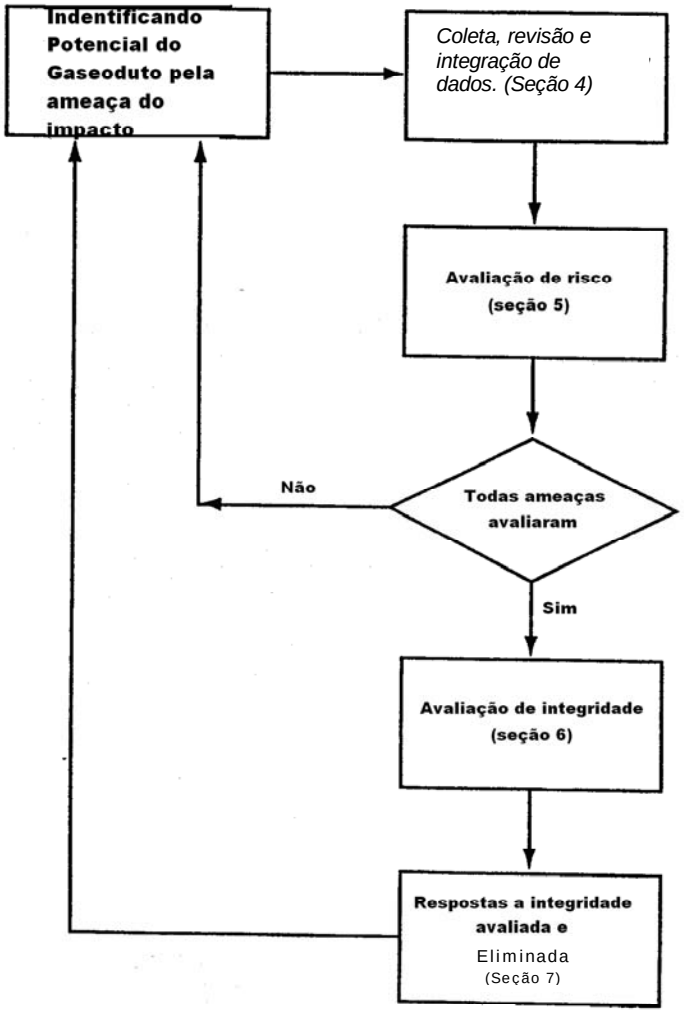


Figura 4.8: Processo contínuo para gerenciamento de um plano de integridade (ASME B31.8S – 2001).

O processo contínuo para gerenciamento de um plano de integridade demonstrado na figura 4.8 será detalhado nos subitens a seguir.

4.1.3.1 – INTEGRAÇÃO E REVISÃO DE DADOS

Nesta etapa são realizadas coletas de dados que serão necessárias para a avaliação de risco. O primeiro passo para a avaliação das ameaças em potencial de um gasoduto é definir e integrar os dados necessários que caracterizam o segmento do gasoduto. Para o caso específico do plano de gerenciamento integridade contra processos corrosivos, além dos dados coletados para avaliação da conseqüência de

falha, serão coletados também os dados técnicos necessários para caracterização das ameaças em potencial e que estão descritos a seguir.

1. **Dados atribuídos** - Espessura da parede do duto

2. **Dados de construção**

    - Anos de instalação
    - Profundidade do gasoduto enterrado
    - Tipo de revestimento
    - Método de revestimento em campo
    - Características do solo
    - Relatórios de inspeção visual
    - Tempo de proteção catódica instalada

3. **Dados Operacionais**

    - Características do gás
    - Dados de processo e revisão dos procedimentos
    - Plano de manutenção e operação
    - Técnica de mitigação empregada
    - Monitoramento de problemas com correntes de fuga
    - Histórico de falhas
    - Condições do revestimento
    - Desempenho do sistema de proteção catódica
        - Medidas de potencial *On/Off*
        - Perfil de potencial de proteção catódica
    - Relatórios de inspeção do gasoduto
    - Monitoramento de corrosão interna e externa
    - Reparos realizados no gasoduto
    - Vandalismo

- Tensões externas – Movimentação de solo

4. **Dados de inspeção**

- Inspeção in line – pigs
- Ferramentas de inspeção geométrica
- inspeção do sistema de proteção catódica – CIS
- Técnica DCVG – utilizado para detectar falhas no revestimento, esta técnica foi descrita no item 3.2.1.

Em cada passo desta etapa, ou seja, para cada ameaça em potencial, os dados terão que ser coletados, revisados e integrados, para que as informações obtidas sejam representativas das condições atuais do gasoduto. Também é importante conhecer as conseqüências operacionais, ambientais e humanas ocasionadas por uma determinada falha.

4.1.3.2 – AVALIAÇÃO DE RISCO

A avaliação de risco é primeiramente utilizada para priorizar as atividades do plano de gerenciamento de integridade, organizando as informações para que as decisões sejam feitas. Esta etapa também determina qual inspeção, medidas de prevenção e mitigação devem ser feitas e quando fazê-las. Todo este procedimento é implementado com base nos dados obtidos na etapa anterior.

Por meio da avaliação integrada das informações coletadas, o processo de avaliação de risco identifica possíveis condições que poderiam conduzir a uma falha no gasoduto, bem como atribui pesos relativos às ameaças de maior e menor periculosidade.

O risco, como já descrito anteriormente, é definido pelo produto da probabilidade vezes a conseqüência de um evento ocorrer. Para se calcular o risco integrado faz-se um somatório das ameaças de falhas independentes.

Considerando todas as ameaças de falha por corrosão descritas no capítulo 2. A avaliação de risco tem como objetivo:

- Priorização de pontos suscetíveis à falha no gasoduto através de tabelas de avaliação de integridade e ações de mitigação.
- Avaliação dos benefícios derivados das ações de mitigação.
- Avaliação da integridade após modificação nos intervalos de inspeção.
- Avaliação do uso e da necessidade de metodologias alternativas de inspeção.
- Alocação de pesquisas mais efetivas.

Pela avaliação de risco é possível evitar que medidas técnicas sejam direcionadas somente nos problemas mais visíveis e freqüentes. Neste caso outros danos menos prováveis de ocorrer também serão avaliados.

Após a avaliação de risco ser feita é então priorizada a avaliação de integridade do gasoduto, uma vez que a integridade do gasoduto esteja estabelecida é então montado o plano de inspeção. Importante destacar que se uma falha dependente do tempo ocorrer é obrigatório a imediata revisão dos intervalos de inspeção.

Pezzi *et. at.* (PEZZI *et. al*., 2004) aplicaram a avaliação de risco em dutos de gás e óleo, e relatam que esta avaliação apresentou muitos benefícios para o operador do duto em vários aspectos, tais como:

- Facilidade de integração dos dados de projeto, operação, manutenção e inspeção obtidos ao longo da vida do duto, o que permitiu o uso destas informações durante o processo de avaliação de integridade.
- Padronização dos dados a serem utilizados no processo de avaliação de integridade.
- Identificação dos dutos que necessitam ser priorizados em termos de aquisição de dados, manutenção e inspeção.

- Otimização de algoritmos associados para sistemas de avaliação de risco, provendo respostas rápidas para as ameaças de corrosão e ações de mitigação.

4.1.3.3 – AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE

O método de avaliação de integridade é selecionado de acordo com as ameaças de falhas avaliadas na etapa anterior de avaliação de risco. Os métodos para avaliação de integridade disponíveis no documento (ASME B31.8S – 2001 e ASME B31.G - 1991) são três diferentes metodologias que podem ser aplicadas, a saber:

1. *Testes hidrostáticos:* Estes testes são utilizados para verificar se um duto com perda de massa por corrosão suporta a pressão máxima de operação permitida em projeto. O roteiro para se realizar este teste é descrito pelo código ASME B31.G – 1991.

2. *Inspeção In line:* A avaliação de integridade é realizada com base nos dados de perda de espessura fornecidos através de Pigs instrumentados. Neste caso a avaliação de integridade é realizada por estimativa da espessura remanescente da parede do duto.

3. *ECDA e ICDA – External Corrosion Direct Assessment* e *Internal Corrosion Direct Assessment*: Neste caso os procedimentos de avaliação direta de corrosão interna e externa são divididos em 4 etapas: Pré-avaliação, avaliação indireta, avaliação direta e pós-avaliação.

Estas três metodologias não são equivalentes, mas sim complementares, ou seja, cada metodologia abrange melhor determinados tipos de ameaças. Os testes hidrostáticos são melhores indicados para ameaças estáticas, tais como defeitos de soldas. As inspeções In line e os métodos ECDA e ICDA avaliam a perda de massa, condições do revestimento e de proteção catódica. Devem ser utilizadas em par, ou seja,

a inspeção in line estabelece uma linha básica de avaliação de integridade por corrosão externa e o ECDA assegura que a corrosão externa será minimizada.

4.1.3.4 – RESPOSTAS PARA A AVALIAÇÃO DE INTEGRIDADE

Nesta etapa inicia-se as ações reparadoras a serem realizadas nas anomalias descobertas durante as inspeções, bem como a implementação de técnicas de mitigação.

Após todas as etapas anteriores terem sido realizadas, será então elaborado o plano de gerenciamento de integridade, que deverá incluir praticas de prevenção, detecção e correção.

CAPÍTULO 5: AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE ALGUNS MECANISMOS DE CORROSÃO - ENSAIOS LABORATORIAIS E "IN SITU" – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de laboratório, medidas eletroquímicas e coleta de amostras de solos realizadas "in situ". Como já descrito anteriormente, o objetivo principal deste trabalho é apresentar uma metodologia que entenda e descreva de forma clara todos os mecanismos de corrosão possíveis de ocorrer em dutos, bem como propor um método integrado de análise de dados para prevenção da corrosão. Sendo assim, os resultados obtidos neste capítulo servirão de base para esta metodologia que é proposta no capítulo 6.

Os resultados experimentais serão apresentados na seguinte ordem:

- Avaliação geral de aços da classe API 5L.
- Análises dos solos considerados.
- Ensaios de polarização eletroquímica.
- Ensaios de permeação pelo hidrogênio.
- Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação – com deformação de $9 \times 10^{-6}\ s^{-1}$.
- Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação – com deformação de $9 \times 10^{-7}\ s^{-1}$.
- Ensaios de carga constante.
- Ensaio de simulação do efeito da alcalinização provocada pela proteção catódica.

5.2.1 – AVALIAÇÃO DE AÇOS DA CLASSE API 5L

A adequação dos aços de acordo com a norma é essencial para a confiabilidade de qualquer sistema. Sendo assim, o objetivo deste item foi avaliar diferentes aços da classe API utilizados em dutos. Através da caracterização metalográfica, ensaios mecânicos e análises químicas foi possível verificar se estes aços estão em conformidade com a norma API 5L. Neste item serão descritas as análises realizadas

em três aços classe API 5L. Todas as amostras de aços foram retiradas de segmentos de dutos nas seguintes dimensões:

- Aço API X46; fornecido em diâmetro de 355,6 mm e espessura de 6,45 mm.
- Aço API X60; fornecido em diâmetro de 508,0 mm e espessura de 14,65 mm.
- Aço API X80, fornecido em diâmetro de 762,0 mm e espessura de 16,30 mm.

Três amostras de cada tipo de material foram embutidas em baquelite, lixadas até a lixa nº 600, depois polidas com pasta de diamante na seqüência 6 μm, 3 μm e 1μm. As amostras destinadas às análises metalográficas foram atacadas com nital 2% e as amostras destinadas às análises de inclusões foram observadas sem ataque. Todas as amostras foram observadas ao microscópio ótico. As figuras 5.1 a 5.3 apresentam as micrografias e análise de inclusões para cada material.

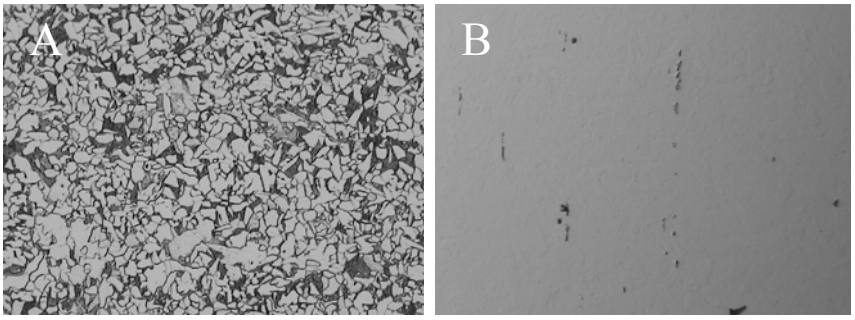


Figura 5.1: Metalografia do aço API X46. (A) com ataque de nital 2% (aumento de 100x), (B) sem ataque (aumento de 50x).

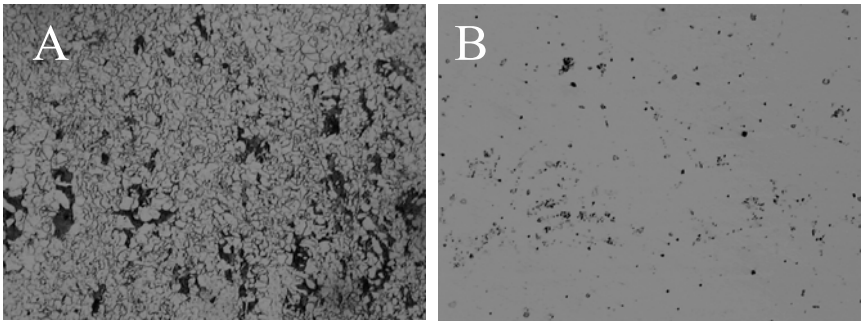


Figura 5.2: Metalografia do aço API X60. (A) com ataque de nital 2% (aumento de 100x), (B) sem ataque (aumento de 50x).

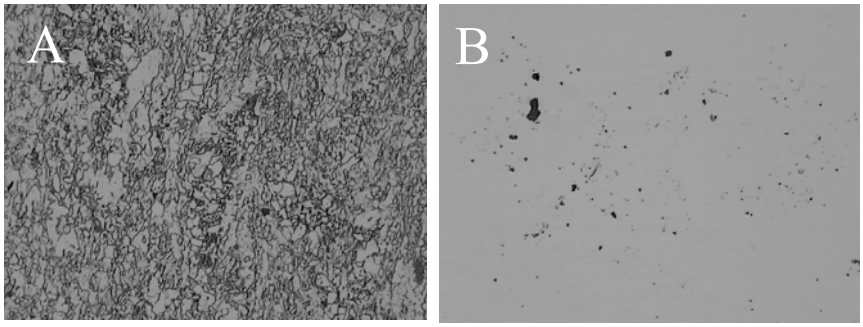


Figura 5.3: Metalografia do aço API X80. (A) com ataque de nital 2% (aumento de 100x), (B) sem ataque (aumento de 50x).

A caracterização metalográfica mostrou que o aço API X46 tem uma distribuição homogênea de pequenos grãos de ferrita e perlita. O aço API X60 tem uma distribuição heterogênea de pequenos grãos de ferrita e de grãos maiores de perlita. Por fim, o aço API X80 apresenta uma microestrutura formada por bainita granular como mostram as figuras 5.1 a 5.3 respectivamente.

Pela análise das inclusões nos aços, observou-se que todos os aços apresentam inclusões, sendo que o aço X60 apresentou, visualmente nas seções analisadas, maior quantidade de inclusões. As figuras 5.4 a 5.6 apresentam as análises por EDS feitas nas inclusões e metal de base do aço API X60.

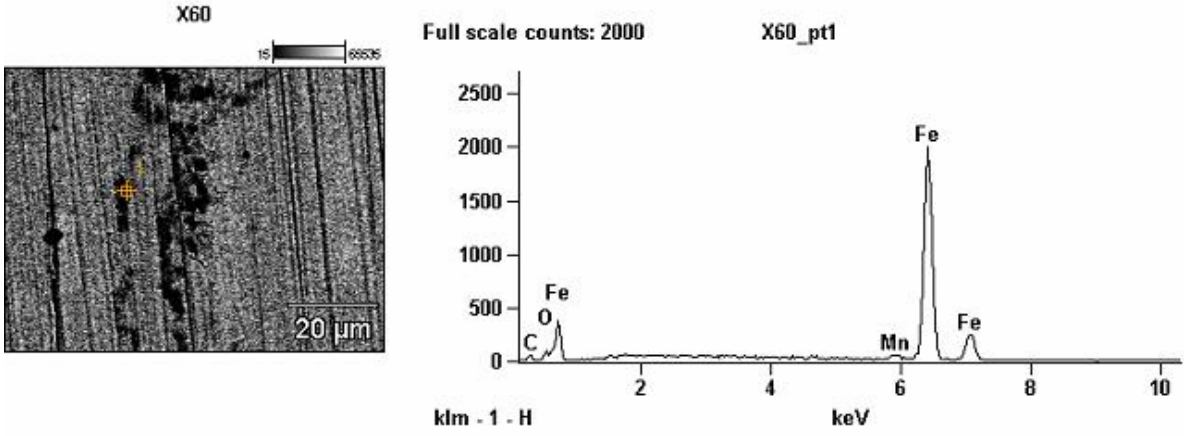


Figura 5.4: Análise por EDS de inclusões presentes no aço API X60.

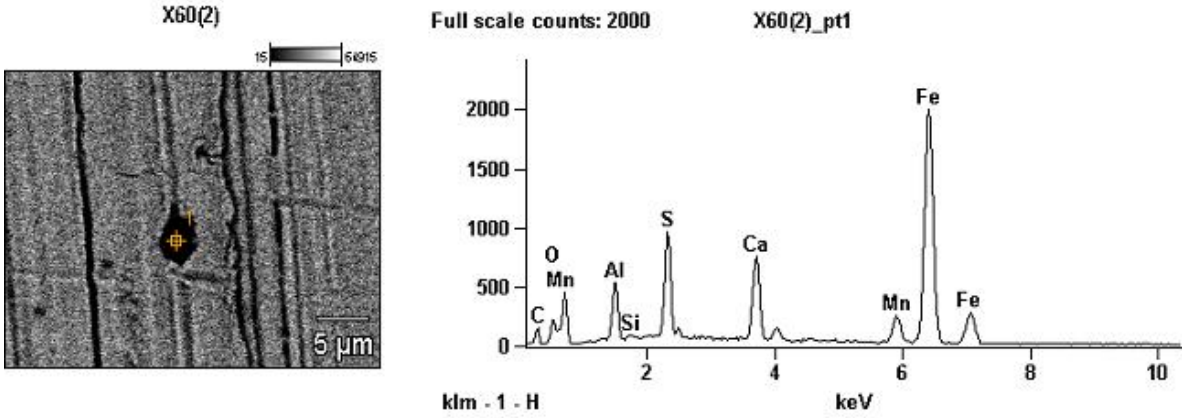


Figura 5.5: Análise por EDS de inclusões presentes no aço API X60.

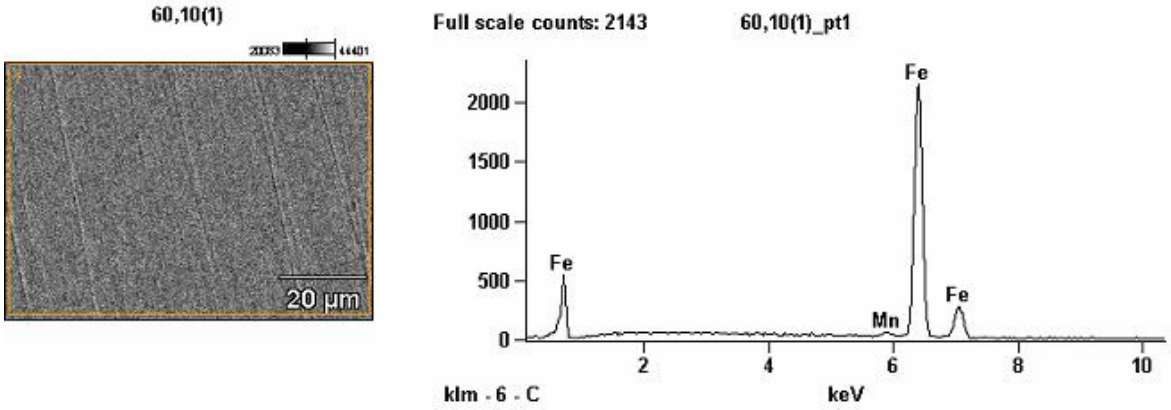


Figura 5.6: Análise por EDS do metal de base aço API X60.

Pelas análises das figuras 5.4 a 5.6 fica constatado que as inclusões presentes no aço API X60 apresentaram concentrações significativas de S e Mn. As concentrações em excesso de Mn foram comprovadas nas análises químicas do aço, que estão descritas na tabela 5.3.

Também foram realizados ensaios de dureza para complementar a caracterização dos materiais, que foram realizados na escala Rockwell B, utilizando esfera de 1/16" com carga de 100 Kgf, tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Medidas de dureza dos aços API em estudo.

API X46	84 HRB
API X60	91 HRB
API X80	93 HRB

As medidas de dureza estão compatíveis com os limites de resistência dos aços, ou seja, os aços com menores limites de escoamento também apresentaram as menores durezas, veja tabela 5.1 e 5.2.

A tabela 5.2 apresenta os dados relativos às propriedades mecânicas destes metais. Tem-se os valores mínimos especificados por norma (API 5L, 2000), bem como os resultados obtidos em ensaio de tração convencional, com corpos-de-prova usinados segundo a norma ASTM E-8 (ASME E-8, 2000).

Tabela 5.2: Propriedades mecânicas dos aços API X46, X60 e X80.

Aços API	**Limite de Escoamento (MPa)**	**Limite de Resistência (MPa)**
X46	407*	596*
	317**	434**
X60	506*	639*
	414**	517**
X80	592*	657*
	552**	621**

(*) Valores obtidos a partir do ensaio de tração convencional.

(**) Valores mínimos especificados pela norma API 5L.

Todos os aços apresentaram limites de escoamento e resistência superiores aos valores mínimos exigidos pela norma API 5L (API 5L, 2000).

Outro ponto importante na avaliação de conformidade dos materiais está relacionado às análises químicas dos aços. Através desta análise é possível verificar se

os aços API 5L estão em conformidade com as categorias de enquadramento da norma. São indicados na tabela 5.3 os resultados das análises químicas dos metais em estudo.

Tabela 5.3: Análises químicas dos materiais em estudo.

Material	Componentes - teores em massa(%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu
API X46	0,25	0,34	1,28	0,014	0,009	0,02	0,01	0,03	---	---
API X60	0,12	0,29	**1,42**	0,021	0,009	0,02	0,02	0,01	---	---
API X80	0,05	0,17	1,75	0,018	0,005	0,21	0,02	0,17	---	---

A norma enquadra os aços API 5L de acordo com a composição química e sua utilização em tubos com e sem costura. Neste caso, os aços podem ser enquadrados em quatro categorias distintas, sendo elas:

- Categoria PSL1/tubo sem costura
- Categoria PSL1/tubo com costura
- Categoria PSL2/tubo sem costura
- Categoria PSL2/tubo com costura

O enquadramento dos aços API dentro destas categorias estará condicionado às variações nas concentrações de carbono, manganês, fósforo e enxofre. Assim sendo, com base na tabela 5.3, o enquadramento dos aços pela categoria API 5L PSL1 seria:

- Aço API X46 atende aos requisitos das categorias PSL1/tubo sem costura e PSL1/tubo com costura.
- Aço API X60: Foi encontrado um desvio mínimo no teor de Mn para ambas as categorias PSL1/tubo sem costura e PSL1/tubo com costura. Neste caso, as análises químicas confirmaram as concentrações de Mn observadas nas análises por EDS (Figuras 5.4 a 5.6). Na figura 5.5, o EDS da inclusão presente no aço API X60 detectou uma alta

concentração de enxofre (S). Contudo, as análises químicas mostram que os teores de enxofre estão dentro do especificado pela norma API 5L.

- Aço API X80: A norma não classifica os aços com limite de escoamento acima de 80 Ksi na categoria PSL1, estes aços são enquadrados somente na categoria PSL 2.

De acordo com a tabela 5.3, o enquadramento dos aços pela categoria API 5L PSL2 seria:

- Aço API X46: Também se enquadra em ambas as categorias PSL2/tubo sem costura e PSL2/tubo com costura.
- Aço API X60: Novamente o aço apresentou não conformidade para ambas as categorias devido a desvio no teor de Mn.
- Aço API X80 atende aos requisitos de ambas as categorias API PSL2/ tubo sem costura e API PSL2/ tubo com costura.

De acordo com os resultados das avaliações metalográficas pode-se inferir que:

Através das análises metalográficas, como mostradas nas figuras 5.1B a 5.3B, verifica-se que o aço API X60 apresentou visualmente maior quantidade de inclusões do que os demais aços. Com base nos resultados de EDS contatou-se que estas inclusões são constituídas por compostos de S e Mn (Figura 5.5), embora o aço tenha apresentado quantidades aceitáveis de S. Neste caso, as inclusões podem ser atribuídas às maiores concentrações de Mn observadas para o aço API X60 (tabela 5.3), que estão acima dos limites especificados pela norma.

Os ensaios mecânicos comprovaram que todos os aços estão em conformidade com a norma API 5L, no que se refere às propriedades mecânicas. Contudo, a norma ISO 15 589-1 (ISO 15 589-1, 2003), referente à proteção catódica, relata que aços de alta resistência são mais suscetíveis à FH. Contudo, Bueno e Gomes (BUENO e GOMES, 2004) mostraram que mesmo um aço de mais baixa resistência mecânica, como o API X46, também apresentou suscetibilidade à FH. Isto reforça a necessidade

de se considerar a suscetibilidade dos aços estudados à FH, independentemente das propriedades mecânicas, bem como da microestrutura. A descrição do mecanismo de fragilização pelo hidrogênio é apresentada no capítulo 6.

5.2.2 – AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DOS SOLOS

As avaliações de corrosividade dos solos ao longo da faixa de servidão do duto são essenciais para se determinar e otimizar os potenciais impostos pelo sistema de proteção catódica (SPC), cuja descrição e critérios de proteção são apresentados no capítulo 6. Foram avaliadas a corrosividade de cinco amostras de solos coletadas adjacentes a um gasoduto. Esta avaliação foi baseada nos índices de Steinrath (TRABANELLI, 1972) e Steinrath modificado (MAGALHÃES, 2002).

No local da coleta foram realizadas medidas eletroquímicas de potencial metal/solo, potencial de proteção catódica, potencial redox e resistividade. As medidas de resistividade foram medidas a uma profundidade média de 2 metros. Os procedimentos de coleta de amostras de solo e medidas *"in situ"* foram descritos por Bueno (BUENO, 2004). Para complementar as análises físico-químicas foram determinadas em laboratório o pH, umidade, teores de cloreto, sulfato, sulfeto e de bactérias redutoras de sulfato (BRS). A partir das medidas *"in situ"* e dos resultados obtidos pelas análises físico-químicas e bacteriológicas dos solos, foram calculados os índices de corrosividade de cada amostra, segundo a proposição apresentada por Steinrath. Foi utilizado também um método alternativo no cálculo do índice de Steinrath, denominado índice de Steinrath modificado (MAGALHÃES, 2002), no qual se substitui o valor do potencial redox pela quantidade de BRS.

A tabela 5.4 apresenta os parâmetros físico-químicos e bacteriológico encontrados em cada tipo de amostra de solo coletada. Na tabela 5.5 são apresentados os índices de corrosividade de cada solo, segundo Steinrath e Steinrath modificado.

Tabela 5.4: Parâmetros físicos químicos e bacteriológicos das amostras de solos coletadas.

PARÂMETROS FÍSICOS QUÍMICOS	**SOLOS COLETADOS**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Resistividade (ohms*cm)	911	3150	70000	534	227
$E_{redox\ (ENH)}$	16,0	18,0	400,6	205,1	119,3
pH	6,31	5,25	7,02	5,68	4,33
Umidade (%)	21	22	25	22	24
Cl^- (mg/Kg)	97,8	224,7	Ausente	100,0	200,0
SO_4^{2-} (mg/Kg)	29,3	20,0	25,0	90,0	120,0
S^{2-} (mg/Kg)	2,9	0,3	8,6	0,25	1,67
BRS (NMP/g)	$1,4*10^4$	15,8	Ausente	8,7	$8,6x10^4$
Cor do solo	Cinza - argiloso	Cinza - argiloso	Marrom claro	Avermelhado	Acinzentado/brejo
$E_{\ eletroquímico\ mV\ (Cu/CuSO4)}$	-560	-588	-511	-596	-580
Pot. *On* de Prot. Catódica V ($Cu/CuSO_4$)	-2,0	-2,1	-5,2	-3,6	-4,58

Tabela 5.5: Cálculo dos índices de Steinrath e Steinrath modificado.

INDICE	PONTOS DE COLETA				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Steinrath	-12	-7	-3	-8	-13
Steinrath modificado	-11	-3	-3	-6	-15

O solo 1 apresentou o segundo menor índice de Steinrath de todos os solos coletados, sendo classificado como de alta agressividade. Apresentou a resistividade de 911 Ω*cm, baixo potencial redox de 16 mV (ENH) e alta concentração de sulfeto. Para sua classificação, quanto ao índice de Steinrath modificado, foi identificado como sendo de alta agressividade, apresentando a segunda maior concentração de BRS dentre todos os solos. O baixo potencial redox, coloração acinzentada e forte odor de H_2S no momento da coleta, indicam esta alta quantidade de BRS.

O solo 2 apresentou pouca agressividade pelo índice de Steinrath. Os parâmetros que conferiram a este solo uma pouca agressividade foram o baixo potencial redox, que indica para este solo características redutoras e anaeróbicas e também a maior concentração de cloreto de todos os solos analisados. Apresentou também características argilosas e coloração acinzentada, o que, juntamente com o baixo potencial redox, induziriam uma maior proliferação de BRS. Porém determinou-se uma baixa quantidade de BRS. Este fato ocorreu provavelmente pelo baixo teor de sulfato observado no solo. Este solo apresentou então uma classificação como de pouca agressividade quando avaliado pelo índice de Steinrath modificado, devido a sua baixa concentração de BRS.

O solos 3 apresentou o maior índice de Steinrath. Esta tendência é ocasionada pelo potencial redox acima de 400 mV (ENH) medido nestes solos. Alguns autores (STARKEY e WRIGHT, 1945) concluíram em seus trabalhos que solos com potencial redox acima de 400 mV (ENH) seriam considerados como não corrosivos (ausência de corrosão significativa) e aeróbicos. Portanto, não sendo capazes de sustentar a

proliferação de BRS, como se confirmou pela análise bacteriológica. Este solo apresentou a maior resistividade de todos os solos avaliados.

O solo 4 apresentou um índice de Steinrath de –8, sendo classificado como médio agressivo. Os principais parâmetros determinantes, nesse caso, foram a baixa resistividade e o baixo potencial redox. O índice de Steinrath modificado foi –6, caracterizando um solo de pouca agressividade, uma vez que a concentração de BRS foi muito baixa para conferir maior agressividade ao solo.

O solo 5, particularmente, foi classificado como altamente corrosivo, por ambos os índices de Steinrath e Steinrath modificado, sendo considerado o solo mais agressivo dentre os cinco solos estudados. A causa desta alta agressividade pode ser explicada pela baixa resistividade medida "*in situ*", sendo a menor de todos solos. Esta agressividade também está relacionada com o baixo potencial redox e pelas altas concentrações de sulfeto e de bactérias redutoras de sulfato (BRS). A alta concentração de BRS, a maior de todos os solos coletados, pode ser explicada pelo baixo potencial redox que confere ao solo características redutoras e anaeróbicas. Este solo apresentou uma coloração acinzentada e aspecto argiloso.

Os índices de Steinrath e Steinrath modificado apresentaram boa correlação para os solos 1 e 5, ou seja, os solos apresentaram um potencial redox baixo e uma coloração acinzentada, o que provavelmente garantiu condições adequadas de sobrevivência das BRS.

Os pH dos solos coletados estão variando de 4,33 a 7,02 e a umidade está variando entre 21 e 25%.

A tabela 5.6 apresenta os parâmetros que são utilizados por alguns autores para determinar a corrosividade de solos. A corrosividade dos solos foi classificada segundo o potencial redox (STARKEY e WRITHT, 1945), resistividade (ROBINSON, 1993), índice de Steinrath e Steinrath modificado (TRABANELLI, 1972 e MAGALHÃES, 2002). Estes critérios serão discutidos a seguir.

Tabela 5.6: Classificação da corrosividade dos solos segundo potencial redox, resistividade, índices de Steinrath e Steinrath modificado.

Solos	Parâmetros	Valor	Valor qualitativo
1	Potencial redox (ENH)	16	Corrosão severa
	Resistividade (ohm * cm)	911	Corrosão forte
	Índice de Steinrath	-12	Alta agressividade
	Índice de Steinrath modificado	-11	Alta agressividade
2	Potencial redox (ENH)	18	Corrosão severa
	Resistividade (ohm * cm)	3150	Moderada corrosão
	Índice de Steinrath	-7	Pouca agressividade
	Índice de Steinrath modificado	-3	Pouca agressividade
3	Potencial redox (ENH)	400,6	Ausência de corrosão
	Resistividade (ohm * cm)	70000	Ligeira corrosão
	Índice de Steinrath	-3	Pouca agressividade
	Índice de Steinrath modificado	-3	Pouca agressividade
4	Potencial redox (ENH)	205,1	Ligeira corrosão
	Resistividade (ohm * cm)	534	Corrosão severa
	Índice de Steinrath	-8	Média agressividade
	Índice de Steinrath modificado	-6	Pouca agressividade
5	Potencial redox (ENH)	119,3	Moderada corrosão
	Resistividade (ohm * cm)	227	Corrosão severa
	Índice de Steinrath	-13	Alta agressividade
	Índice de Steinrath modificado	-15	Alta agressividade

O potencial redox mede o estado de equilíbrio entre duas espécies, uma mais redutora e outra menos oxidante. Neste caso, solos com baixo potencial redox apresentarão características redutoras. De acordo com Starkey e Writht, (STARKEY e WRITHT, 1945) a corrosividade dos solos pode ser avaliada pelo potencial redox. Os solos avaliados neste trabalho apresentaram potencial redox bem diferentes uns dos outros. Os solos 1 e 2 apresentaram os menores potenciais redox, sendo classificado como de corrosão severa. O solo 5 apresentou uma classificação, segundo o potencial redox, de corrosão moderada. Estes potencias baixo medidos nos solos 1, 2 e 5 conferem a eles características redutoras e anaeróbicas. Ou seja, estes solos apresentam características favoráveis ao desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS). De fato, os solos 1 e 5 apresentaram elevada concentração de BRS, o solo 2 apresentou quantidade insignificante de BRS. Estes solos apresentaram coloração acinzentada, textura argilosa e forte odor de H_2S no momento da coleta, confirmando as observações feitas por Bueno e Tiller (BUENO, 2003 e TILLER, 1985) que associaram a ocorrência de BRS a solos argilosos, acinzentados e com forte odor de H_2S.

O solo 4 foi classificado como ligeira corrosão segundo o potencial redox. Embora este solo tenha apresentado um potencial redox com características redutoras, ele apresentou uma coloração avermelhada, sem odor de H_2S no momento da coleta e quantidade insignificante de BRS. O solo 3 foi classificado como ausência de corrosão pelo potencial redox. Neste caso, Robinson (ROBINSON, 1993) classifica este solo como aeróbico e sem incidência de BRS, os resultados referentes às análises bacteriológicas confirmam esta classificação, ou seja, o solo não apresentou BRS.

A resistividade é um método amplamente usado para classificar a corrosividade dos solos. Projetos de proteção catódica são geralmente baseados na resistividade do solo para determinar a corrente necessária a ser impressa pelos retificadores. Os resultados apresentados por Ponciano e Bueno (PONCIANO e BUENO, 2003) mostram que a variação da resistividade do solo ocorre em pequenas distâncias e com variações de grandes magnitudes, alguns autores confirmam estes dados (ROMANOFF, 1957 e SERRA, 2007). De fato, os solos analisados neste trabalho apresentaram valores bem distintos de resistividade. Neste caso, a classificação de agressividade variou

significantemente em todos os solos. Os solos 5 e 4 apresentaram a mais baixa resistividade de todos os solos, sendo classificados como corrosão severa. O solo 1 foi classificado como de corrosão forte. O solo 2 foi classificado como moderada corrosão. Enquanto que o solo 3 foi classificado como ligeira corrosão.

A tabela 5.6 apresenta a classificação de corrosividade de cada solo segundo critérios propostos por diferentes pesquisadores (ROBINSON, 1993, STARKEY e WRITHT, 1945, TRABANELLI, 1972 e MAGALHÃES, 2002). SERRA (SERRA, 1982) relata que os solos são extremamente heterogêneos. Neste caso, existem vários parâmetros físico-químicos que podem influenciar na corrosividade dos solos, a análise isolada de somente um parâmetro pode mascarar a verdadeira agressividade do solo. Sendo assim, dentre os critérios examinados neste trabalho o mais completo seria os índices de Steinrath e Steinrath modificado. Contudo, de acordo com a norma NACE RP0502 (NACE RP0502, 2002), os parâmetros a serem avaliados na determinação da corrosividade de solos englobam todos os índices de Steinrath e Steinrath modificado e mais as análises de textura, permeabilidade, quantidade de $CaCO_3$ e acidez total. Silva (SILVA, 2004) relata que as análises de acidez total são um importante parâmetro na determinação de corrosividade de solos.

Com base nos resultados obtidos nas análises físico-químicas e bacteriológicas dos solos pôde-se concluir que a avaliação da corrosividade dos solos deve ser feita utilizando um índice que avalie várias propriedades físico-químicas e bacteriológicas. Avaliar a corrosividade de um solo somente pela resistividade ou potencial redox pode ser errôneo. Serra (SERRA, 2006) relata que a agressividade dos solos é influenciada por um conjunto de parâmetros físico-químicos. Nesse estudo, através dos ensaios de polarização eletroquímica dos extratos aquosos preparados a partir destes solos (item 5.2.3.1), o relato de Serra é confirmado no que se refere às variações das concentrações de cloreto.

5.2.3 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os ensaios de polarização eletroquímica foram realizados para obter um melhor entendimento do processo de corrosão do aço nas soluções em estudo. Estes ensaios foram realizados nas seguintes soluções:

- Extratos aquosos preparados a partir dos solos avaliados no item 5.2.2. Bueno (SERRA, 2006) relata que ao se aumentar continuamente o teor de umidade do solo, também aumenta-se a solubilização dos sais presentes. Existe um teor limite de umidade, a partir do qual todos os constituintes solubilizáveis do solo se encontram em solução, e, nesta condição, diz-se que o solo está saturado em água. A mistura obtida da saturação do solo com água é heterogênea e a parte líquida dessa mistura é denominada extrato aquoso. O extrato aquoso, ao conter os constituintes solúveis do solo, tem sido considerado como representativo de algumas características importantes de corrosividade do solo. Bueno (BUENO, 2003) também descreve os procedimentos para coleta de solos e preparação do extrato aquoso.

- Solução sintética NS4 + tiosulfato, com concentração de 10^{-2}M. Esta solução foi preparada a partir de uma solução normalizada e habitualmente utilizada para simular um solo sintético (PARKINS *et. al.*, 1994), denominada solução NS4. Esta solução tem inicialmente um pH de 8,0 a 8,5, com o borbulhamento da mistura de N_2 com 5% de CO_2, abaixa-se o pH em torno de 6,5 a 7. A sua composição química está descrita na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Composição química das soluções NS4 e NS4+ tiosulfato 10^{-2}M.

Componentes	Concentração das Soluções (g/ L)	
	NS4	NS4+ tiosulfato 10^{-2}M
KCl	0,122	0,122
$NaHCO_3$	0,483	0,483
$CaCl_2$	0,093	0,093
$MgSO_4$.$7H_2O$	0,131	0,131
$Na_2S_2O_3$ .5 H_2O	0	2,481

Esta solução sintética, juntamente com a solução NS4 pura, foram posteriormente utilizadas nos ensaios de permeação eletroquímica e tração BTD, descritos nos itens subseqüentes.

Todos os ensaios foram realizados com o aço API X60. Esta decisão foi tomada com base em estudos prévios, de acordo com Bueno (BUENO, 2003) os aços API X46, X60 e X80 apresentaram o mesmo comportamento eletroquímico quando polarizados. Este comportamento ocorre porque de acordo com a norma API 5L (API 5L, 2000) não são adicionados elementos de liga na composição destes aços para conferir a eles maior resistência à corrosão. Neste caso, a norma só compara os aços com relação às propriedades mecânicas. Sendo assim, como os aços são similares no que se refere à resistência à corrosão, não foi considerado necessário realizar os ensaios eletroquímicos com todos os tipos de aços avaliados no item 5.2.1.

Os ensaios foram realizados com o uso de um potenciostato Gamry Instruments, modelo Gamry Framework & Echem Analyst, programa PHE-200 – Physical Electrochemistry, subdiretório Ciclic Voltametery, acoplado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos e a um sistema de borbulhamento de gás em solução. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 30mV/mim. Os ensaios foram realizados nas condições naturalmente aerada e desaerada. Os extratos aquosos foram desaerados com o gás nitrogênio puro e a solução NS4+tiosulfato com a mistura de 95% de nitrogênio e 5% CO_2.

Antes de iniciarmos as descrições e discussão dos resultados obtidos nos ensaios de polarização eletroquímica é necessário fazer uma breve discussão sobre o diagrama eletroquímico E vs pH, proposto por Pourbaix (POURBAIX, 1974), para o sistema Fe/H_2O a 25° C. A figura 5.7 mostra o diagrama potencial vs pH do sistema Fe/H_2O, a 25° C, calculado pelo programa Outkumpu HSC Chemistry ^{R} for Windows, versão 4.0.

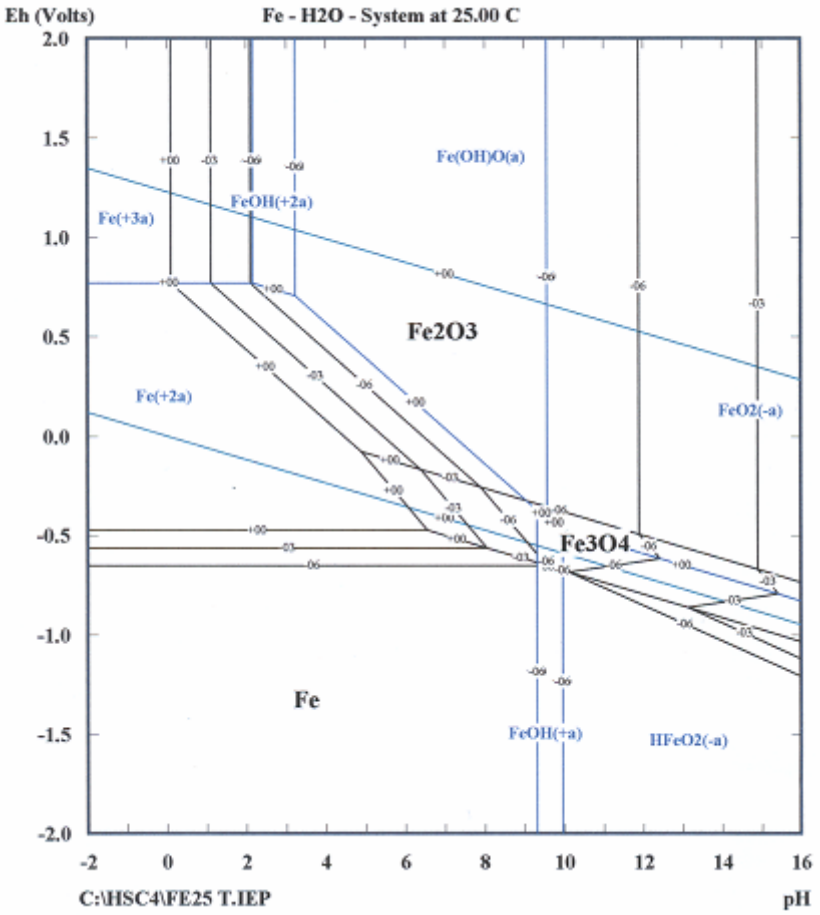


Figura 5.7: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O, a 25º C.

As principais diferenças entre este diagrama e aquele apresentado no Atlas de Equilíbrio eletroquímico em soluções aquosas (POURBAIX, 1974) são as seguintes: no diagrama da figura 5.7 foram considerados os íons $FeOH^+$ (ΔG: -65845 cal/mol) e FeO_2^- (ΔG: -92692 cal/mol), e excluído o íon FeO_4^{2-} que está presente no diagrama indicado por Pourbaix (POURBAIX, 1974).

Ao considerarmos o íon $FeOH^+$ o domínio de estabilidade relativa do íon Fe^{2+} fica limitado no pH = 9,32, para potencias inferiores a aproximadamente –0,450 V_{EHS}. Como pode ser comprovado pelas equações abaixo:

$$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$$

$$\text{Log } K = \frac{- \mu^o_{FeOH^+} - \mu^o_{Fe^{2+}} - \mu^o_{H2O}}{1363}$$

$$\text{Log } K = -65.845 - (- 21.875) – (56.678 / 1363$$

$$\text{Log } K = -9,32$$

$$\text{Log } \frac{(FeOH^+)}{(Fe^{2+})} = -9,32 + pH$$

considerando:

$$(FeOH^+) = (Fe^{2+})$$

temos:

$$pH= 9,32$$

Por outro lado, quando o íon FeO_2^- é considerado no cálculo das condições de equilíbrio Fe_2O_3/FeO_2^-, verifica-se que o óxido apresenta solubilidade de 10^{-6} íon gl^{-1} no pH = 11,90, o que indica dissolução do filme de passivação a partir deste pH. Finalmente, é oportuno ressaltar que foi utilizado o valor de energia livre do íon Fe^{2+} de –21875 cal/mol no cálculo do equilíbrio Fe/Fe^{2+}, diferente do valor utilizado por Pourbaix (POURBAIX, 1974), que foi de –20300 cal/mol. Isso implica em pequena diferença nas condições de equilíbrio Fe/Fe^{2+}, conforme apresentado a seguir:

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$$

$$E^o_0 = \mu^o_{Fe^{2+}} / 23060\ n$$

$$E^{o}_{0} = -21875 / 23060 * 2$$

$$E^{o}_{0} = -0{,}474\ V_{ehs}$$

$$E_{o} = -\ 0{,}474 + 0{,}0295 \log(Fe^{2+})$$

Para $(Fe^{2+}) = 10^{-6}$, temos:

$$E_{o} = -0{,}651\ V_{EHS} \text{ ou } -0{,}892\ V_{ECS}$$

De acordo com a expressão acima e admitindo o critério proposto por Pourbaix, que considera a ausência de corrosão quando a atividade de íons em solução é menor ou igual à concentração de 10^{-6}, neste caso, o domínio de imunidade é alcançado para potenciais menores ou iguais a $-0{,}651\ V_{ehs}$ ou $-0{,}892\ V_{ecs}$, para pH menor ou igual de 9,32.

Nos cálculos feitos por Pourbaix com energia livre do íon Fe^{2+} igual a – 20300 cal/mol, a equação seria a seguinte:

$$E_{0} = -\ 0{,}440 + 0{,}0295 \log(Fe^{2+})$$

Neste caso, o domínio de imunidade seria alcançado para potenciais menores ou iguais a $-0{,}617\ V_{ehs}$ ou $-0{,}858\ V_{ecs}$, para pH menor ou igual de 9,00.

5.2.3.1 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO EM EXTRATOS AQUOSOS DE SOLOS

As figuras 5.8 a 5.12 apresentam as curvas de polarização catódica e anódica do aço API X60, respectivamente obtidas nos extratos aquosos das cinco amostras de solos em estudo. Os ensaios foram realizados em condições naturalmente aerada e desaerada com gás N_2. São indicados também nestas figuras os potenciais de equilíbrio do hidrogênio, bem como os potenciais de equilíbrio Fe/Fe^{2+}. A tabela 5.8 apresenta estes potenciais de equilíbrio do hidrogênio, calculados com base nos pHs dos solos descrito na tabela 5.4, e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+}.

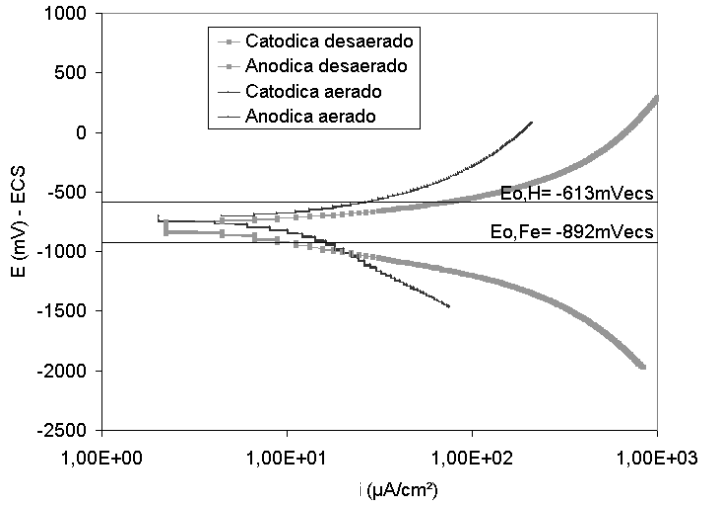


Figura 5.8: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 1.

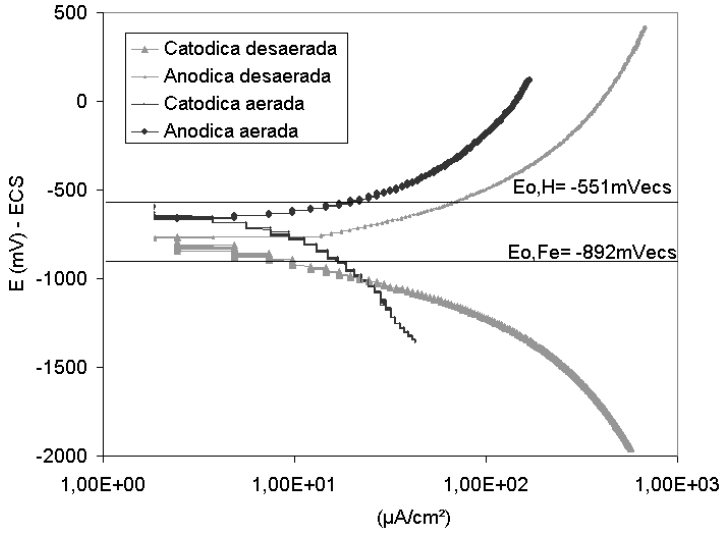


Figura 5.9: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 2.

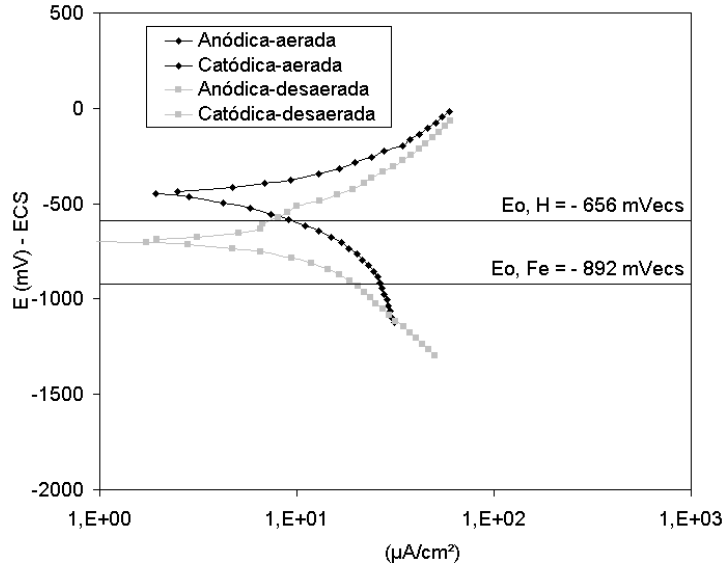


Figura 5.10: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 3.

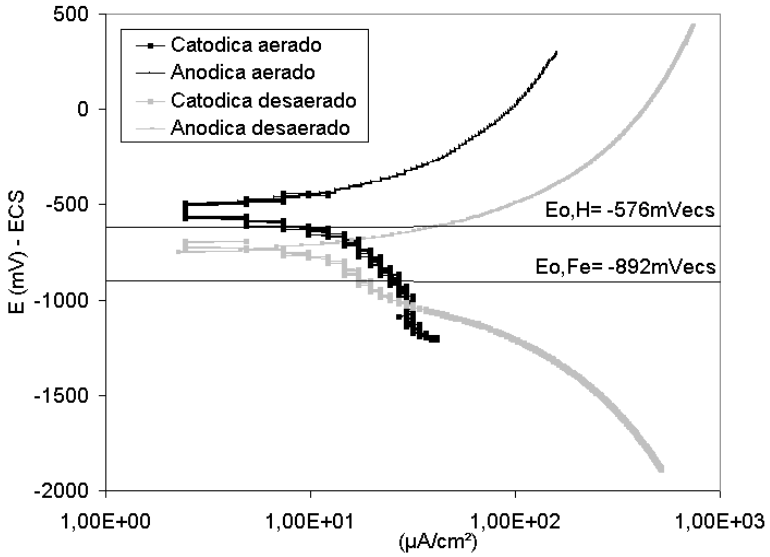


Figura 5.11: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 4.

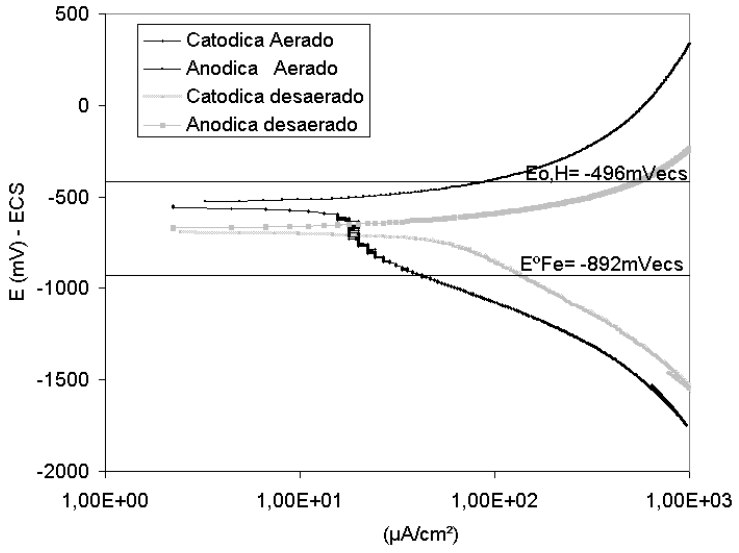


Figura 5.12: Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço API X60 em extrato aquoso naturalmente aerado e desaerado, preparado a partir do solo 5.

Os extratos aquosos apresentaram comportamentos semelhantes. Assim, o aço API X60 apresentou dissolução ativa em todos os extratos ensaiados, ou seja, nenhum domínio de passivação ocorreu numa faixa de 400 mV de polarização. Vários autores

(BUENO, 2003, FERREIRA, 2004, OLIVEIRA, 2007) também verificaram que o aço-carbono apresenta dissolução ativa quando imersos em extratos aquosos de solos. As dispersões observadas nas curvas 5.8 a 5.12 estão relacionadas aos potenciais de corrosão e densidades de corrente que o aço API X60 apresentou em cada extrato aquoso. As densidades de corrente verificadas nas curvas catódicas naturalmente aeradas podem ser atribuídas às reações de redução do oxigênio e hidrogênio. Para as curvas desaeradas estas densidades de corrente catódicas são relacionadas às reações de redução de hidrogênio.

Os ensaios realizados na condição desaerada apresentaram uma queda de potencial a circuito aberto de aproximadamente 50 a 250 mV no sentido catódico. A tabela 5.8 apresenta as análises feitas com base no digrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O a 25 °C, apresentado na figura 5.7.

Tabela 5.8: Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e Fe/Fe^{2+} obtidos nas condições aeradas e desaeradas, para o aço API X60 nos solos em estudo.

Material	**Condição de ensaio**	**Solos**	**pH**	**Pot. de corrosão mV (ECS)**	**Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)**	**$E\Delta_H$** $E_{cor} - E_{H/H+}$	**Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)**	**$E\Delta_{FE2+}$** $E_{cor} - E_{Fe/Fe2+}$
API X60	**Naturalmente aerada**	**1**	6,31	-647	-613	-34	-892	245
		2	5,25	-585	-551	-34		307
		3	7,02	-445	-656	211		447
		4	5,68	-446	-576	130		446
		5	4,33	-560	-496	-64		332
	Desaerada	**1**	6,31	-756	-613	-143		136
		2	5,25	-757	-551	-206		135
		3	7,02	-695	-656	-39		197
		4	5,68	-708	-576	-132		184
		5	4,33	-668	-496	-172		224

Os solos 1, 2 e 5 apresentaram potenciais de corrosão, em ambas as condições, aerada e desaerada, que se situaram entre do potencial de equilíbrio H/H^+ e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+}. Neste caso, o aço sofreu efeito conjunto de dissolução ativa devido estar dentro do domínio de corrosão, e redução de hidrogênio na superfície por

estar abaixo da linha de equilíbrio H/H^+. Nestas condições a reação de redução do hidrogênio é termodinamicamente espontânea.

Os potenciais de corrosão aerado e desaerado dos solos 1, 2 e 5 se situaram dentro do domínio de corrosão, com solubilidade do íon Fe^{2+} nas concentrações de 10 a 10^{-4} íon $g*L^{-1}$. A diferença entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para cada solo está indicado na tabela 5.8. Esta diferença entre estes potenciais é a sobre-tensão que o aço necessita para se situar dentro do regime de imunidade e não sofrer deterioração por corrosão. Devido o processo de desaerar a solução, o oxigênio foi expulso mecanicamente da solução, ocasionando a queda do potencial de corrosão. Sendo assim, a sobre-tensão na condição desaerada foi menor.

Os potencias de corrosão em ambas as condições, naturalmente aerada e desaerada, dos solos 1, 2 e 5 também se situaram abaixo da linha de equilíbrio H/H^+. Nestas condições, quanto maior for a sobre-tensão gerada entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio H/H^+, maior será a intensidade da reação de redução de hidrogênio na superfície do metal. Neste caso, a redução de hidrogênio será mais intensa nas soluções desaeradas. Estas sobre-tensões estão apresentadas na tabela 5.8.

Os solos 3 e 4 apresentaram potenciais a circuito aberto em condição naturalmente aerada situados dentro do domínio de corrosão e acima da linha de equilíbrio H/H^+, resultando apenas no efeito de dissolução ativa do metal no potencial de corrosão. A solubilidade foi do íon Fe^{2+} nas concentrações de 10 a 10^{-4} ion $g*L^{-1}$. Nestes solos o potencial de corrosão aerado foi mais positivo que os solos 1, 2 e 5, nestas condições a sobre-tensão necessária para situar o aço dentro do regime de imunidade será superior a 400 mV (tabela 5.8).

Na condição desaerada, os solos 3 e 4 apresentaram potenciais de corrosão abaixo da linha H/H^+. Neste caso o efeito será semelhante ao descrito para os solos 1, 2 e 5. Ou seja, dissolução ativa e redução espontânea de hidrogênio na superfície do metal.

Na Tabela 5.9 estão indicados os valores de potencial medidos em laboratório e *"in situ"*, estas medidas *"in situ"* foram realizadas no momento da coleta das amostras de solos ao longo do duto.

Tabela 5.9 – Potenciais de corrosão medidos em laboratório e *"in situ"*.

Solo	**Condição**	**Ecorr (mV) ECS laboratório**	**Ecorr (mV) ECS "in situ"**
solo 1	Aerado	-647	-625
	Desaerado	-756	
solo 2	Aerado	-585	-588
	Desaerado	-757	
Solo 3	Aerado	-445	-608
	Desaerado	-695	
Solo 4	Aerado	-446	-596
	Desaerado	-708	
Solo 5	Aerado	-560	-580
	Desaerado	-668	

Observa-se que os solos 1 e 2 apresentaram potenciais eletroquímicos medidos *"in situ"* próximos aos potenciais medidos em extrato aquoso naturalmente aerado. Os solos 3, 4 e 5 apresentaram um potencial de corrosão "*in situ"* que se situou entre os potencias de corrosão no extrato aquoso nas condições aeradas e desaeradas.

Em todos os solos os potenciais de corrosão medidos "*in situ*" se situaram abaixo da linha de equilíbrio H/H^+. Nestas condições, fica evidenciado que estes solos apresentam características redutoras. Embora estas densidades de correntes anódicas não podem ser utilizadas para avaliar a concentração de BRS, uma vez que estas bactérias morrem após 24 h de coleta, tempo inferior àquele necessário para a execução dos ensaios. Essa característica redutora pode representar uma condição adequada para a proliferação de bactérias redutoras de sulfato – BRS – que aumentam a agressividade do solo.

A tabela 5.10 apresenta as densidades de corrente medidas a 100 mV acima do potencial de corrosão e na condição desaerada. Nestas condições, os valores de corrente

anódica medidos refletem a intensidade do processo de corrosão, uma vez que o aço está localizado dentro do domínio de corrosão, segundo Pourbaix (POURBAIX, 1963). Em linhas gerais pode-se considerar que quanto mais elevados os valores de corrente, mais intensa será a corrosão. Neste sentido, pode-se observar na tabela 5.10 que os extratos aquosos apresentaram uma grande variação nestas densidades de corrente.

Tabela 5.10: Valores de densidade de correntes anódicas dos solos obtidas a 100 mV acima do potencial de corrosão.

Solos	Densidade de corrente (microA/cm2) a 100 mV acima do potencial de corrosão – condição desaerada.
1	63,93
2	70,19
3	8,05
4	18,30
5	140,00

Através da análise da tabela 5.10 é possível observar que os extratos aquosos apresentaram grandes variações nas densidades de corrente anódica. Neste caso, fica evidente que cada extrato aquoso apresentou uma agressividade diferente. Ou seja, o extrato aquoso que apresentou a maior densidade de corrente anódica pode ser considerado mais agressivo, uma vez que a taxa de dissolução anódica será maior.

É importante destacar que estas densidades de corrente não levam em consideração a resistividade dos solos, uma vez que se trabalha com extratos aquosos em ensaios de curva de polarização. Neste caso, estas variações nas densidades de corrente ocorrem devido à heterogeneidade nas propriedades físico-química dos solos analisados. Comparando as tabelas 5.4 e 5.10, observou-se uma tendência de que os solos que apresentaram maior densidade de corrente anódica também apresentaram maior concentração de cloreto, vejas os solos 1, 2 e 5. Ferreira (FERREIRA, 2004) confirma estes resultados, os solos analisados também apresentaram maior densidade de corrente quando tinham maior concentração de cloreto. Estes resultados confirmam a necessidade de avaliar a corrosividade dos solos através de um método que avalia diversas propriedades físico-químicas e bacteriológicas.

5.2.3.2 – SOLUÇÃO SINTÉTICA NS4 + TIOSULFATO

A solução sintética NS4 + tiosulfato 10^{-2} M foi utilizada para estudar o efeito provocado pelas bactérias redutoras de sulfato (SIQUEIRA, 2005). Na realização de experimentos em laboratório, trabalhar diretamente com BRS pode ser extremamente complicado, devido às dificuldades de se reproduzir às condições que são encontradas em campo e controlar adequadamente as condições de proliferação das bactérias. Isso pode levar à geração de dados que não condizem com a realidade de campo. Considerando que do ponto de vista da deterioração pelo solo o agente principal é o H_2S, nesse trabalho optou–se por utilizar o tiosulfato de sódio como gerador de H_2S em presença de uma solução padrão NS4. Nessa condição, espera se que o H_2S assim gerado, em condições similares a de um solo de pH próximo do neutro, permita simular indiretamente o efeito das BRS neste solo. A geração de H_2S por reação a partir do tiosulfato de sódio tem sido escolhida como alternativa para se realizar experimentos em meios contendo H_2S, quando não se deseja realizar experimentos com H_2S gasoso sob pressão, devido ao alto custo dos equipamentos e instalações e também por razões de segurança. A composição desta solução está descrita na tabela 5.7.

Para verificar se a solução NS4 ficou mais agressiva devido a adição do tiosulfato, ela será comparada com a curva de polarização na solução NS4 pura obtida por Bueno (BUENO, 2003). A figura 5.13 apresenta as curvas de polarização obtidas para o aço API X60 em solução NS4 + tiosulfato e NS4 pura, desaerada com o gás N_2 com 5% CO_2. São indicados também nesta figura os potenciais de equilíbrio do hidrogênio, bem como os potenciais de equilíbrio Fe/Fe^{2+}. A tabela 5.11 apresenta estes potenciais de equilíbrio do hidrogênio e do potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+}.

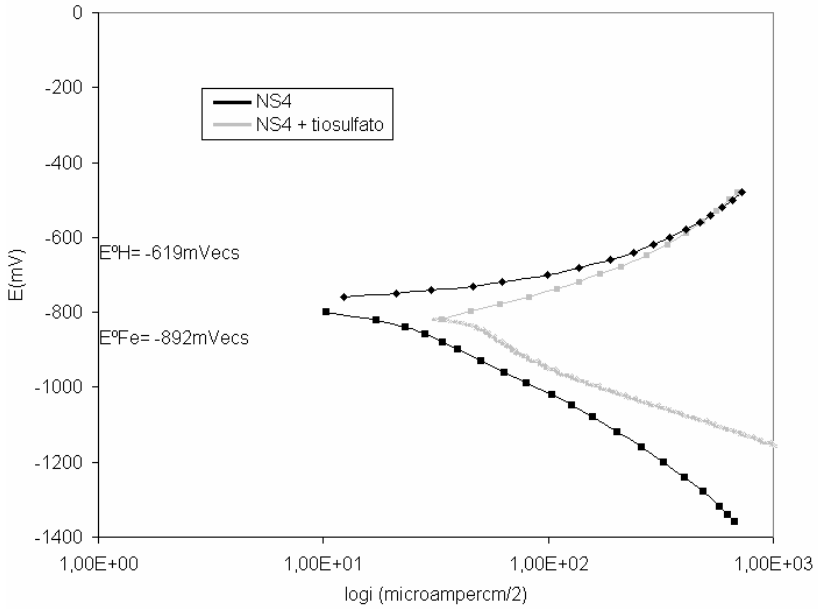


Figura 5.13: Curvas de polarização anódica e catódica do aço API X60 nas soluções desaeradas de NS4 + tiosulfato e NS4 pura.

O aço API X60 apresentou dissolução ativa em ambas as soluções, ou seja, não foram observados nenhum domínio de passivação numa faixa de 400 mV de polarização. Observa-se inicialmente que o potencial de corrosão quase não se alterou com a adição de tiosulfato à solução padrão NS4. Também não foi observado variação no pH das soluções. Contudo, nota-se que a densidade de corrente catódica da solução NS4 + Tiosulfato foi maior que a da solução NS4 pura. Para o caso da solução NS4 pura, a densidade de corrente verificada pode ser atribuída às reações de redução de hidrogênio.

A densidade de corrente catódica maior para solução NS4 + tiosulfato pode ser atribuída à redução de hidrogênio e também à reação de redução do tiosulfato que se converte em H_2S (Figura 5.14 e 5.15). Assim, com a adição deste reagente, ocorreram simultaneamente dois processos de redução na superfície do metal, sendo este comportamento constatado na figura 5.13, onde se observa que a derivada da curva catódica mudou devido à adição do tiosulfato, com valores maiores de densidade de corrente em um mesmo potencial.

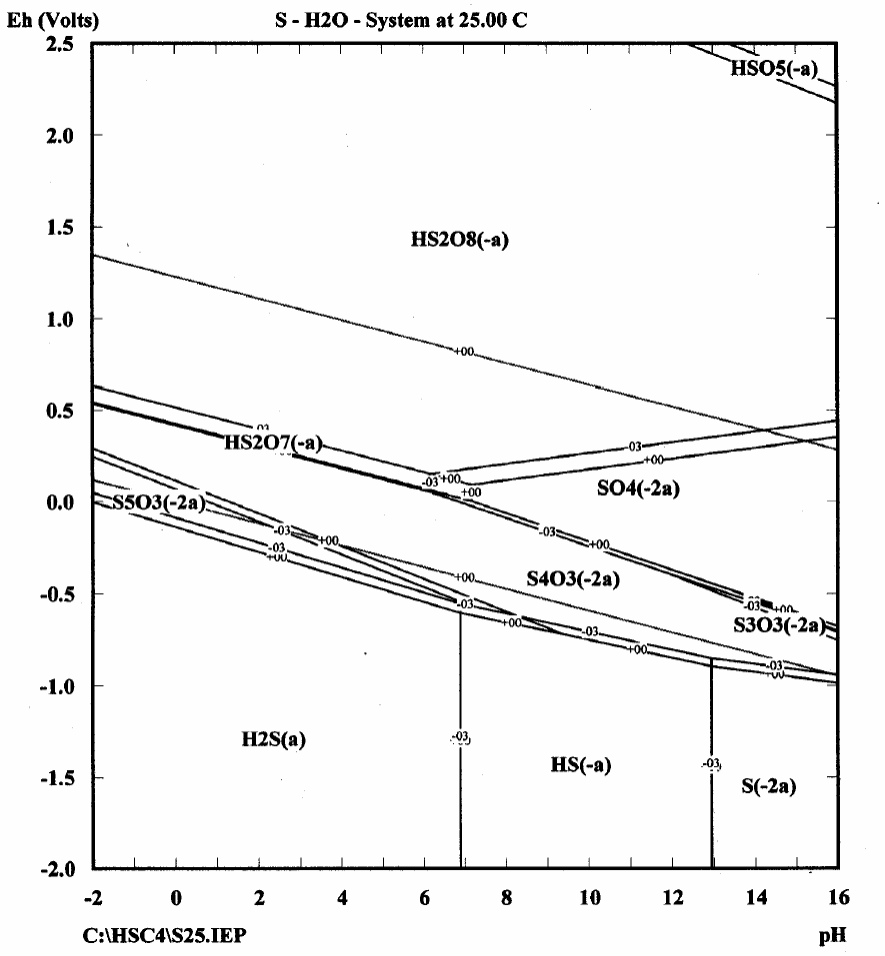


Figura 5.14: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema H_2S, a 25º C.

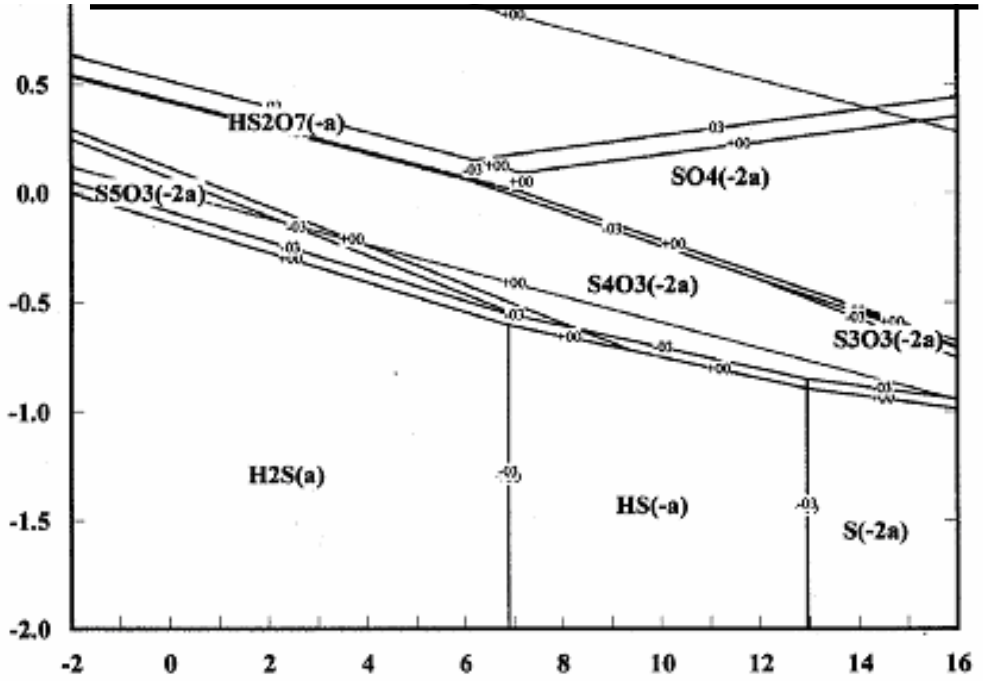


Figura 5.15: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema H_2S, a 25º C, com um zoom.

Tabela 5.11: Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição desaerada, para o aço API X60 na solução NS4 + tiosulfato.

Material	Condição de ensaio	Solução	pH	Pot. de corrosão mV (ECS)	Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)	ΔE_H $E_{cor} - E_{H/H+}$	Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)	$\Delta E_{\Phi\varepsilon}$ $E_{cor} - E_{Fe/Fe2+}$
API X60	Desaerada	NS4	6,4	-778	-619	-159 mV	-892	114 mV
		NS4 + Tiosulfato	6,4	-819		-200 mV		73 mV

A tabela 5.11 apresenta as análises feitas com base no digrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O a 25 °C, apresentado na figura 5.7. As soluções apresentaram potenciais de corrosão em condições desaeradas, que se situaram entre do potencial de equilíbrio H/H^+ e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+}. Neste caso, as reações de dissolução anódica Fe/Fe^{2+} e redução de hidrogênio são termodinamicamente espontâneas. Ou seja, o aço sofreu efeito conjunto de dissolução ativa por estar dentro do domínio de corrosão com solubilidade do íon Fe^{2+} nas concentrações de 10 a 10^{-4} íon $g*L^{-1}$, e redução de hidrogênio na superfície por estar abaixo da linha de equilíbrio H/H^+.

A diferença entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+} foi de 114 mV para a o aço na solução NS4 e de 73 mV para o aço na solução NS4 + tiosulfato. Estes valores são as sobre-tensões mínimas necessárias para alcançar o domínio de imunidade. A sobre-tensão é menor para a solução NS4 + tiosulfato devido o potencial de corrosão ser mais negativo que o da solução NS4.

As diferenças entre os potenciais de corrosão e a linha de equilíbrio H/H^{+} também estão indicados na tabela 5.11. O aço na solução NS4 apresentou uma sobre-tensão de-159 mV enquanto que a solução NS4 + tiosulfato apresentou –200 mV de sobre-tensão. Neste contexto, o aço imerso na solução NS4 + tiosulfato irá apresentar um fluxo maior de redução de hidrogênio em sua superfície.

A tabela 5.12 apresenta as densidades de corrente medidas a 100 mV acima do potencial de corrosão. Nota-se que a solução NS4 + tiosulfato apresentou uma densidade de corrente anódica maior que a solução NS4. Nestas condições, pode-se inferir que este aumento na densidade de corrente pode ser atribuído as reações de dissolução anódica e reações com o tiosulfato.

Tabela 5.12: Densidades de correntes anódicas das soluções NS4 e NS4 + tiosulfato obtidas a 100 mV acima do potencial de corrosão.

Solução	**Densidade de corrente (microA/cm^2) a 100 mV acima do potencial de corrosão – condição desaerada.**
NS4	137,00
NS4 + Tiosulfato	170,00

Através das análises dos resultados obtidos nos ensaios de polarização eletroquímica para todas soluções testadas, podemos inferir que estes ensaios confirmaram a necessidade de se avaliar a corrosividade de solos pelos parâmetros descritos no item 5.2.2. Como mencionado anteriormente, a resistividade do solo é praticamente eliminada nos extratos aquosos. Neste caso, as variações nas densidades

de corrente anódicas podem ser ocasionadas por sais presentes nos solos, como por exemplo o cloreto.

O tiosulfato mostrou ser uma boa opção para estudar e simular os efeitos de fragilização por hidrogênio causados pelo H_2S que podem ser produzidos pelas BRS.

5.2.4 – ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

O objetivo principal deste ensaio foi comparar a suscetibilidade de aços API à permeação pelo hidrogênio. Neste caso, foram determinados os potenciais catódicos onde a densidade de corrente de permeação se saturou em cada aço. Com base nestes potenciais e nas densidades de corrente de permeação foi possível realizar uma comparação entre os aços e as soluções utilizadas, no que se refere às condições de absorção de hidrogênio. Sendo assim, na aplicação prática estes ensaios buscam avaliar a intensidade do processo de absorção de hidrogênio devido à imposição de potenciais catódicos pelo SPC.

Foram realizados ensaios de permeação pelo hidrogênio dos aços API X60 e X80, e nas seguintes soluções, todas desaeradas e na temperatura ambiente (25° C) :

- Extrato aquoso do solo 1: Este solo foi escolhido porque tem um pH mais próximo do neutro (Tabela 5.4).
- NS4 pura (Tabela 5.7)
- NS4 + tiosulfato (Tabela 5.7).

Foram testadas três soluções para verificar qual apresentaria o maior fluxo de permeação. Todos os ensaios foram iniciados no potencial de corrosão e progressivamente foram impostos potenciais mais catódicos de 300 mV, 700 mV e 1000mV abaixo do potencial de corrosão, até se alcançar uma densidade de corrente máxima. Os ensaios tiveram a duração de 96 horas em média.

Através destes ensaios será possível obter as seguintes informações:

- Ocorrência ou não de permeação no potencial de corrosão da solução testada.

- Determinação do potencial catódico imposto onde ocorreu o fluxo máximo de corrente de oxidação do hidrogênio.

- Comparação entre os aços API X60 e X80 em relação à suscetibilidade a permeação pelo hidrogênio.

- Comparação entre as soluções extrato aquoso, NS4 e NS4 + tiosulfato.

Para este ensaio utiliza-se uma célula eletroquímica de acrílico composta de dois compartimentos, denominada célula de Devanathan (FONTANA, 1968). O compartimento esquerdo é denominado lado catódico onde há a geração de hidrogênio atômico a partir da imposição de potencias catódicos e retirada de oxigênio da solução. O outro compartimento, denominado lado anódico, é onde ocorre a oxidação do hidrogênio atômico. A placa metálica que separa as duas células é o metal que está sendo estudado (corpo-de-prova). A superfície ativa do metal na qual o hidrogênio se difunde tem uma área de 0,76 cm^2. As duas células foram conectadas entre si e com a placa metálica através de vedações o-ring, fixadas com vários parafusos exteriores, evitando vazamentos.

Foram utilizados nos ensaios dois potenciostatos marca Omnimetria, modelo PG-05. Os eletrodos de referência utilizados foram um de sulfato mercuroso no lado catódico da célula e um eletrodo de calomelano no lado anódico. Foram utilizados contra-eletrodo de platina em ambos os lados da célula.

O procedimento do ensaio de permeação é apresentado em detalhes abaixo:

1. Enche-se o compartimento anódico com 650 ml de 1M de NaOH, de modo a cobrir toda a superfície do corpo-de-prova. A seguir mede-se o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência de calomelano e aguarda-se a

estabilização do potencial. O valor do potencial a circuito aberto do sistema foi da ordem de –350 mV em relação ao eletrodo de calomelano.

2. Após a estabilização do sistema aplica-se um potencial de 100 mV acima do potencial a circuito aberto (lado anódico da célula). Este potencial garante uma concentração nula de hidrogênio na superfície do corpo-de-prova que fica do lado anódico, através da oxidação do hidrogênio atômico que alcança esta superfície. A figura 5.16 ilustra esta etapa onde existe uma corrente $i_d(t) = i(t)_{x=d}$, sendo d a espessura do corpo-de-prova, fluindo entre o corpo-de-prova e o contra eletrodo. Nota-se que esta corrente cai com o tempo até alcançar uma corrente muito baixa, abaixo de 1 μA, o que já pode ser considerada como uma corrente residual de passivação, i_R.

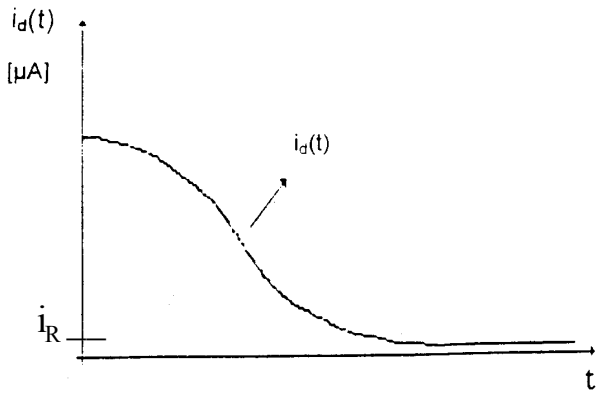


Figura 5.16: Variação da corrente anódica entre o corpo-de-prova e o eletrodo de platina até alcançar uma corrente residual desprezível, i_r (GUEDES, 1997).

3. Após a corrente residual do lado anódico ser alcançada, inicia-se a etapa de preparação do lado catódico do ensaio. Neste caso, o compartimento catódico é preenchido com as soluções de testes descritas no item 5.2.3, e borbulhando do gás certo para cada tipo de solução. O ensaio inicia-se medindo a corrente no

lado anódico da célula. A aquisição de dados se deu através de um computador e um multímetro Agilent, modelo 3440-1A.

O aspecto da curva $i(t)_{x=d}$ está ilustrado teoricamente na figura 5.17. Na figura 5.18 pode-se observar o conjunto de aparelhagem experimental utilizado no ensaio de permeação. Os ensaios foram interrompidos quando se atingia o estado estacionário da corrente mesmo com a imposição de potenciais mais catódicos. Foram realizados três ensaios no mínimo para cada tipo de material e soluções.

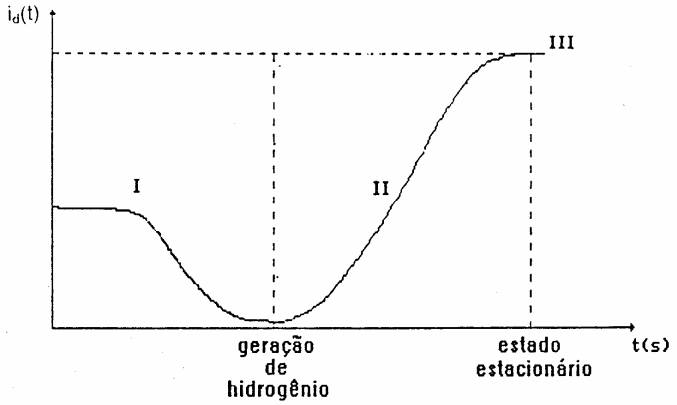


Figura 5.17: Permeação de hidrogênio ao longo do ensaio. Fases: (1) obtenção de corrente residual de passivação (2) curva de permeação (estado transiente), (3) estado estacionário.

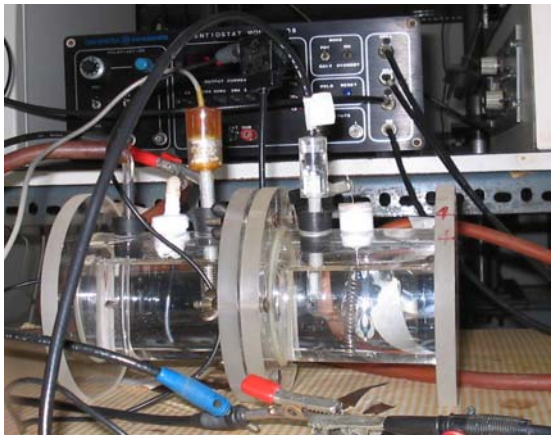


Figura 5.18: Conjunto de aparelhagem experimental.

As amostras dos aços API X60 e X80 foram cortadas nas dimensões 3 x 21 x 80 mm, sendo retificadas com um tratamento de superfície até a lixa de granulometria 600 mesh. Os corpos-de-prova foram imersos em óleo lubrificante para evitar a oxidação. Somente na hora de montagem do ensaio os corpos-de-prova foram desengraxados com acetona.

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas a partir dos ensaios de permeação pelo hidrogênio. Estas curvas mostram a evolução do fluxo de permeação com o tempo. O fluxo de corrente de permeação foi calculado dividindo-se a corrente pela área do corpo-de-prova que ficou exposta à permeação e multiplicado pela espessura.

As figuras 5.19 e 5.20 apresentam as curvas de permeação pelo hidrogênio dos aços API X60 e X80, respectivamente, nas soluções extrato aquoso do solo 1, NS4 e NS4 + tiosulfato, todas em ambiente desaerados.

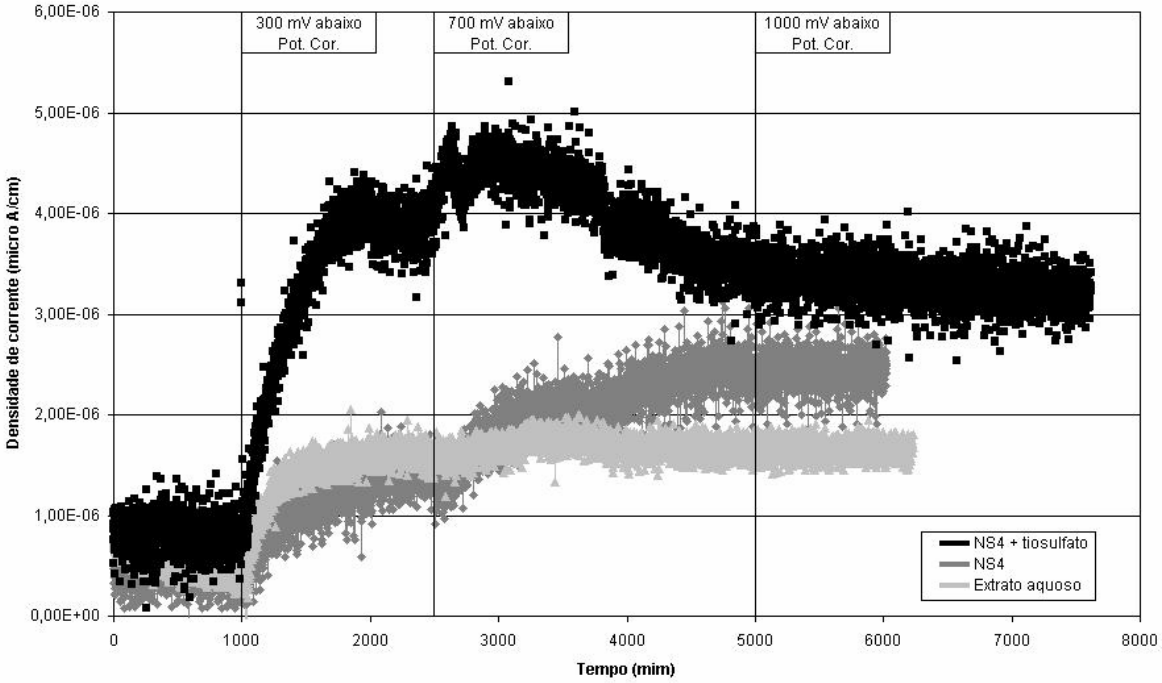


Figura 5.19: Curva de permeação pelo hidrogênio do aço API X60 em solução extrato aquoso do solo 1, NS4 e NS4 + tiosulfato, ambiente desaerado.

Pela análise da figura 5.19 pode-se observar que a solução NS4 + tiosulfato foi mais agressiva que a solução NS4, que por sua vez foi mais agressiva que o extrato aquoso do solo 1. A densidade de corrente máxima para a solução NS4 + tiosulfato foi de 4,43 $x10^{-6}$ A/cm, para a solução NS4 foi de 2,47$x10^{-6}$ A/cm e para o extrato aquoso foi de 1,79 $x10^{-6}$ A/cm (tabela 5.13). Sendo assim, o aço API X60 apresentou ser mais suscetível à permeação pelo hidrogênio quando ensaiado em solução NS4 + tiosulfato do que nas soluções NS4 e extrato aquoso.

Os valores de densidade de corrente foram divididos pela espessura dos corpos-de-prova. Com isto a influência da variação das espessuras dos cps não será considerada.

Estas densidades de correntes máximas de permeação foram obtidas a partir do potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão para todas as soluções. Neste caso, mesmo com a imposição de 1000 mV abaixo do potencial de corrosão a densidade

de corrente de permeação não aumentou mais, alcançando seu valor máximo.

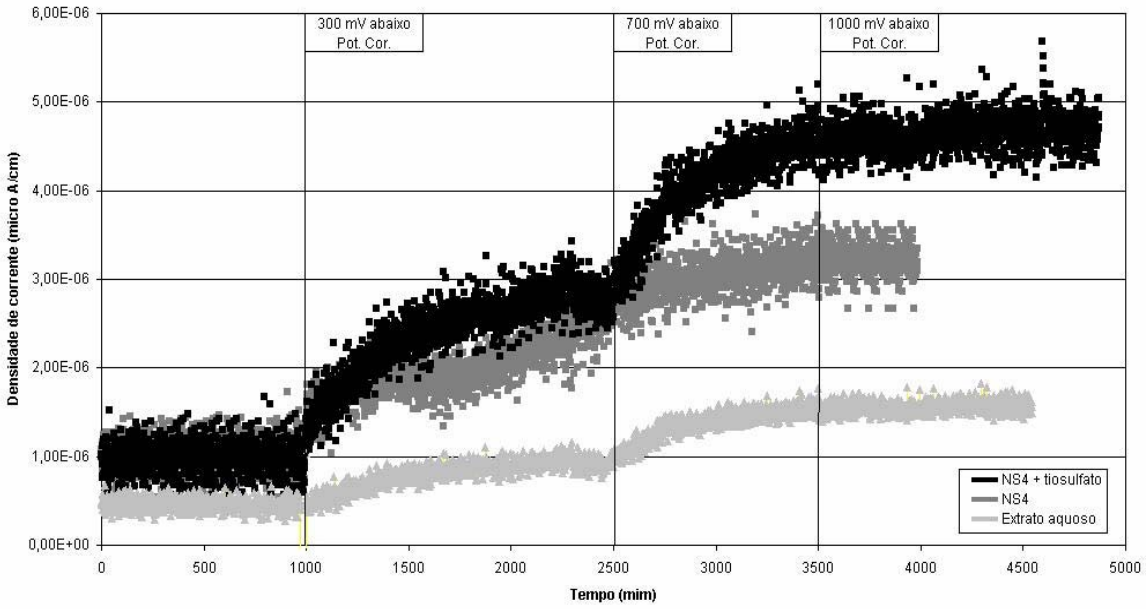


Figura 5.20: Curva de permeação pelo hidrogênio do aço API X80 em solução extrato aquoso do solo 1, NS4 e NS4 + tiosulfato, ambiente desaerado.

No caso do aço API X80 também a solução NS4 + tiosulfato foi mais agressiva que a solução NS4 e o extrato aquoso (figura 5.20), onde as densidades de corrente máxima para a solução NS4 + tiosulfato foi de 5,11 $x10^{-6}$ A/cm, para a NS4 foi de 3,62 x 10^{-6} A/cm e para o extrato aquoso de 1,82 x 10^{-6} A/cm. Os potenciais onde ocorreram estas correntes de saturação também foi de 700 mV abaixo do potencial de corrosão para todas as soluções.

A maior hidrogenação da solução NS4 + tiosulfato em relação às soluções NS4 e extrato aquoso pode ser atribuída ao tiosulfato. Como descrito no item 5.2.3.2, devido a adição deste reagente na solução NS4 ocorreram simultaneamente dois processos de redução na superfície do metal. Sendo eles:

- O processo de redução do hidrogênio causado pela sobre-tensão gerada entre o potencial aplicado e a linha de equilíbrio H/H^+.

- O processo de redução do tiosulfato que se converte em H_2S. Neste caso, o efeito catalizador do H_2S não permite que o H_0 se transforme em H_2. Devido a adição do tiosulfato os potenciais catódicos dos aços se localizaram dentro do domínio de estabilidade do H_2S (Figura 5.14). Sendo assim, ocorreu um aumento na atividade de íons e redução de hidrogênio na superfície do aço.

A tabela 5.13 apresenta os dados relativos aos ensaios de permeação nos aços API X60 e X80. Pelas análises das densidades de correntes observadas em cada ensaio, verifica-se uma maior densidade de corrente na solução NS4 + tiosulfato do que nas soluções NS4 e extrato aquoso, tornando-a mais agressiva. Foi verificado que as densidades de correntes de permeação foram maiores para o aço API X80 do que para o aço API X60, em todas as soluções. Neste caso o aço API X80 se mostrou mais suscetível à permeação pelo hidrogênio que o aço API X60.

Tabela 5.13: Densidades de correntes dos ensaios de permeação pelo hidrogênio nos aços API X60 e X80, a 700 mV abaixo de E_{corr}.

Aço	**Solução desaerada**	**pH**	**Potencial de corrosão (mV - ECS)**	**Potencial de saturação (mV - ECS)**	**Densidade de corrente de saturação (A/cm)**
API X60	Extrato aquoso	6,31	-720	-1420	$1,79 \times 10^{-6}$
	NS4	6,4	-731	-1431	$2,47 \times 10^{-6}$
	NS4 + tiosulfato	6,4	-803	-1503	$4,43 \times 10^{-6}$
API X80	Extrato aquoso	6,31	-718	-1418	$1,82 \times 10^{-6}$
	NS4	6,4	-725	-1425	$3,62 \times 10^{-6}$
	NS4 + tiosulfato	6,4	-789	-1489	$5,11 \times 10^{-6}$

Os ensaios iniciaram-se no potencial de corrosão e foram mantidos neste potencial por 1000 minutos. Nestas condições não foi observado processo de permeação significativo em ambos os aços nas soluções NS4 e extrato aquoso. As densidades de corrente foram maiores para a solução NS4 + tiosulfato provavelmente devido à adição do tiosulfato.

Após 1000 minutos de ensaio foi imposto o potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. Nestas condições começou a ocorrer o processo de permeação verificado pelo aumento nas densidades de corrente de todas as condições ensaiadas. Completados 2500 minutos de ensaio o aço já tinha apresentado estabilização da densidade de corrente de permeação. Sendo assim, aplicou-se o potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

Após a imposição do potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão, as densidades de corrente de permeação do aço API X60 só atingiram a saturação depois de 5000 minutos de ensaio. Após a tingir esta saturação foi imposto o potencial de 1000 mV abaixo do potencial de corrosão, mas não foram verificados aumento nas densidades de corrente de permeação (Figura 5.19). Para o aço API X80 as densidades de corrente se saturaram em um tempo menor, aproximadamente 3500 minutos de ensaio. Sendo então imposto o potencial de 1000 mV abaixo do potencial de corrosão e também não foi verificado mais aumento no fluxo de permeação (Figura 5.20).

Este tempo menor para atingir o fluxo máximo de permeação verificado pelo aço API X80 reforça a constatação de que este aço é mais suscetível à permeação pelo hidrogênio que o aço API X60.

A figura 5.21 apresenta a curva de densidade de corrente de permeação vs potencial aplicado para o aço API X60 em solução NS4 + tiosulfato desaerada. Nota-se que no potencial de corrosão não se verificou densidade de corrente significativa. À medida que foram impostos potenciais mais catódicos no sistema ocorreu o início da permeação. A densidade de corrente alcançou a saturação quando o potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão foi imposto no ensaio.

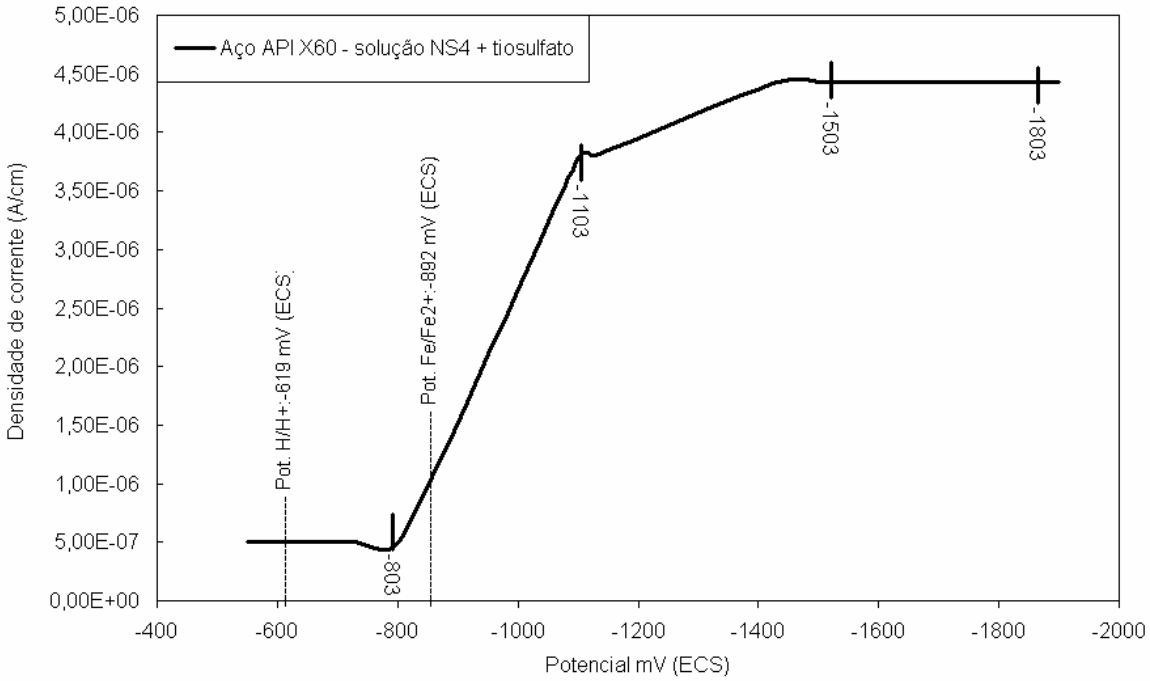


Figura 5.21: Curva densidade de corrente de permeação vs potencial aplicado, aço API X60 em solução NS4 + tiosulfato desaerado.

Para determinar o potencial onde ocorreu a saturação da densidade de corrente foi necessário iniciar os ensaios sem a imposição de um potencial catódico, ou seja, o ensaio iniciou-se no potencial de corrosão, como mostra a figura 5.21. Entretanto, não foram observadas densidades de corrente significativas (acima de 1 μA/cm) nos ensaios em potencial de corrosão, apesar deste potencial estar abaixo da linha de equilíbrio H/H^+.

A baixa permeação pelo hidrogênio no potencial de corrosão ocorreu, provavelmente, porque o potencial de corrosão do aço se encontrava ainda dentro do domínio de corrosão, embora abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ (POURBAIX, 1963). Neste caso, devido o aço se encontrar no domínio de corrosão, o processo corrosivo pode ter gerado um filme de óxido que bloqueou a passagem do hidrogênio atômico. A tabela 5.14 apresenta os cálculos das sobre-tensões geradas entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+}.

Tabela 5.14: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para os ensaios nos aços API X60 e X80, em solução NS4 + tiosulfato, NS4 e extrato aquoso, todas em ambiente desaerado.

Aço	**Soluções desaeradas**	**Pot. de corrosão mV (ECS)**	**Pot. Equil. Fe/Fe2+ mV (ECS)**	**ΔFe^{2+} Ecor – EFe/Fe2+**
API X60	Extrato aquoso	-720	-892	172
	NS4	-731		161
	NS4 + tiosulfato	-803		89
API X80	Extrato aquoso	-718		174
	NS4	-725		167
	NS4 + tiosulfato	-789		103

A baixa sobre-tensão gerada, entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio H/H^+ foi provavelmente a causa desta baixa geração de hidrogênio permeado na superfície do metal. A tabela 5.15 apresenta estes dados de sobre-tensão entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio H/H^+.

Tabela 5.15: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio H/H^+ para os ensaios nos aços API X60 e X80, em solução NS4 + tiosulfato, NS4 e extrato aquoso.

Aço	**Soluções desaeradas**	**Pot. de corrosão mV (ECS)**	**Pot. Equil. H/H+ mV (ECS)**	**$E\Delta_H$ Ecor – EH/H+**
API X60	Extrato aquoso	-720	-613	-107
	NS4	-731	-619	-112
	NS4 + tiosulfato	-803		-184
API X80	Extrato aquoso	-718	-613	-105
	NS4	-725	-619	-106
	NS4 + tiosulfato	-789		-170

A sobre-tensão gerada entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio H/H^+ foi maior para a solução NS4 + tiosulfato que para as soluções NS4 e extrato aquoso. Esta maior sobre-tensão pode ter sido uma das causas da maior densidade de corrente de permeação verificada para esta solução. Neste caso, se considerarmos que as soluções apresentam pHs próximos, existem mais H^0 na solução NS4 + tiosulfato que nas outras soluções devido a esta sobre-tensão maior.

Foram verificados aumentos nas densidades de corrente de permeação somente quando iniciou a imposição de potenciais catódicos que se situaram dentro do domínio de imunidade (POURBAIX, 1963) (figura 5.21). Neste caso, devido o aço estar situado dentro do domínio de imunidade não ocorreu um processo corrosivo e conseqüentemente, a superfície do aço não apresentou um filme que pudesse bloquear a passagem de hidrogênio atômico. Sendo assim, conclui-se que o aumento nas densidades de correntes de permeação ocorreram devido a imposição de potenciais progressivamente mais catódicos que causaram o aumento na reação de redução do hidrogênio na superfície do metal.

Foi constatado através dos ensaios que ambos os aços API X60 e X80 podem apresentar suscetibilidade à permeação pelo hidrogênio em condições específicas impostas pelo SPC. O aço API X80 apresentou um fluxo maior de permeação e menor tempo para atingir a saturação da densidade de corrente, ou seja, a permeabilidade do hidrogênio é maior no aço API X80. Estes resultados confirmam as precauções apresentadas pela norma ISO 15589-1 (ISO 15589-1, 2003) quanto a potenciais catódicos impostos em aços de alta resistência para condições de dutos *off-shore*. Contudo, a norma só relaciona o efeito de permeação pelo hidrogênio para aços em dutos *off shore,* ou seja, em água do mar. Foi observado, dentro das condições dos ensaios, que os aços API podem sofrer efeitos de permeação pelo hidrogênio em solos, sendo necessário considerar um mecanismo similar para dutos *on-shore*.

A menor permeabilidade do hidrogênio no aço API X60 foi provavelmente devida ao maior número de inclusões observadas visualmente neste aço (tabela 5.13). Vários autores (ASM METALS HANDBOOK, 2003, JAMBO, 2005,) relatam que

inclusões retém o hidrogênio atômico ocorrendo sua recombinação para gás hidrogênio na proximidade das inclusões. De fato, as análises químicas e EDS (item 5.2.1) mostraram que o aço API X60 apresentou desvio na concentração de Mn, sendo verificadas concentrações de Mn e S nas avaliações das inclusões pelo EDS.

Como o aço API X60 apresentou visualmente um número maior de inclusões (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3), estas podem ter dificultado a difusão do hidrogênio através da estrutura cristalina do metal. Existem relatos que inclusões são alguns dos fatores que contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos à temperatura ambiente (OLIVEIRA, 2004).

Com base nestes ensaios de permeação podemos constatar que:

- Não foi verificado processo de permeação pelo hidrogênio no potencial a circuito aberto. Ou seja, os aços da classe API (X60 e X80) não sofrem efeitos de permeação pelo hidrogênio mesmo quando em soluções desaeradas e sem imposição de potencial catódico.

- A permeação se assemelha com um progressivo aumento de corrente com o tempo. Os ensaios mostraram que um potencial de polarização catódico de 300mV abaixo do potencial do aço em contato com o solo é capaz de induzir permeação de hidrogênio nos metais testados. No potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão ocorreu a densidade de corrente máxima. Neste caso, é importante ressaltar que a condição de 300 mV abaixo do potencial de corrosão já é representativa das condições de serviço dos materiais no solo quando submetidos à polarização catódica pelo SPC.

5.2.5 – ENSAIOS DE TRAÇÃO SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO

Os ensaios de tração BTD foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico dos materiais sob as mesmas condições de polarização impostas pelo sistema de proteção catódica na estrutura.

Foram avaliados os aços API X46, X60 e X80. A decisão de avaliar os três aços foi baseada em estudos prévios (BUENO, 2007), uma vez que foi verificado que os aços apresentaram suscetibilidades diferentes com relação aos mecanismos de CST e FH, bem como densidades de correntes de permeação diferentes, descritas no item 5.2.4.

Os ensaios foram realizados em extrato aquoso de solo (solo 1) com pH próximo do neutro, nas soluções NS4 e NS4 + tiosulfato. Foram impostas taxas de deformação de 9×10^{-6} s^{-1}, 9×10^{-7} s^{-1} e carga constante aplicada de 90% do limite de escoamento. Todos os ensaios mecânicos foram realizados na temperatura ambiente.

Os aços não foram ensaiados nas seguintes condições:

- Ensaios BTD com taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}:
  - Solução extrato aquoso
  - Solução NS4
  - Solução NS4 + tiosulfato
  - Solução NS4 com imposição de potencial acima da linha H/H^{+}

- Ensaios BTD com taxa de deformação de $9x10^{-7}$ s^{-1}:
  - Solução NS4

Foram ensaiados três corpos-de-prova por material e calculada a média dos resultados, de modo a fornecer os valores de ductilidade, tempo de ruptura, alongamento e redução de área. Estes parâmetros, assim como a análise das

fractografias, foram importantes para avaliar a suscetibilidade à CST e fragilização pelo hidrogênio dos materiais estudados nas diferentes soluções.

Os testes foram realizados em um equipamento de tração, construído na própria COPPE/UFRJ – PEMM, dotado de grande flexibilidade de escolha da velocidade de tracionamento, possibilitando uma variação da taxa de deformação entre os valores de $5x10^{-5}$ s^{-1} e 2,9 x 10^{-10} s^{-1}, para corpos-de-prova com comprimento útil de 25mm. A carga máxima admitida para este equipamento é de 20000 N para cada corpo-de-prova, sendo possível a realização de três ensaios simultâneos. O sistema de instrumentação incorporado ao equipamento é composto de três células de cargas calibradas, marca Kratos, modelo KM, três sensores de deslocamento do tipo relógio comparador, modelo Mitutoyo 543-691, com precisão de 0,01mm e por um sistema de aquisição e registro de dados baseados em um computador tipo Atlhom 1.3 GHz com uma placa Kratos para alimentação e leitura dos sinais das células de carga.

Figura 5.22: Máquina de tração para ensaios de baixa taxa de deformação - BTD.

A configuração utilizada nos ensaios consistia, além do sistema de carregamento, de um sistema de borbulhamento de gás em solução (nitrogênio e uma mistura de nitrogênio e 5% de CO_2). A velocidade de deslocamento do travessão em todos os ensaios foi mantida em $2{,}3x10^{-4}$ mm/s, resultando em uma taxa de deformação nominal de aproximadamente $9x10^{-6}s^{-1}$, que segundo vários pesquisadores (BASTOS, 1999 e POURBAIX, 1963) já permite observar o efeito da corrosão sob tensão dos materiais estudados.

Foram utilizados neste trabalho corpos-de-prova de tração do tipo cilíndrico, com dimensões indicadas na figura 5.23, usinados segundo o eixo paralelo à direção de laminação do material.

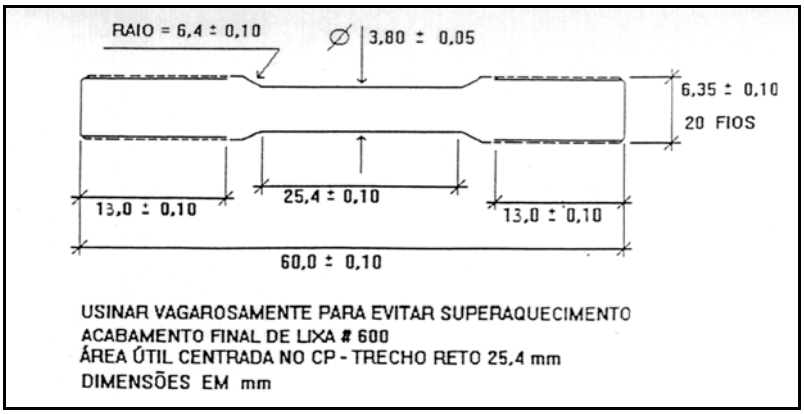


Figura 5.23: Desenho do corpo-de-prova de tração do tipo BTD (GUEDES, 1997).

Antes dos ensaios, os corpos-de-prova foram lixados até a lixa nº 600 e, posteriormente, polidos até a granulometria de 2µm, desengraxados, lavados com água destilada, álcool e secados em um fluxo de ar quente antes de se dar início aos ensaios. Os corpos-de-prova (comprimento útil nominal de 25 mm e o diâmetro útil nominal de 3,8 mm) foram medidos individualmente com o auxílio de um projetor de perfis, com precisão de 0,001 mm. Este procedimento de medida foi efetuado antes e depois do ensaio. Destas medidas se obtinha os valores de comprimento e diâmetro final dos corpos-de-prova, utilizados nos cálculos da deformação final (εf) e da redução de área (qf).

Deformação final : $\varepsilon f = (Lf - Lo)/Lo$

Redução de área : $qf = (So-Sf)/So$

As observações dos efeitos produzidos sobre os materiais durante os ensaios de tração BTD foram possíveis com a preparação de alguns corpos-de-prova para exame através dos microscópios óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV).

Ao MO foram analisadas a seção longitudinal dos corpos-de-prova. A preparação consiste, inicialmente, em embutir em baquelite um dos trechos do comprimento útil do cp (remanescente do rompimento ocasionado pelo teste de tração) (Fig. 5.24), de forma a permitir o lixamento da sua superfície lateral. Com o uso da lixa número 100, remove-se de 1 a 2 mm do material, obtendo-se uma seção longitudinal do comprimento útil desde a fratura até o início do trecho com diâmetro maior. Em seguida, prossegue-se o lixamento desta seção até a lixa n^0 600 e o polimento até alumina 2μm. O ataque químico geralmente utilizado para a visualização da microestrutura é o nital 2%.

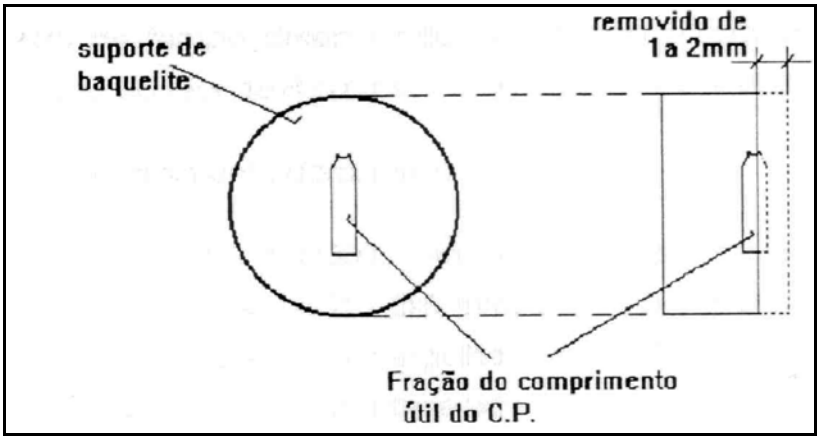


Figura 5.24: Desenho esquemático da preparação da seção longitudinal do corpo-de-prova para análise metalográfica (GUEDES, 1997).

Ao MEV foram analisadas as superfícies de fratura e vista lateral de cada corpo-de-prova. Os cps foram decapados com a solução de Clark para retirar possíveis produtos de corrosão das superfícies analisadas. Efetuou-se uma limpeza final da superfície com acetona e o uso de um aparelho de ultra-som por 10 minutos.

5.2.5.1 – ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM EXTRATO AQUOSO DE SOLO COM pH PRÓXIMO DO NEUTRO

Foram realizados ensaios de tração BTD dos aços API X60 e X80 em extrato aquoso de solo com pH próximo do neutro (solo 1, tabela 5.4). A solução foi desaerada com borbulhamento de N_2 puro. Os ensaios foram realizados com a imposição do potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão e com taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}.

O potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão foi definido a partir dos ensaios de permeação descritos no item 5.2.4, sendo verificado que a partir deste potencial imposto a corrente de permeação alcançou seu estado de saturação. Ou seja, a partir deste potencial o aço sofre efeitos máximos de permeação pelo hidrogênio.

5.2.5.1.1 – AÇO API X60

A figura 5.25 apresenta a curva tensão vs deformação do aço API X60 realizada em extrato aquoso desaerado de solo com pH próximo do neutro, ambiente desaerado com gás N_2 e com imposição de taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}.

.

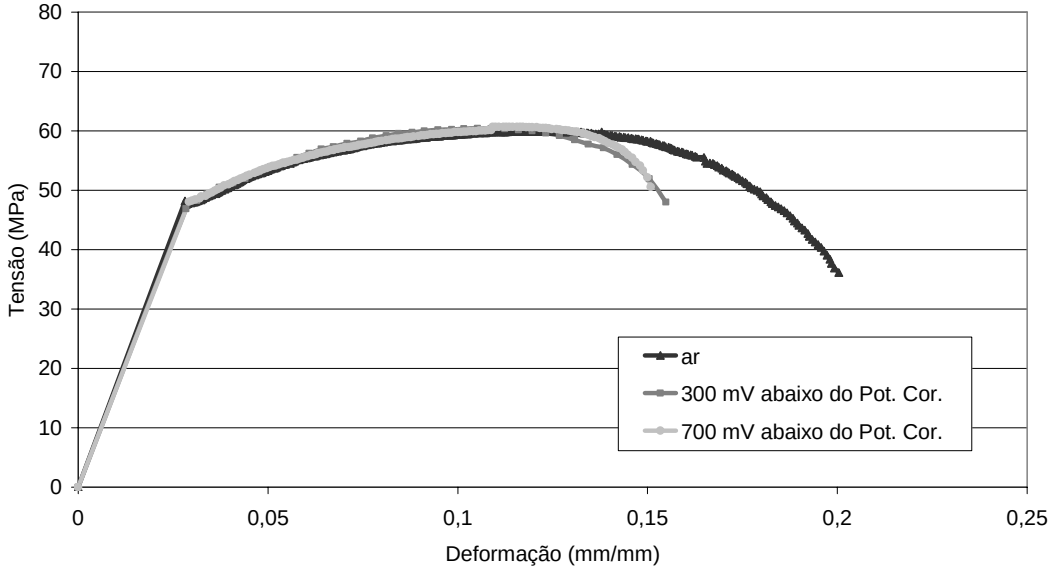


Figura 5.25: Ensaio de tração BTD do aço API X60, em extrato aquoso desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

O aço API X60 apresentou praticamente a mesma perda ductilidade nos potenciais impostos de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão, apresentando fratura com características frágeis quando ensaiado em potenciais catódicos. O baixo módulo de elasticidade verificado nas curvas decorre que nestes ensaios a rigidez da máquina está embutida na deformação elástica. Este comportamento ocorrerá em todos os ensaios mecânicos apresentados neste trabalho.

A tabela 5.16 apresenta os resultados, do aço API X60, relativos à deformação final, redução de área e tempo de ruptura, obtidos nas condições dos ensaios realizados em extrato aquoso desaerado, bem como os resultados obtidos por Bueno (BUENO, 2004).

Tabela 5.16: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X60 em extrato aquoso desaerado do solo 1, nos potenciais de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

API X60			
Condição de ensaio Solução: Extrato aquoso	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
Ensaio ar (BUENO, 2004)	21,4	54	7,15
300 mV abaixo do potencial de corrosão (BUENO, 2004)	14,5	19,5	4,5
700 mV abaixo do potencial de corrosão	13	18,7	4,05

As figuras 5.26 a 5.28 apresentam as micrografias feitas em MEV e MO da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado no potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão. As fractografias relativa aos ensaios ao ar e 300 mV abaixo do potencial de corrosão são apresentadas por Bueno (BUENO, 2004).

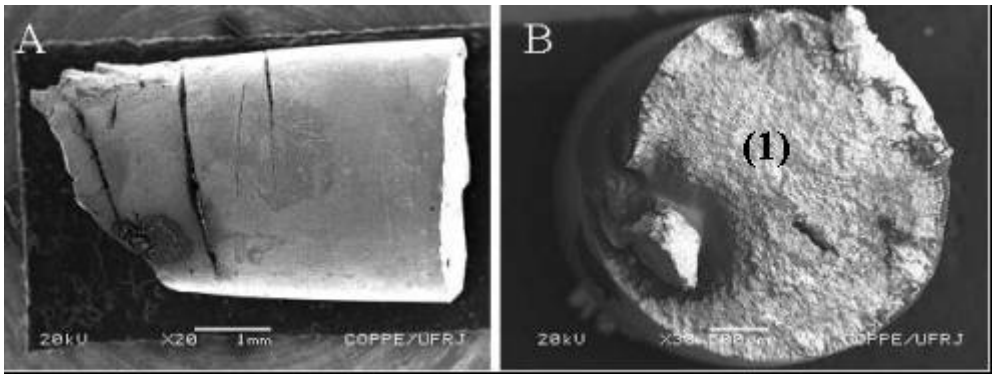


Figura 5.26: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

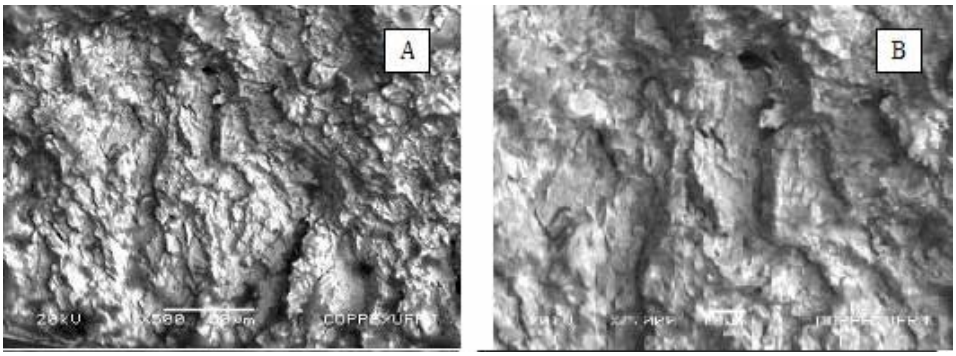


Figura 5.27: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

Figura 5.28: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com aumento de 120x e com ataque de nital 2%.

O aço API X60 apresentou grande quantidade de trincas secundárias transversais ao eixo de carregamento e estricção muito pequena, como demonstra a figura 5.26A, caracterizando um micro mecanismo de fratura frágil. Este mecanismo pode ser confirmado pelas figuras 5.27A e B, onde a superfície de fratura apresenta somente aspecto de clivagem. Na figura 5.28 observa-se a incidência de trincas na seção longitudinal do cp, estas trincas apresentaram morfologia transgranular. Nota-se a presença de grãos alongados no sentido do esforço aplicado. Os cps não apresentaram produtos de corrosão na superfície após o término do ensaio.

Foi verificado trincamento interno como é mostrado na figura 5.26B. Vários autores (BUENO, 2004, CHEN, 2000, GONZÁLES, 2000) não verificaram a ocorrência de trincamento interno nos ensaios com imposição de potenciais catódicos. Embora os ensaios a 300 e 700 mV apresentaram praticamente a mesma perda de ductilidade. Não foi observado trincamento interno nos ensaios realizados a 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

A causa provável da ocorrência de trincamento interno nos ensaios a 700 mV abaixo do potencial de corrosão pode ser explicada com base nos ensaios de permeação pelo hidrogênio (item 5.2.4). Nesses ensaios foi verificado que neste potencial catódico ocorreu o fluxo máximo de permeação de hidrogênio em ambos os aços e em todas as soluções. Assim sendo, provavelmente ocorreu neste potencial um processo mais intenso de redução de hidrogênio na superfície do metal, em relação aos ensaios a 300 mV abaixo do potencial de corrosão. Este processo mais intenso causou a ocorrência de um fluxo maior de permeação de hidrogênio no metal. Como já foi comprovado que o aço API X60 apresentou mais inclusões, causando menor permeabilidade do hidrogênio, o que favorece a retenção do hidrogênio no metal, e conseqüentemente, a ocorrência de trincamento interno.

Os resultados apresentados por Bueno (BUENO, 2004) mostraram que o aço API X60 apresentou fratura dúctil com grande estricção e sem incidência de trincas secundárias quando ensaiados ao ar.

5.2.5.1.2 – AÇO API X80

A figura 5.29 apresenta as curvas tensão vs deformação do aço API X80 em extrato aquoso desaerado de solo com pH próximo do neutro, nas mesmas condições dos ensaios vistos anteriormente.

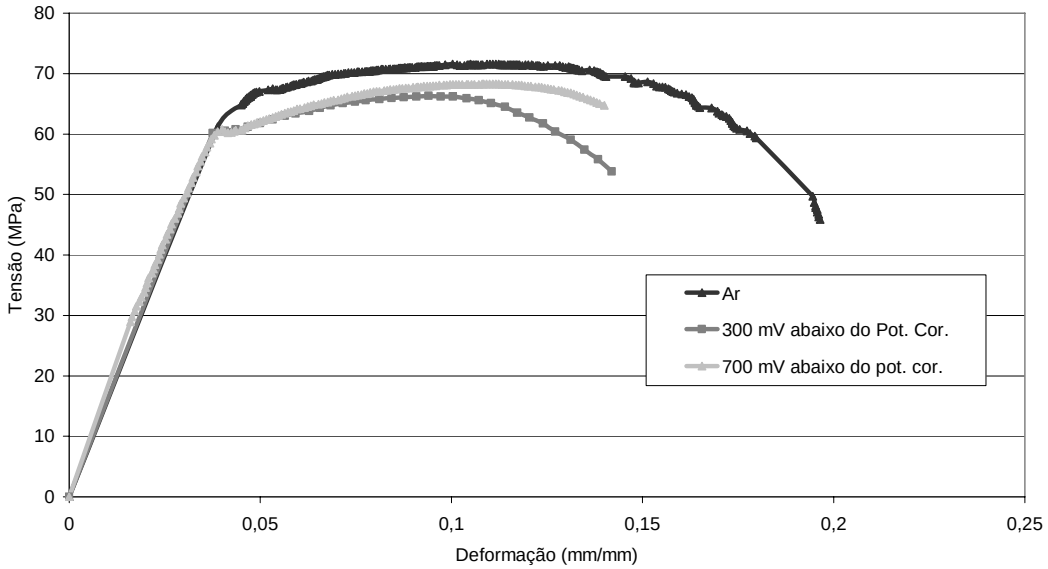


Figura 5.29: Ensaio de tração BTD do aço API X80, em extrato aquoso desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

O aço API X80 apresentou o mesmo comportamento verificado para o aço API X60, ou seja, a perda de ductilidade do material aumentou quando potenciais mais catódicos foram impostos nos ensaios, como pode ser constatado na figura 5.29. Também não foi observado uma perda de ductilidade maior quando se impôs 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

A tabela 5.17 apresenta os resultados relativos a deformação final, redução de área e tempo de ruptura obtidos nas condições de ensaios expostas na figura 5.29.

Tabela 5.17: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 em extrato aquoso desaerado, nos potenciais de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

API X80			
Condição de ensaio Solução: Extrato aquoso	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
Ensaio ar (BUENO, 2004)	19,64	60,00	7,00
300 mV abaixo do potencial de corrosão (BUENO, 2004)	14,30	35,00	5,05
700 mV abaixo do potencial de corrosão	13,90	32,00	4,98

As figuras 5.30 a 5.32 apresentam as micrografias feitas em MEV das superfícies de fratura e vista lateral dos corpos-de-prova do aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado no potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

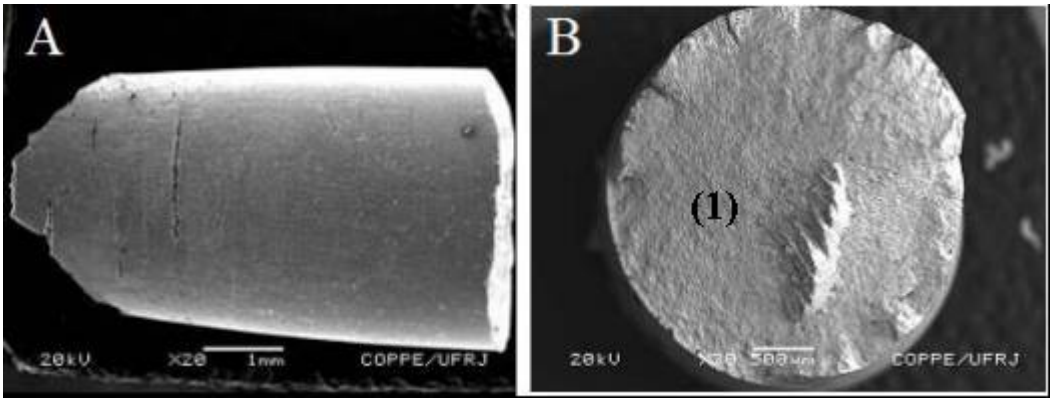


Figura 5.30: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

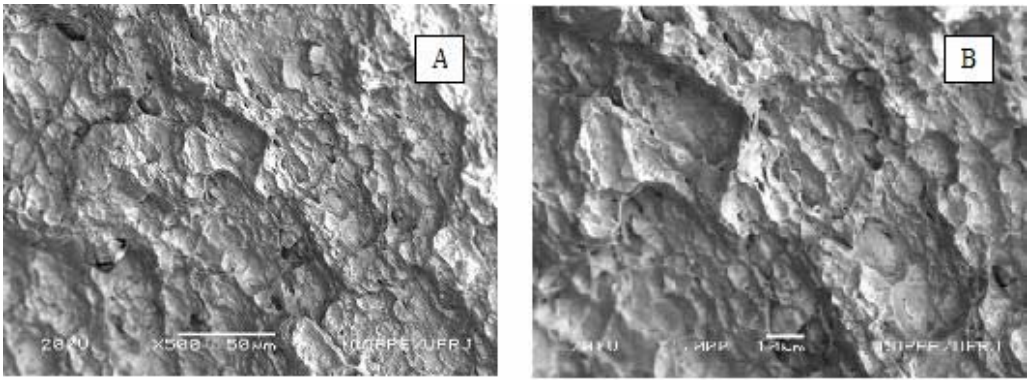


Figura 5.31: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

Figura 5.32: MO – Seção longitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em extrato aquoso desaerado (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x.

A figura 5.30A apresenta a vista lateral do aço API X80 onde pode ser observada uma fratura com incidência de trincas secundárias transversais ao eixo de carregamento do corpo-de-prova. Houve a ocorrência de uma pequena estricção se comparada com a vista lateral do cp ensaiado ao ar (BUENO, 2004). A figura 5.31 apresenta uma superfície de fratura com aspecto de clivagem, caracterizando um micro-mecanismo de fratura frágil. A figura 5.32 mostra uma morfologia de trinca transgranular na seção longitudinal do cp. Novamente os grãos apresentaram

alongamentos no sentido do esforço aplicado. Não foi verificado produtos de corrosão na superfície dos corpos-de-prova.

Nos ensaios realizados no aço API X80 não foi verificado trincamento interno no potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão (figura 5.30B). Observa-se que o hidrogênio apresenta maior permeabilidade no aço API X80 em comparação com o aço API X60 (Tabela 5.13). Isto provavelmente ocorreu em função de um menor número de inclusões nesse aço ainda em comparação com o aço API X60. As inclusões atuariam retendo o hidrogênio, e possivelmente induzindo o trincamento interno observado.

5.2.5.2 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de tração BTD com os aços API X60 e X80, na solução NS4 em condição desaerada (gás N_2 com 5% de CO_2), com imposição de um potencial catódico de 700 mV abaixo do potencial de corrosão e com taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}.

5.2.5.2.1 – AÇO API X60

A figura 5.33 apresenta as curvas tensão vs deformação do aço API X60 realizadas em solução NS4 desaerada na condição descrita acima.

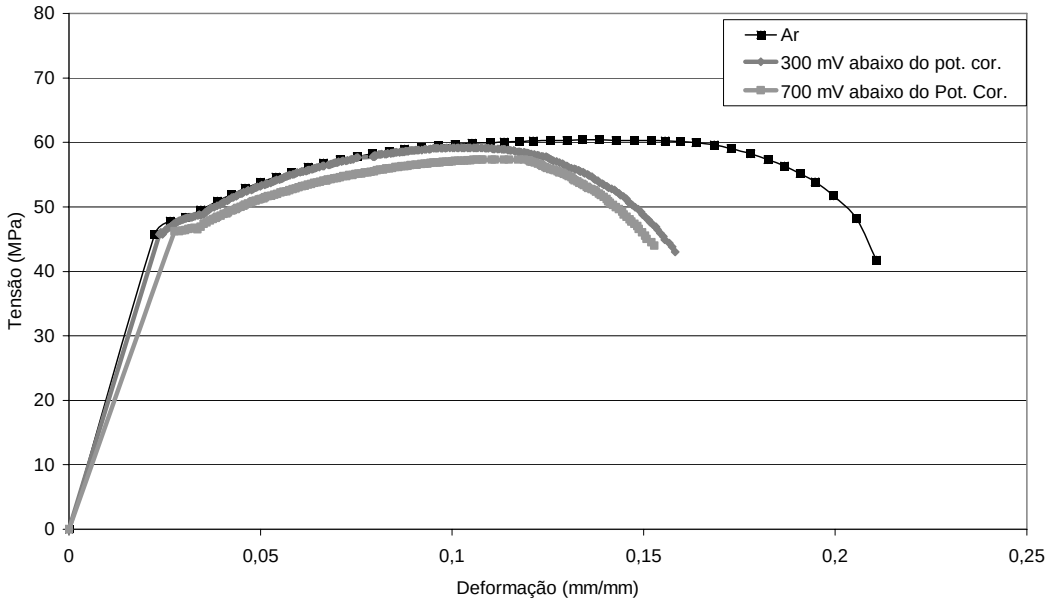


Figura 5.33: Ensaio de tração BTD do aço API X60, em solução NS4 desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

O aço API X60 apresentou o mesmo comportamento quando ensaiado em extrato aquoso, ou seja, apresentou uma perda de ductilidade em potenciais mais catódicos impostos no ensaio.

A tabela 5.18 apresenta os resultados relativos à deformação final, redução de área e tempo de ruptura obtidos na condição de ensaios realizados na solução NS4 desaerada para o aço API X60, bem como os resultados obtidos por Bueno (BUENO, 2004).

Tabela 5.18: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X60 em solução NS4 desaerada, nos potenciais de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

API X60			
Condição de ensaio solução NS4	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
Ensaio ar (BUENO, 2004)	21,4	54	7,15
300 mV abaixo do potencial de corrosão (BUENO, 2004)	15,82	26,05	4,9
700 mV abaixo do potencial de corrosão	15,28	24,15	4,5

As figuras 5.34 a 5.36 apresentam as micrografias feitas em MEV das superfícies de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada com o potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

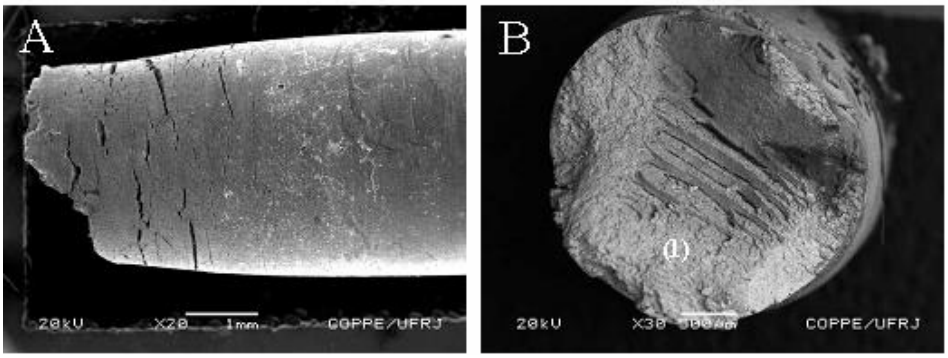


Figura 5.34: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

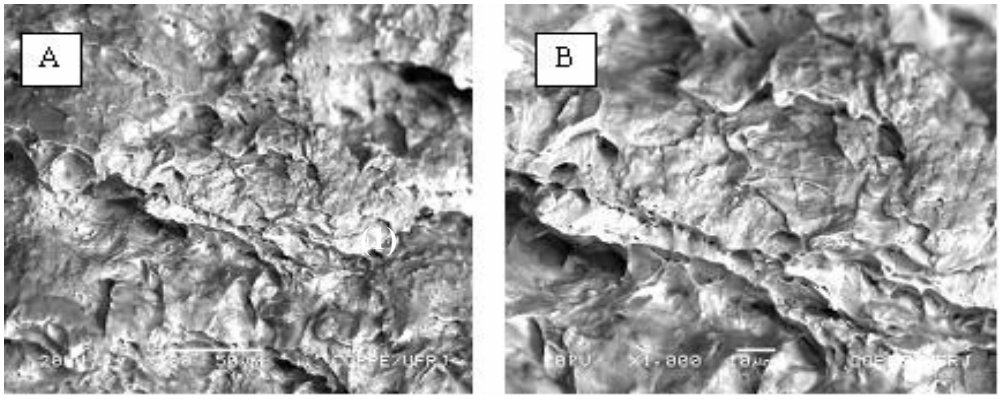


Figura 5.35: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

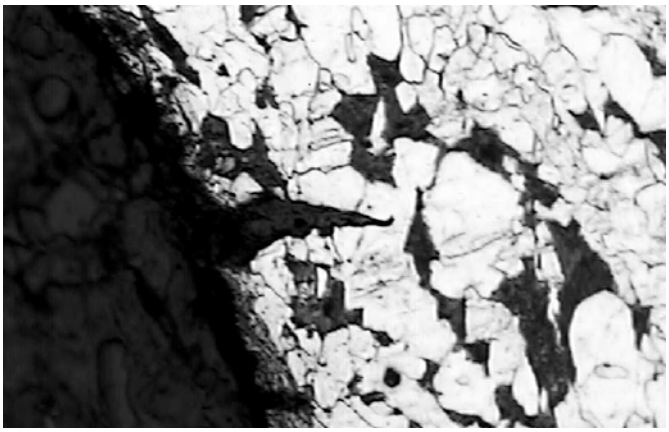


Figura 5.36: MO –Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x.

Na figura 5.34A é apresentada a superfície lateral do corpo-de-prova de aço API X60, onde é possível observar a incidência de trincas secundárias transversais e inclinadas em relação ao eixo de carregamento e pouca estricção, que caracterizam um mecanismo de fratura frágil. A presença de clivagem confere à superfície de fratura um aspecto de fratura frágil (figura 5.35). Não foram observados produtos de corrosão. Também foi observado a presença de trincas internas, como é mostrado na parte

superior da figura 5.34B. A figura 5.36 mostra que novamente ocorreram trincas na seção longitudinal de morfologia transgranular

5.2.5.2.2 – AÇO API X80

A figura 5.37 apresenta as curvas tensão vs deformação do aço API X80 em solução NS4 desaerada na condição descrita no item 5.2.5.2.

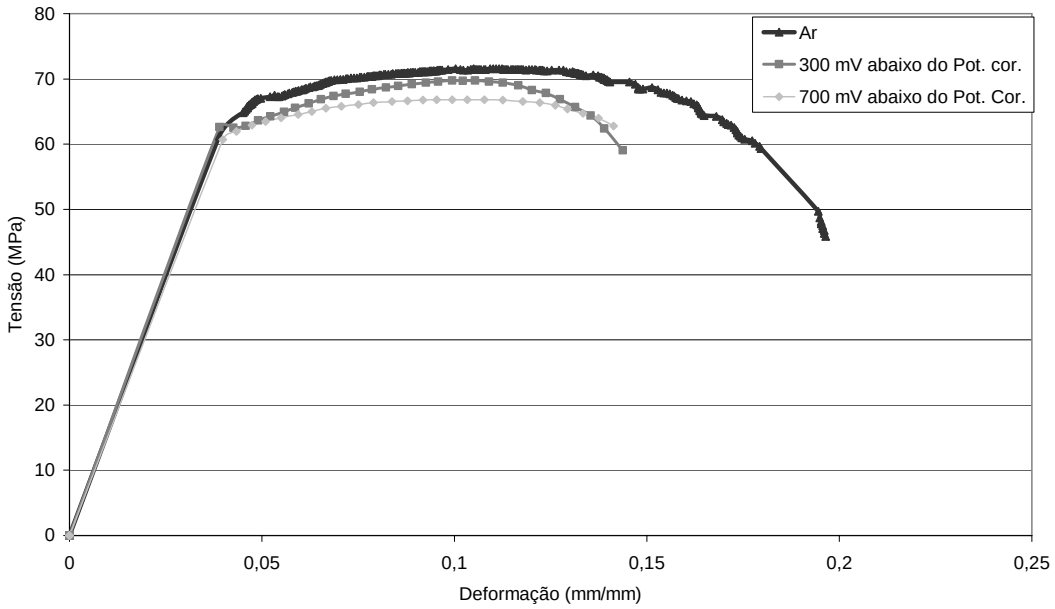


Figura 5.37: Ensaio de tração BTD do aço API X80, em solução NS4 desaerado, realizados ao ar, nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

O aço API X80 apresentou o mesmo comportamento do aço API X60, ou seja, uma redução significativa da ductilidade em potenciais catódicos impostos no ensaio.

A tabela 5.19 apresenta os resultados relativos a deformação final, redução de área e tempo de ruptura obtidos nos ensaios realizados na solução NS4 desaerado para o aço API X80 e os resultados obtidos por Bueno (BUENO, 2004).

Tabela 5.19: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 em solução NS4 desaerada, ao ar e nos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

API X80			
Condição de ensaio solução NS4	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
Ensaio ar (BUENO, 2004)	19,64	60,00	7,00
300 mV abaixo do potencial de corrosão (BUENO, 2004)	12,80	25,50	4,25
700 mV abaixo do potencial de corrosão	12,50	25,10	4,01

As figuras 5.38 a 5.40 apresentam as micrografias feitas em MEV da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X80 ensaiado na solução NS4 desaerado no potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

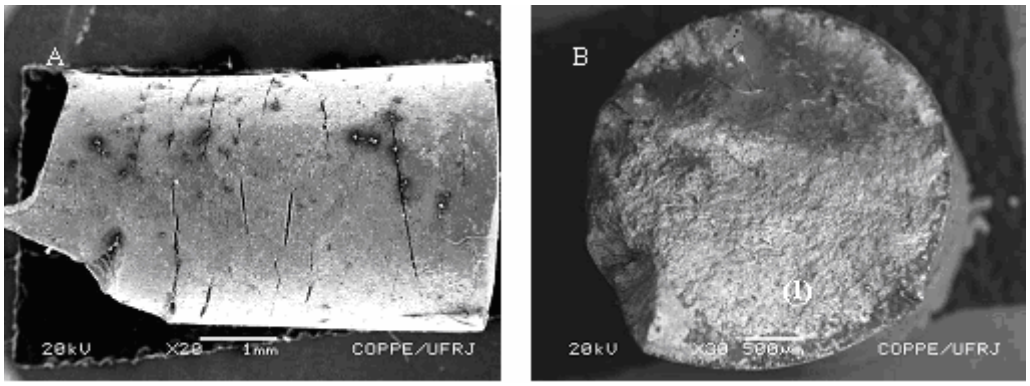


Figura 5.38: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

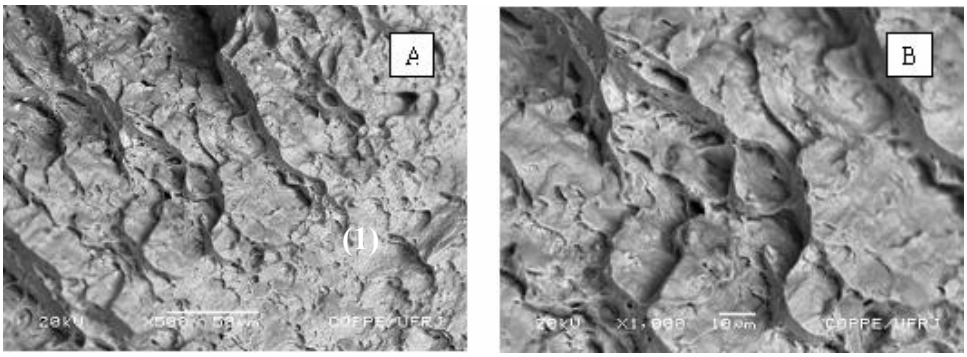


Figura 5.39: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado em solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

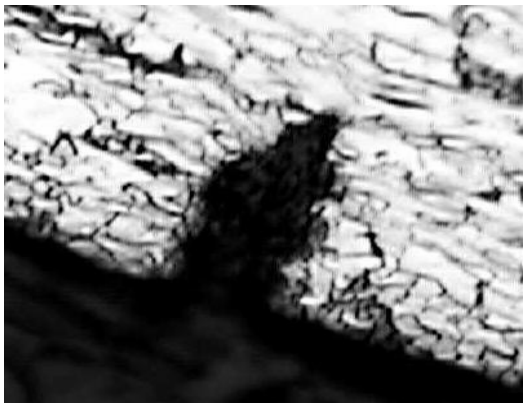


Figura 5.40: MO –Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x.

A figura 5.38A apresenta a vista lateral do aço API X80 ensaiado em solução NS4 desaerada com imposição de um potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão, o corpo-de-prova apresentou grande incidência de trincas secundárias transversais e pouca estricção. A figura 5.39 apresenta uma superfície de fratura caracterizada por clivagem em toda a sua superfície. Estas características comprovam o mecanismo de fratura frágil que o aço sofreu neste ensaio. Não foram observadas produtos de corrosão na superfície dos os corpos-de-prova que permaneceram em contato com a solução.

Nestes ensaios também não se observou trincamento interno no aço API X80 ensaiado em extrato aquoso (Figura 5.38B). A figura 5.40 mostra que esse aço apresentou a mesma morfologia transgranular de trincamento que o aço API X60. Os grãos estão alongados no sentido de tracionamento.

5.2.5.3 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS REFERENTES AOS ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD EM SOLUÇÃO NS4 E EXTRATO AQUOSO DE SOLO

O objetivo destes ensaios foi estudar o comportamento dos aços API X60 e X80 no potencial onde ocorreu a densidade de corrente de saturação, obtidas anteriormente nos ensaios de permeação pelo hidrogênio (item 5.2.4), ou seja, 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

Ambos os aços API X60 e X80 apresentaram perda de ductilidade quando potenciais mais catódicos foram impostos. Este comportamento foi observado para ambas as soluções NS4 e extrato aquoso, como é mostrado nas figuras 5.25, 5.29, 5.33 e 5.37, referentes às curvas tensão vs deformação. A perda de ductilidade com imposição dos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão foram praticamente iguais, indicando que quando polarizado a 300 mV abaixo do potencial de corrosão o metal já sofre efeitos máximos de fragilização pelo hidrogênio nas soluções testadas.

As figuras 5.41 a 5.46 mostram os parâmetros de ductilidade obtidos a partir destas curvas tensão vs deformação (tempo de ruptura, deformação final e redução de área), englobando os ensaios realizados em meio agressivo e ao ar. São apresentados os resultados dos aços API X60 e X80 em ambas as soluções NS4 e extrato aquoso, respectivamente.

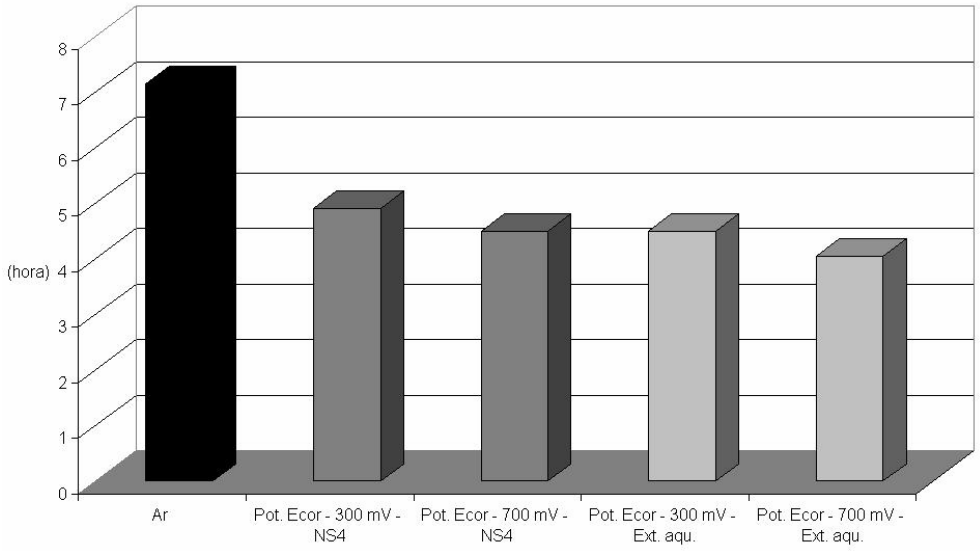


Figura 5.41: Tempo de ruptura do aço API X60 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

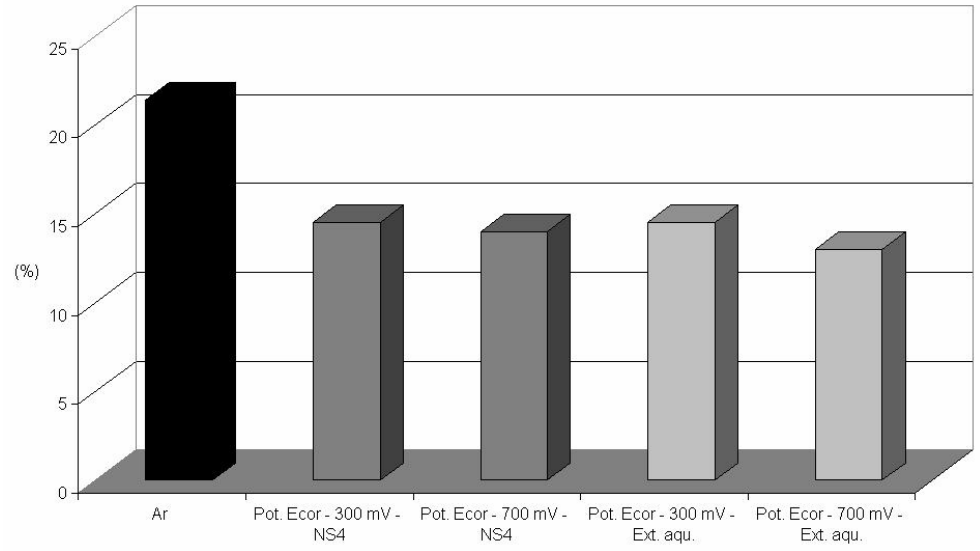


Figura 5.42: Deformação final do aço API X60 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

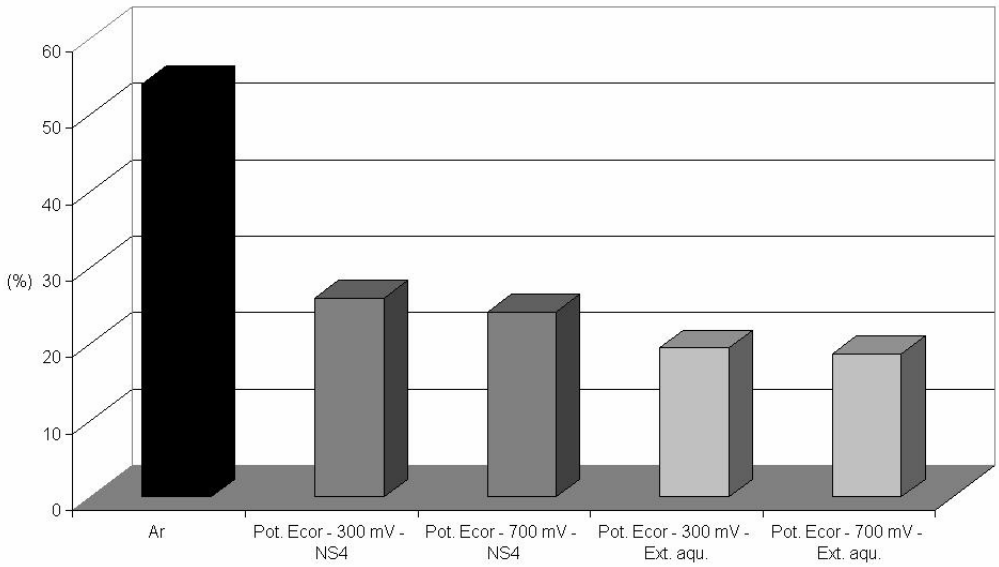


Figura 5.43: Redução de área do aço API X60 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

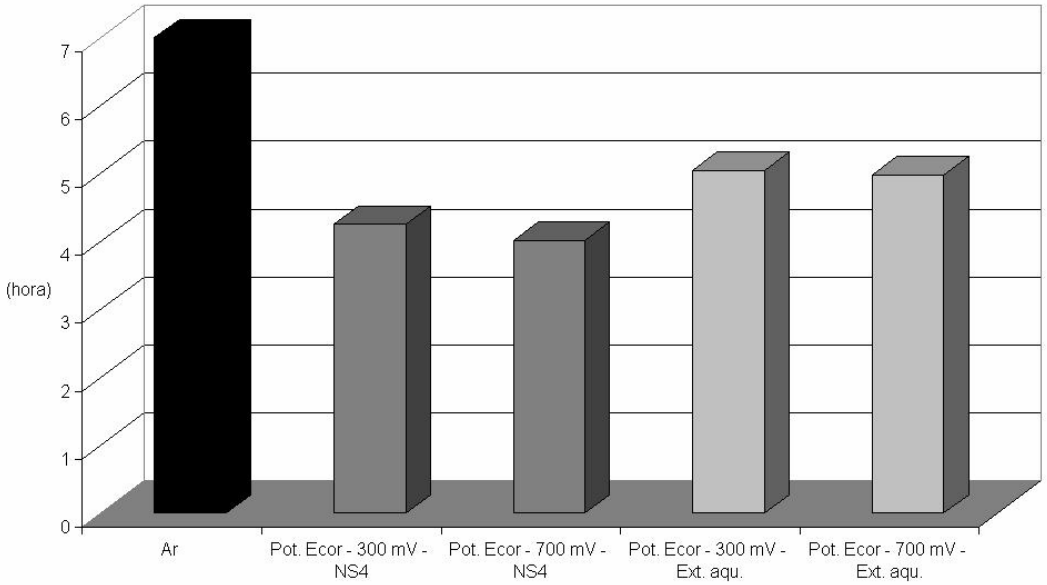


Figura 5.44: Tempo de ruptura do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

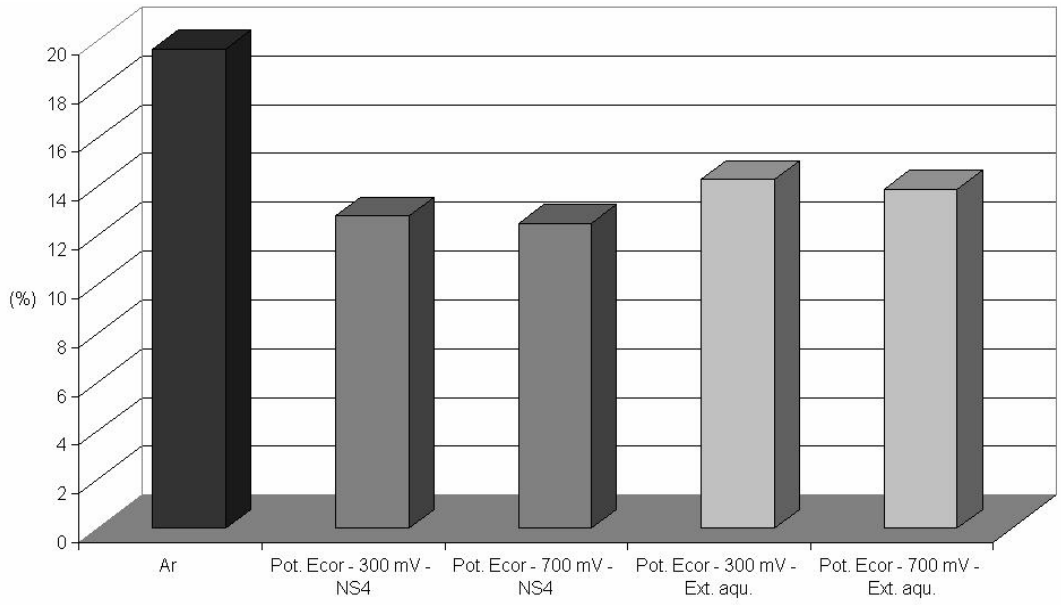


Figura 5.45: Deformação final do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

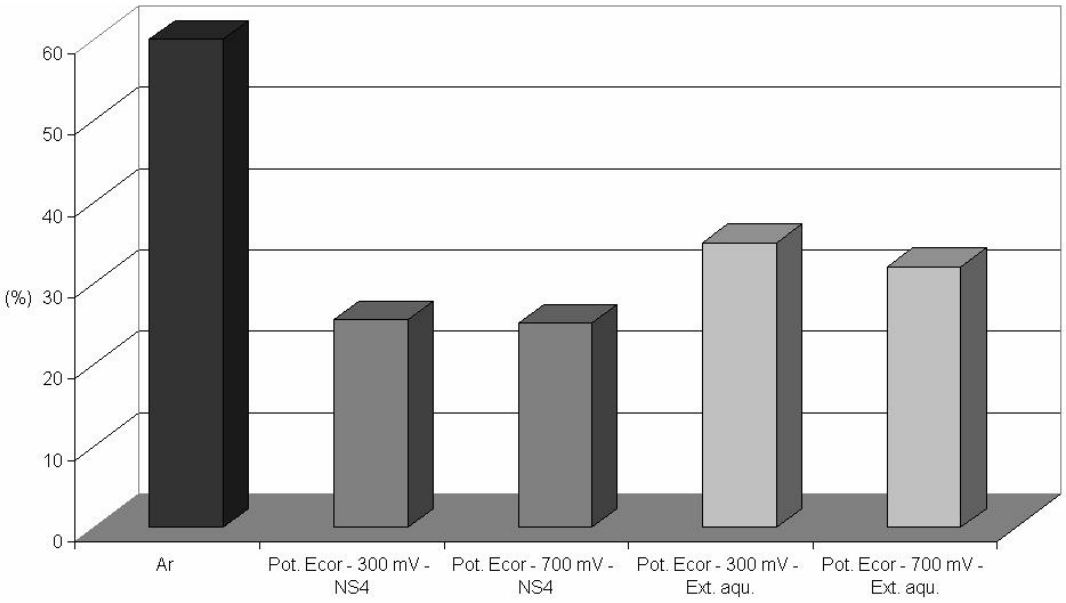


Figura 5.46: Redução de área do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 desaerada e extrato aquoso desaerado, nas condições de potencial de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

A incidência de trincas secundárias e perda de ductilidade apresentadas nas figuras 5.26, 5.30, 5.34 e 5.38 foram ocasionadas pelo o efeito de fragilização pelo

hidrogênio, ou seja, no potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão o material se encontrava dentro do domínio de imunidade e abaixo da linha de equilíbrio H/H^+, de acordo com o diagrama de equilíbrio eletroquímico E vs pH (Figura 5.7). Conclui-se que o metal sofreu uma ação única de fragilização pelo hidrogênio, sem dissolução anódica. Os aspectos de clivagem e trincamento interno mostrados nas figuras 5.27, 5.31, 5.35 e 5.39 confirmam o mecanismo de fratura frágil dos aços API X60 e API X80.

Pode-se observar que ambos os aço apresentaram aproximadamente a mesma perda de ductilidade nos ensaios realizados a 700 mV abaixo do potencial de corrosão se comparados com os ensaios a 300 mV abaixo do potencial de corrosão. Este comportamento foi observado para ambas as soluções. Apesar da sobre-tensão gerada entre o potencial aplicado e a linha de equilíbrio H/ H^+ ser bem maior para o potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão do que para o potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão (tabela 5.20). Provavelmente no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão o fluxo máximo de hidrogênio que fragiliza efetivamente o metal já foi alcançado.

Estes resultados aqui apresentados não podem ser interpretados segundo o mecanismo proposto por Parkins (PARKINS, 1994) para a ocorrência de CST em pH próximo do neutro. De acordo com o autor, o aço sofreria o efeito conjunto de dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio. No presente estudo o aço sofreu somente efeitos de fragilização pelo hidrogênio. O mecanismo proposto por Parkins só ocorrerá se o potencial imposto estiver abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ e acima da linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+}. Bueno (BUENO, 2004) observou este mecanismo de trincamento em pH próximo do neutro somente quando realizou ensaios BTD sem imposição de potencias catódicos, ou seja, no potencial de corrosão. Nestes ensaios os aços situaram-se dentro do domínio de corrosão e abaixo da linha de equilíbrio H/H^+, segundo o digrama E vs pH apresentado na figura 5.7.

Nossos resultados divergem dos resultados apresentados por Chen *et. al.* (CHEN, *et. al.*, 2000), que verificou produtos de corrosão quando o aço API X70 foi

testado sob tração BTD com imposição do potencial catódico de -900 mV (ECS) em solução NS4. Neste potencial o aço está dentro do domínio de imunidade, não estando sujeito a dissolução anódica. No presente trabalho não foram observados produtos de corrosão nos ensaios realizados com imposição de potencias catódicos.

Tabela 5.20: Cálculo da sobre-tensão entre o potencial imposto e o potencial de equilíbrio H/H^+ para os ensaios nos aços API X60 e X80, nas soluções NS4 e extrato aquoso de solo com pH próximo do neutro, ambas desaeradas.

Aço API	**Solução**	**pH**	**Pot. Imposto**	**Pot. Equil. H/H+ mV (ECS)**	**ΔE_H** **Eaplicado – EH/H+**
API X60	Extrato aquoso desaerado (Solo 1)	6,31	300 mV abaixo do potencial de corrosão: -1058 mV (ECS)	-613	-445
			700 mV abaixo do potencial de corrosão: -1458 mV (ECS)		-845
	NS4	6,4	300 mV abaixo do potencial de corrosão: -1031 mV (ECS)	-619	-412
			700 mV abaixo do potencial de corrosão: -1431 mV (ECS)		-812
API X80	Extrato aquoso desaerado (Solo 1)	6,31	300 mV abaixo do potencial de corrosão: -1050 mV (ECS)	-613	-437
			700 mV abaixo do potencial de corrosão: -1450 mV (ECS)		-837
	NS4	6,4	300 mV abaixo do potencial de corrosão: -1025 mV (ECS)	-619	-406
			700 mV abaixo do potencial de corrosão: -1425 mV (ECS)		-806

A comparação entre os aços mostrou que o aço API X60 seria mais suscetível aos efeitos de fragilização pelo hidrogênio do que o aço API X80. As figuras 5.47 e 5.48 mostram este comportamento. Nestas curvas são apresentados os ensaios realizados por Bueno (BUENO, 2004) referentes aos resultados no potencial de corrosão e 300 mV abaixo do potencial de corrosão, bem como os ensaios a 700 mV abaixo do potencial de corrosão. Nas curvas também são indicados os potencias de equilíbrio H/H^+, Fe/Fe^{2+} e os potenciais catódicos impostos.

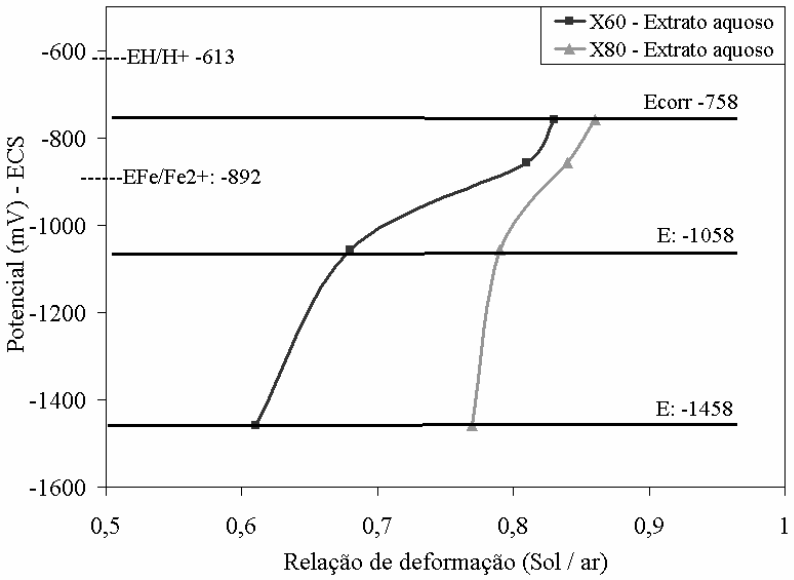


Figura 5.47: Curva de potencial aplicado vs relação de deformação, aços API X60 e X80 em extrato aquoso desaerado.

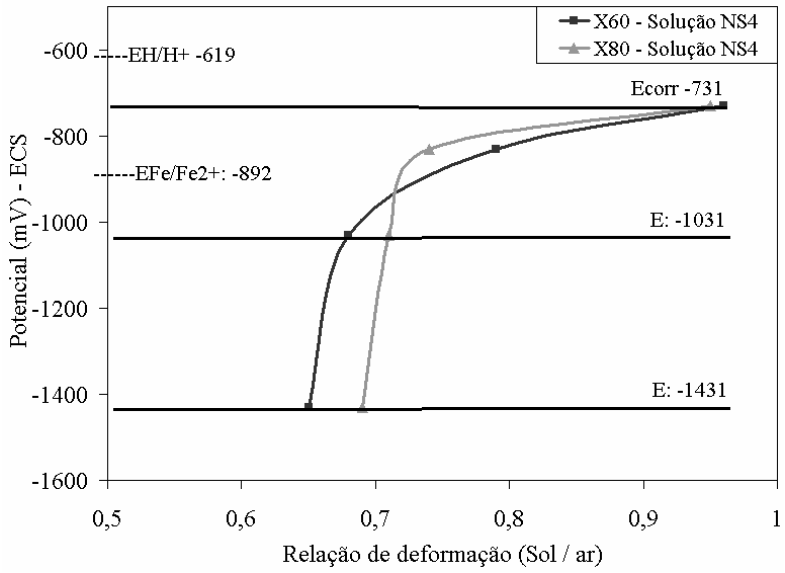


Figura 5.48: Curva de potencial aplicado vs relação de deformação, aços API X60 e X80 em solução NS4 desaerada.

A maior suscetibilidade à FH do aço API X60 em relação ao aço API X80, foi provavelmente devido este aço apresentar, visualmente, mais inclusões que o aço API X80 (figuras 5.2 e 5.3). Como citado por vários autores (MIRANDA e*t. al.*, 2000, ASM METALS HANDBOOK, 2003) as inclusões retêm hidrogênio atômico que se recombina e forma hidrogênio molecular. Este hidrogênio molecular causaria trincas

internas induzidas por um aumento de pressão, que reduzem a resistência mecânica dos metais.

5.2.5.4 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4 + TIOSULFATO

Como descrito no item 5.2.3.2 a solução sintética NS4 + tiosulfato 10^{-2} M foi utilizada para estudar o efeito do H_2S que pode ser gerado por bactérias redutoras de sulfato (SIQUEIRA e*t. al.*, 2005). O objetivo foi avaliar se solos com BRS poderão causar maiores efeitos de fragilização pelo hidrogênio em aços API. Este aspecto foi anteriormente abordado nos ensaios de permeação pelo hidrogênio descritos no item 5.2.4, tendo-se observado que ambos os aços estudados - API X60 e X80 - apresentaram maior fluxo de permeação de hidrogênio quando ensaiados na solução NS4 + tiosulfato.

A seguir serão descritos os ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 em solução NS4 + tiosulfato, desaerada com gás N_2 + 5% CO_2, nas condições potencial de corrosão e 300 mV abaixo do potencial de corrosão, e com taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}. Os resultados referentes ao aço API X60 foram apresentados por Siqueira e*t. al.* (SIQUEIRA e*t. al.*, 2005).

A figura 5.49 apresenta a curva tensão vs deformação do aço API X80 realizado na solução NS4 + tiosulfato com imposição de taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}. Nesta curva também são apresentados os resultados obtidos por Bueno e*t. al.* (BUENO e*t. al.*, 2007) referente à solução NS4. Esta solução será utilizada para comparar se a adição do tiosulfato aumentou a agressividade da solução.

.

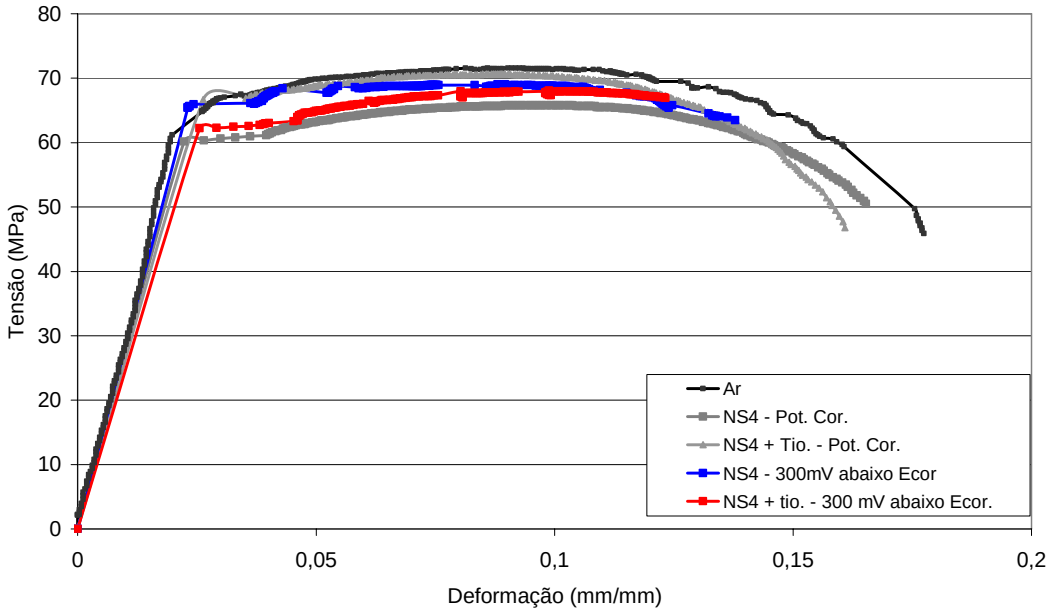


Figura 5.49: Ensaio de tração BTD do aço API X80, em solução NS4 + tiosulfato e NS4 pura, realizado nos potenciais de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

O aço API X80 apresentou maior perda ductilidade na solução NS4 + tiosulfato em ambas condições (potencial de corrosão e 300 mV abaixo do potencial de corrosão). Esta maior perda de ductilidade pode ser atribuída ao tiosulfato na solução NS4, ou seja, a reação de redução do tiosulfato que se converte em H_2S. Este H_2S não permite que o H^0 se transforme em H_2. Neste caso, uma maior quantidade de H^0 ficou adsorvido na superfície do metal, causando maior efeitos de fragilização pelo hidrogênio. Estes resultados confirmam os resultados apresentados no item 5.2.4, onde o fluxo maior de permeação de hidrogênio foi obtido na solução NS4 + tiosulfato.

A tabela 5.21 apresenta os resultados, do aço API X80, relativos à deformação final, redução de área e tempo de ruptura obtidos nas condições dos ensaios apresentados na figura 5.49.

Tabela 5.21: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X80 na solução NS4 + tiosulfato, nos potenciais de corrosão, 300 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

API X80				
Solução	**Condição de ensaio**	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
	Ensaio ar	18,00	60,00	7,00
NS4 (Bueno, 2004)	Potencial de corrosão	17,18	53,00	6,75
	300 mV abaixo do potencial de corrosão	13,80	25,50	5,05
NS4 + tiosulfato	Potencial de corrosão	16,01	49,35	6,50
	300 mV abaixo do potencial de corrosão	12,05	23,00	4,89

As figuras 5.50 a 5.52 apresentam as micrografias feitas em MEV e MO da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato, no potencial de corrosão.

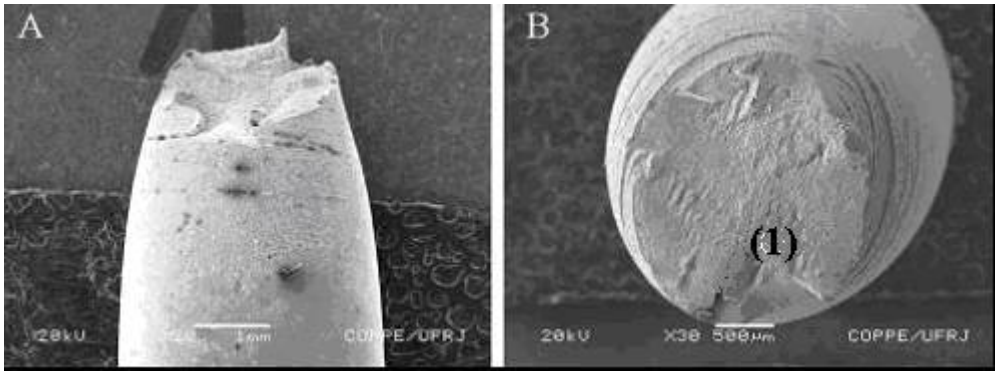


Figura 5.50: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

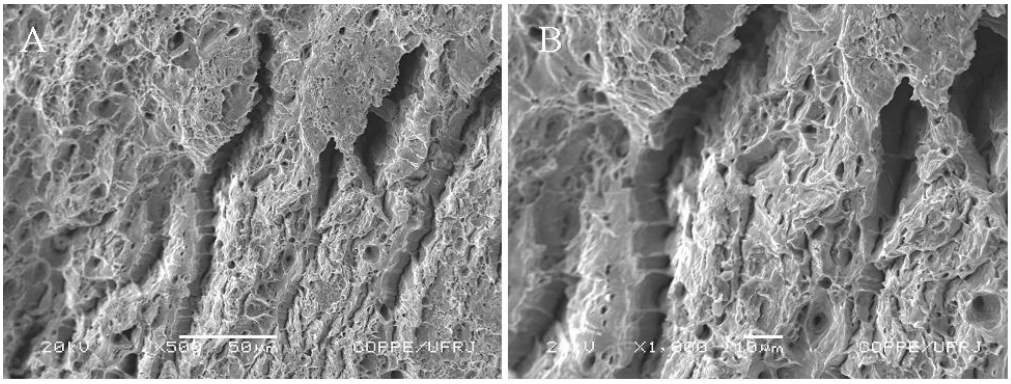


Figura 5.51: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

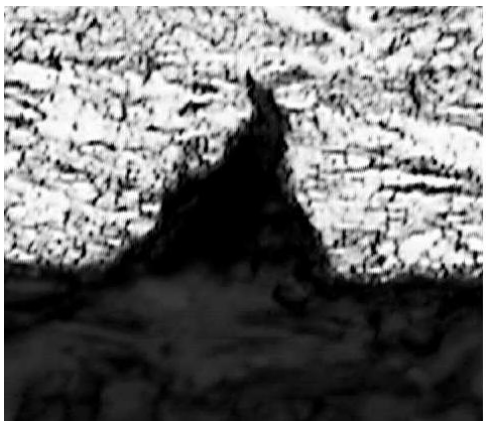


Figura 5.52: MO – Seção longitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de corrosão) com ataque de nital 2% e aumento de 120x.

O aço API X80 ensaiado no potencial de corrosão na solução NS4 + tiosulfato apresentou quase a mesma estricção verificada nos ensaios realizados ao ar (Tabela 5.21). O corpo-de-prova apresentou corrosão generalizada e pequenas trincas transversais ao eixo de carregamento (Figura 5.50A). A superfície de fratura apresentada na figura 5.51 mostra que o aço apresentou uma fratura dúctil/frágil, apresentando dimples e clivagens. Na figura 5.52 pode ser observado novamente que as trincas transversais apresentaram morfologia transgranular e grãos alongados no sentido

da tração aplicada. Neste ensaio também não foi verificado a ocorrência de trincamento interno, figura 5.50B.

As figuras 5.53 a 5.55 apresentam as micrografias feitas em MEV e MO da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato, no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

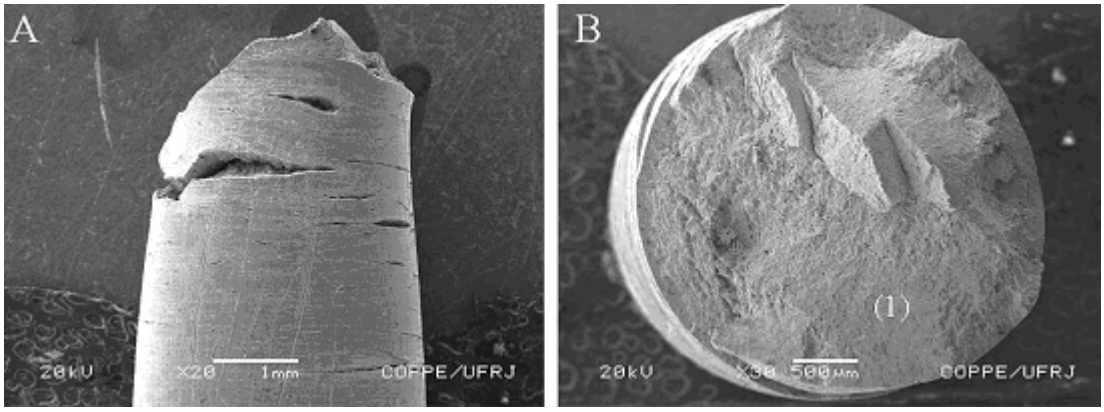


Figura 5.53: MEV – Corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

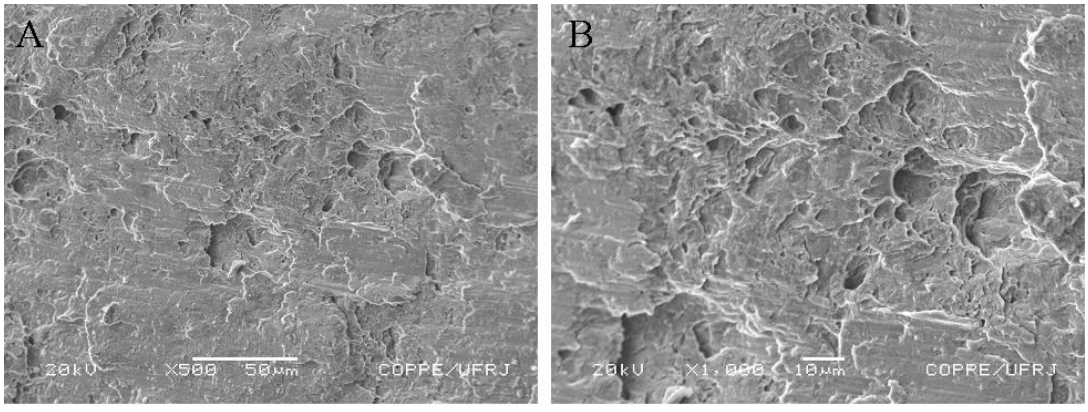


Figura 5.54: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

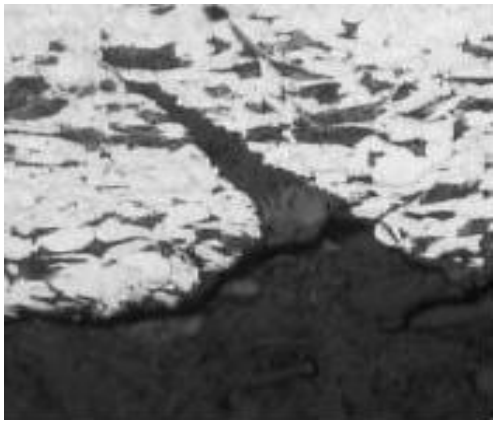


Figura 5.55: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X80 ensaiado na solução NS4 + tiosulfato desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x.

No potencial aplicado de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, o aço API X80 apresentou fratura frágil, sem ocorrência de estricção e grande incidência de trincas secundárias tranversais ao eixo de carregamento, como mostrado na figura 5.53A. Na figura 5.54 o micro-mecanismo de fratura frágil é confirmado pela superfície de fratura caracterizada somente por clivagens. As avaliações ao microscópio ótico mostraram que as trincas transversais apresentaram morfologia transgranular e grãos alongados no sentido do esforço aplicado (figura 5.55). Nestes ensaios não foram observados produtos de corrosão nos corpos-de-prova. Também não foram observadas trincas internas na superfície de fratura do cps (figura 5.53B).

Em ambas as soluções, NS4 pura e NS4 + tiosulfato, na condição de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, o aço API X80 apresentou fratura frágil, porém com maior perda de ductilidade na solução NS4 + tiosulfato (tabela 5.21). Este comportamento não pode ser atribuído à diferença de potencial gerada entre o potencial imposto no ensaio e a linha de equilíbrio H/H^+, uma vez que foi constatado nos ensaios de polarização eletroquímica (item 5.2.3.2) que a adição do tiosulfato na solução NS4 não causou variação no potencial de corrosão. De fato, isto ocorreu porque neste potencial imposto, o metal se localizou dentro do domínio de estabilidade do H_2S, segundo o diagrama E vs pH para equilíbrio eletroquímico do sistema H_2S (Figura

5.14). Neste caso, a superfície do metal apresentou mais H_0 adsorvido na solução NS4 + tiosulfato que na solução NS4 pura. Sendo assim, fica constatado que a adição do tiosulfato na solução NS4 tornou-a mais agressiva com relação à permeação e fragilização pelo hidrogênio.

O aço API X80 apresentou maior perda de plasticidade em todos os ensaios realizados nesta solução, considerando também todas as condições de ensaios realizadas (Potencial de corrosão e 300 mV abaixo potencial de corrosão. Siqueira e*t. al.* (SIQUEIRA e*t. al.*, 2005) também obteve resultados similares com o aço API X60.

Para a solução NS4 pura a perda de ductilidade foi ocasionada somente pelo efeito da redução do hidrogênio provocada pela imposição do potencial catódico (Figura 5.49). Contudo, nos ensaios com a solução NS4 + tiosulfato, a perda de plasticidade foi provocada pelo efeito conjunto da imposição do potencial catódico, mas também devido o efeito do H_2S gerado pelo tiosulfato. Esta é a razão que explica esta perda maior das propriedades mecânicas dos metais nesta solução.

No potencial de corrosão o metal apresentou maior perda de plasticidade em relação aos ensaios ao ar. Neste caso, o aço API X80 sofreu efeito conjunto de dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio, uma vez que se encontrava dentro do domínio de corrosão e abaixo da linha H/H^+, segundo Pourbaix (POURBAIX, 1963). Se compararmos estes resultados referentes às soluções NS4, NS4 + tiosulfato (tabela 5.21), veremos que a solução NS4 + tiosulfato foi mais agressiva, ou seja, o aço apresentou maior perda de plasticidade nesta solução. Esta agressividade é explicada porque neste caso o metal sofreu ação de dissolução anódica, fragilização pelo hidrogênio provocada pela sobre-tensão gerada entre o potencial de corrosão e linha de equilíbrio H/H^+ e fragilização pelo hidrogênio provocado pelo efeito do H_2S.

As figuras 5.56 a 5.58 mostram os parâmetros de ductilidade obtidos a partir destas curvas tensão vs deformação (tempo de ruptura, deformação final e redução de área), englobando os ensaios realizados em meio agressivo e ao ar. São apresentados os

resultados do aço API X80 em ambas as soluções NS4 pura e NS4 + tiosulfato, respectivamente.

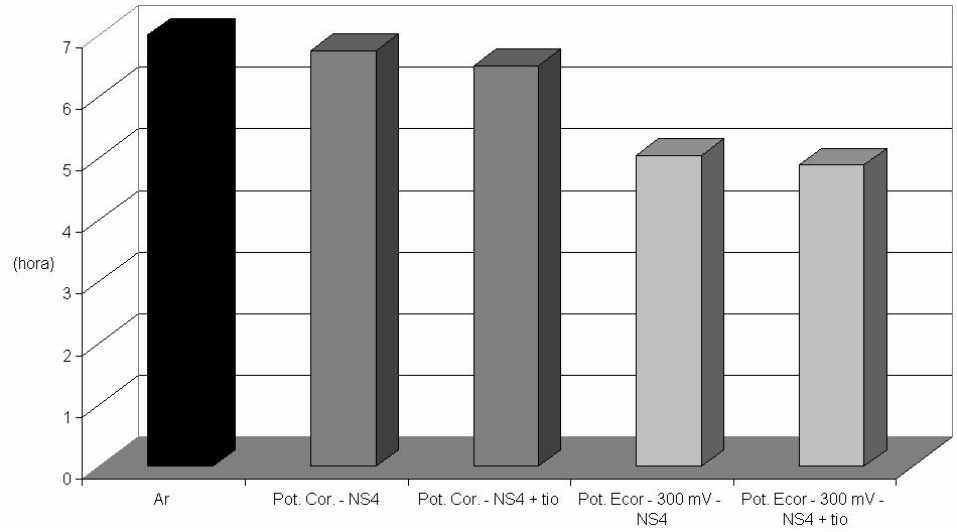


Figura 5.56: Tempo de ruptura do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 pura e NS4 + tiosulfato, ambas desaeradas e nas condições de potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

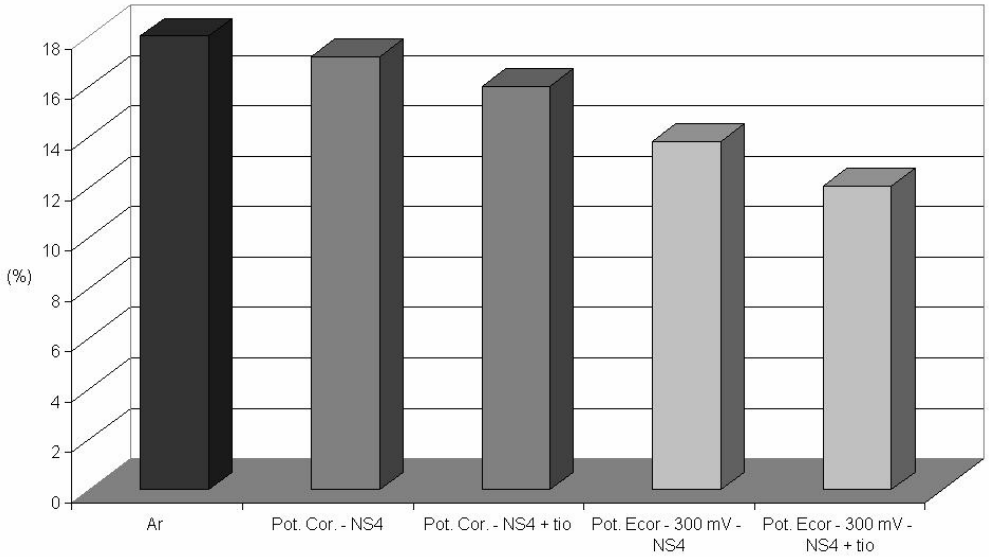


Figura 5.57: Deformação final do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 pura e NS4 + tiosulfato, ambas

desaeradas e nas condições de potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

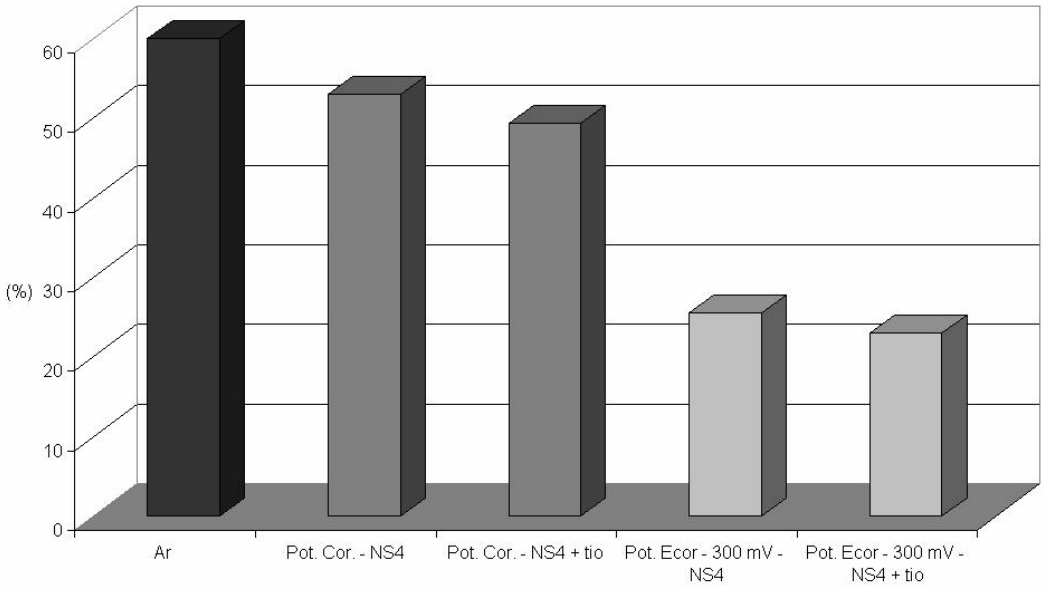


Figura 5.58: Redução de área do aço API X80 ensaiado em máquina de tração sob baixa taxa de deformação ao ar, em solução NS4 pura e NS4 + tiosulfato, ambas desaeradas e nas condições de potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

Nos ensaios realizados no potencial de corrosão propõe-se que o aço API X80 apresentou trincamento segundo um mecanismo similar ao proposto por Parkins e*t. al.* (PARKINS e*t. al.*, 1994), ou seja, CST em pH próximo do neutro. Nos ensaios realizados no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão o aço sofreu somente efeitos de fragilização pelo hidrogênio por estar situado dentro do domínio de imunidade (POURBAIX, 1963). Este fato é confirmado pela ausência de produtos de corrosão verificada na superfície externa do material após o ensaio. Sendo assim, estes comportamento difere do mecanismo proposto por Parkins e*t. al.* (PAKINS e*t. al.*, 1994).

A comparação entre os ensaios realizados no potencial de corrosão e 300 mV abaixo do potencial de corrosão (figura 5.49) mostrou que o mecanismo de danos pelo hidrogênio, especificamente fragilização pelo hidrogênio, são mais danosos aos aços API que o mecanismo de corrosão sob tensão. Estudos complementares serão

apresentados nos itens 5.2.5.5 e 5.2.5.6 para elucidar melhor esta afirmação. Estes resultados serão referentes aos ensaios de tração BTD com potencial imposto acima da linha de equilíbrio H/H^+ e com taxa de deformação de $9x10^{-7}$ s^{-1}, ambos em solução NS4.

5.2.5.5 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4 PURA COM IMPOSIÇÃO DE POTENCIAL ACIMA DA LINHA DE EQUILÍBRIO H/H^+

Estes ensaios foram realizados com o aço API X60 na solução NS4 pura desaerada, com imposição do potencial de 100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^+ e taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}. O objetivo destes ensaios foi verificar a possibilidade de incidência de trincamento sob condições predominantemente anódicas e em que a reação de redução de hidrogênio não ocorreria.

O mecanismo proposto por Parkins (PARKINS, 1994) pode ser, na verdade, desmembrado em dois mecanismos separados de trincamento, identificáveis como de CST e FH. A prevalência de um ou do outro mecanismo dependerá do potencial imposto no sistema.

Com a imposição de 100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^+, a reação de redução do hidrogênio será suprimida e o aço sofrerá somente dissolução anódica, diferentemente dos ensaios realizados no potencial de corrosão, onde o aço sofreu efeitos de dissolução e de absorção de hidrogênio, sendo que em potenciais catódicos, dentro do domínio de imunidade, pode-se considerar que o aço esteve sujeito apenas aos efeitos de fragilização pelo hidrogênio.

A figura 5.59 apresenta a curva tensão vs deformação do aço API X60 nas condições descritas acima. Nesta curva também são apresentados os resultados descritos no item 5.2.5.2.1, referente aos ensaios no potencial imposto de 700 mV abaixo do potencial de corrosão, bem como os resultados obtidos por Bueno (BUENO, 2003), referente ao ensaios no potencial de corrosão e ao ar. Estes resultados serão utilizados para comparar a atuação dos mecanismos de CST e FH.

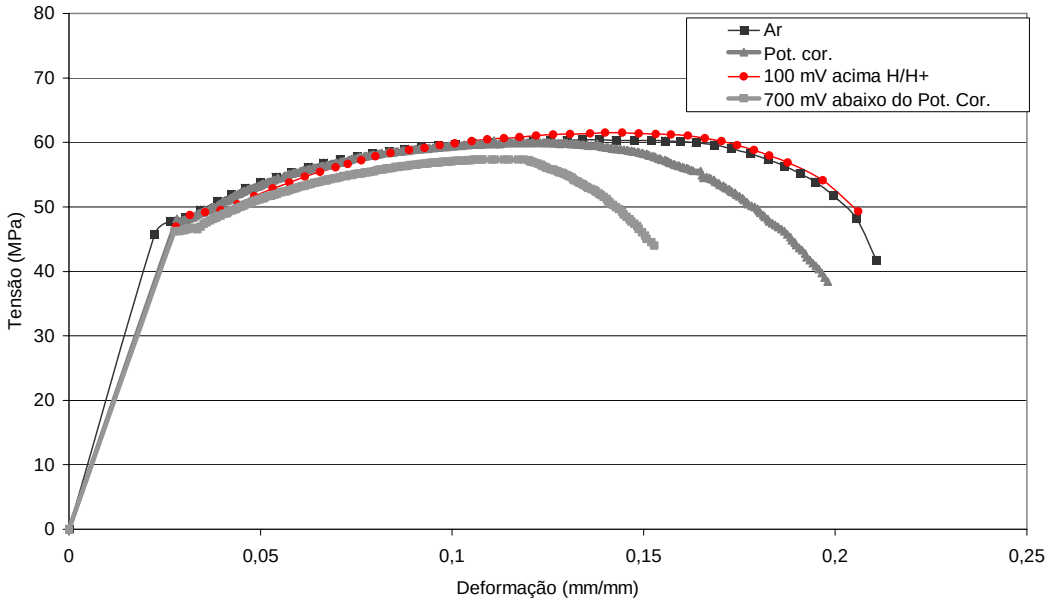


Figura 5.59: Ensaio de tração BTD do aço API X60, em solução NS4 desaerada, realizado nos potenciais 100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

O aço API X60 ensaiado no potencial de 100 mV acima da linha H/H^+ apresentou menor perda de ductilidade que quando ensaiado no potencial de corrosão. A maior perda de ductilidade ocorreu no potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão, como mostrado na figura 5.59. A tabela 5.22 apresenta os resultados, do aço API X60, relativos a deformação final, redução de área e tempo de ruptura obtidos nas condições dos ensaios apresentados na figura 5.59.

Tabela 5.22: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X60 na solução NS4 desaerada, nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+, potencial de corrosão, 700 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

API X60			
Solução NS4 Potencial mV (ECS)	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
Ensaio ar	21,40	54,00	7,15
Potencial de 100 mV acima linha H/H+ : -537 mV	21,30	53,85	7,13
Potencial de corrosão: -731 mV	20,60	47,00	6,90
700 mV abaixo do potencial de corrosão: -1431 mV	15,28	24,15	4,5

As figuras 5.60 a 5.62 apresentam as micrografias feitas em MEV e MO da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X60 ensaiado na solução NS4, no potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+.

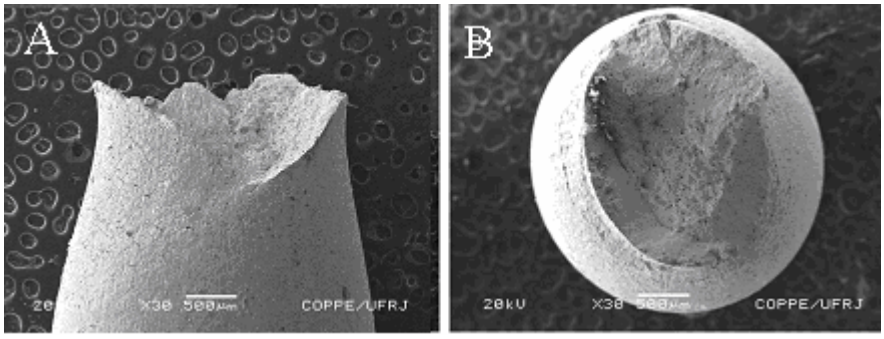


Figura 5.60: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

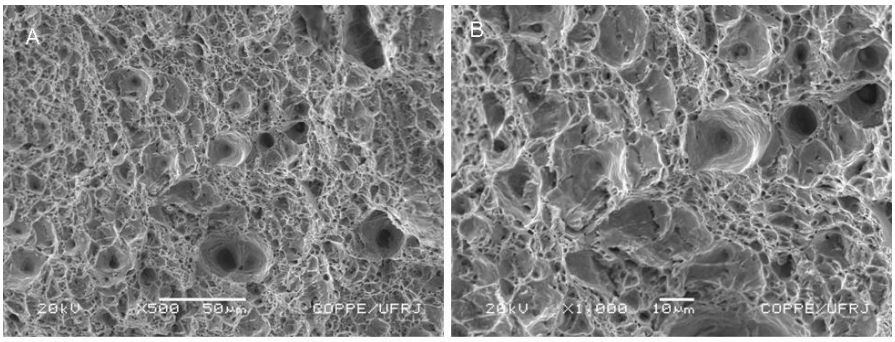


Figura 5.61: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

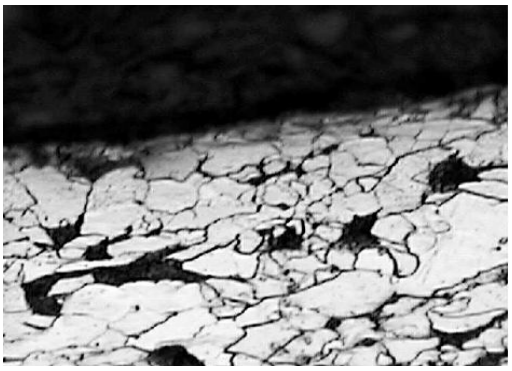


Figura 5.62: MO –Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima do potencial de corrosão), com ataque de nital 2% e aumento de 120x.

O aço API X60 não apresentou incidência de trincamento secundário transversal ao eixo de carregamento quando ensaiado no potencial acima da linha H/H^+ (Figura, 5,60A) Foi constatado também que os corpos-de-prova apresentaram praticamente a mesma estricção dos ensaios ao ar (Tabela 5.22 e figura 5.60A). Foi observada corrosão generalizada nos corpos-de-prova após o término dos ensaios. Na figura 5.61 a superfície de fratura é caracterizada por dimples. Sendo assim, o aço API X60 sofreu um micro-mecanismo de fratura dúctil quando ensaiado nestas condições impostas, Na figura 5.62 é apresentada a análise no MO, mostrando que o aço não apresentou trincamento secundário. Não foi observada incidência de trincamento interno.

A figura 5.59 apresenta a curva tensão vs deformação do ensaio realizado no potencial de corrosão (BUENO, 2004). Nestas condições, o autor relata que o aço API X60 apresentou fratura dúctil com dimples e incidência de trincas tranversais ao eixo de carregamento. Nestas condições o aço se situou dentro do domínio de corrosão e abaixo da linha de equilíbrio H/H^+. Como já descrito anteriormente, o aço sofreu efeito conjunto de dissolução anódica e FH. A perda de ductilidade foi maior que o ensaio realizado no potencial acima da linha H/H^+.

A figura 5.60 mostra que o aço não sofreu trincamento secundário. Este trincamento foi somente observado nos ensaios onde o aço se localizou abaixo da linha de equilíbrio H/H^+, ou seja, nos potenciais de corrosão e 700 mV abaixo de E_{cor}. Neste caso, as trincas transversais observadas provavelmente ocorreram devido a ação do hidrogênio atômico adsorvido.

Comparando a figura 5.60 (Potencial acima H/H^+) com a figura 5.34 (Ensaio com imposição de 700 mV abaixo do potencial de corrosão) (Tabela 5.22). Nota-se que o material perdeu ductilidade à medida que potenciais mais catódicos foram impostos. Esta perda de ductilidade não ocorreu por um processo de dissolução anódica, uma vez que o metal estava situado dentro do regime de imunidade (POURBAIX, 1963) e não sofreria corrosão.

De fato, esta perda de ductilidade pode ser atribuída ao hidrogênio. Com a imposição destes potenciais catódicos, o metal se tornou termodinamicamente suscetível aos efeitos de FH, estando abaixo da linha H/H^+. Sendo assim, quanto maior o potencial catódico imposto, maior é a sobre-tensão gerada entre o potencial aplicado e linha de equilíbrio H/H^+, ocasionado uma maior redução de hidrogênio na superfície do metal.

Com base nestes resultados fica evidente que nas condições dos ensaios descritos, a contribuição do hidrogênio no processo de trincamento se sebrepõe aos efeitos de dissolução anódica para os aços API. É importante avaliar se um potencial de

300 mV abaixo do potencial de corrosão poderia ser imposto por um sistema de proteção catódica em dutos enterrados, excluindo-se a contribuição ôhmica da polarização.

As figuras 5.63 a 5.65 mostram os parâmetros de ductilidade obtidos a partir das curvas tensão vs deformação (tempo de ruptura, deformação final e redução de área) apresentadas na figura 5.59.

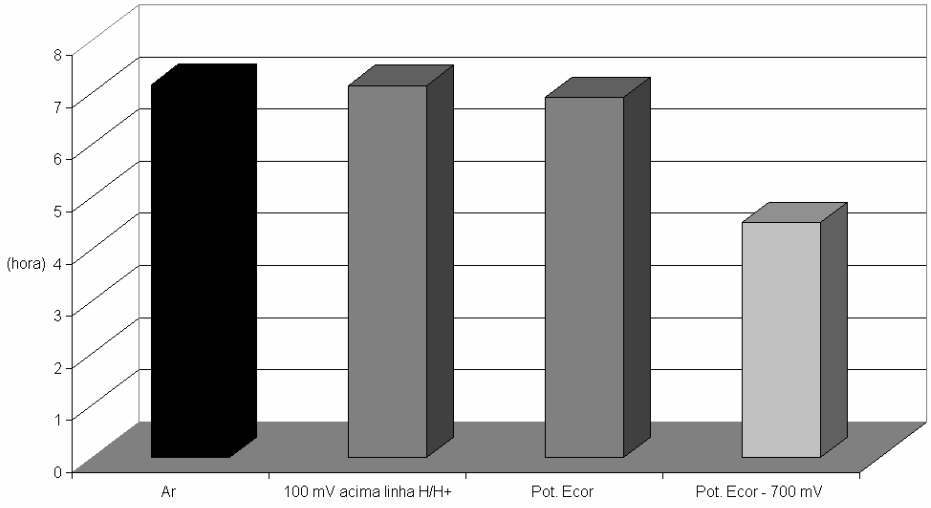


Figura 5.63: Tempo de ruptura do aço API X60 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar, em solução NS4 desaerada e nas condições de potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

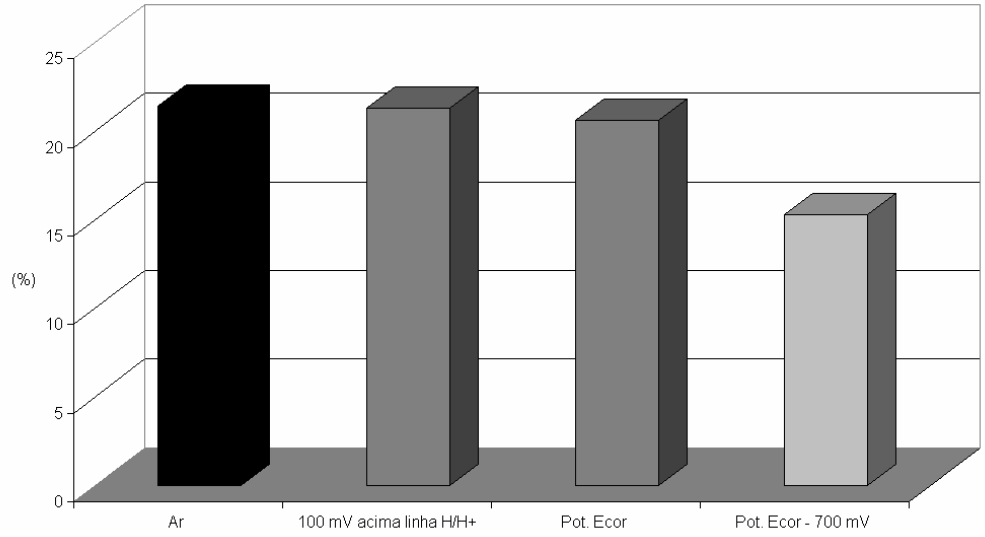


Figura 5.64: Deformação final do aço API X60 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar, em solução NS4 desaerada e nas condições de potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

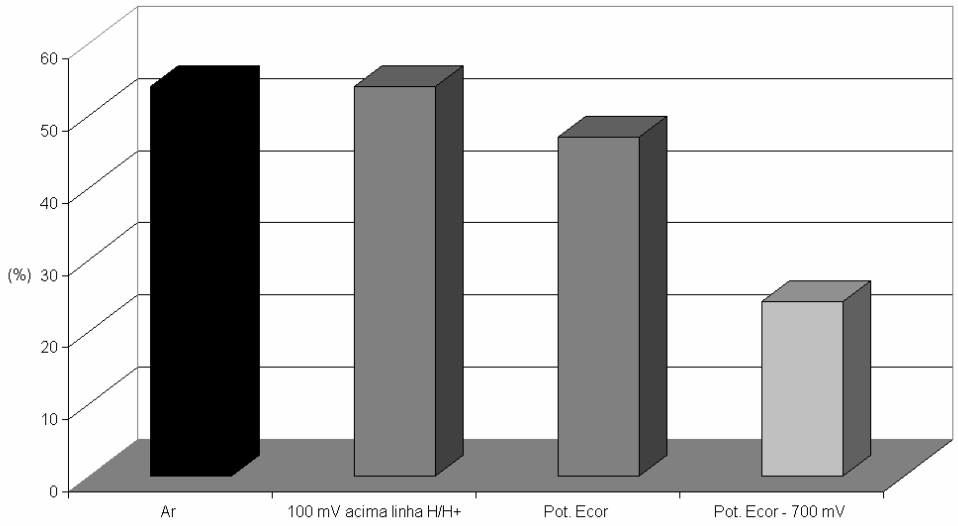


Figura 5.65: Redução de área do aço API X60 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar, em solução NS4 desaerada e nas condições de potencial acima da linha de equilíbrio H/H^+, potencial de corrosão e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

5.2.5.6 – ENSAIOS REALIZADOS NA SOLUÇÃO NS4 COM TAXA DE DEFORMAÇÃO DE $9*10^{-7}$ S^{-1}

Foram realizados ensaios de tração BTD com taxa de deformação de 9×10^{-7} s^{-1} no aço API X46 para verificar se o tempo de exposição ao meio agressivo e a taxa de deformação reduziriam ainda mais a ductilidade do aço. Com a imposição da taxa de deformação de $9*10^{-7}$ s^{-1} o tempo de ensaio foi de mais ou menos 96 horas, tendo duração de 6 a 8 horas em taxa de deformação de $9*10^{-6}$ s^{-1}.

Os ensaios foram realizados no aço API X46. O motivo pela escolha deste aço API vem da ressalva que a norma ISO 15 589-1 (ISO 15 589-1, 2003) faz sobre os cuidados com possíveis efeitos de fragilização pelo hidrogênio em aços de maior grau, com resistência mecânica mais elevada. Buscou-se avaliar se aços de menor grau e mais baixa resistência mecânica seriam também suscetíveis ao mesmo mecanismo de dano. Essa informação é relevante quando se considera que mais de 50% dos dutos atualmente existentes, ao longo do mundo, são construídos com aços de menor grau, tais como API X46 e X52 (BOREAS CONSULTANTS LIMITED AND PENSPEN GROUP, 2006).

Os ensaios foram realizados na solução NS4 desaerada com borbulhamento de $N_2 + 5\%$ CO_2, os ensaios foram nas seguintes condições:

- Potencial de corrosão
- Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão

Os resultados obtidos foram comparados com os resultados dos ensaios de tração BTD com taxa de deformação de 9×10^{-6} s^{-1}. Ao final dos ensaios foram analisadas as variações de ductilidade, redução de área e deformação final em relação às curvas ao ar, no potencial de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

A figura 5.66 apresenta as curvas tensão vs deformação do aço API X46 em solução NS4, realizadas ao ar, no potencial de corrosão e no potencial de 300 mV

abaixo do potencial de corrosão. Para os ensaios em solução foram utilizadas as duas taxas de deformação de 9 x 10 $^{-6}$ e 9 x 10^{-7} s^{-1}.

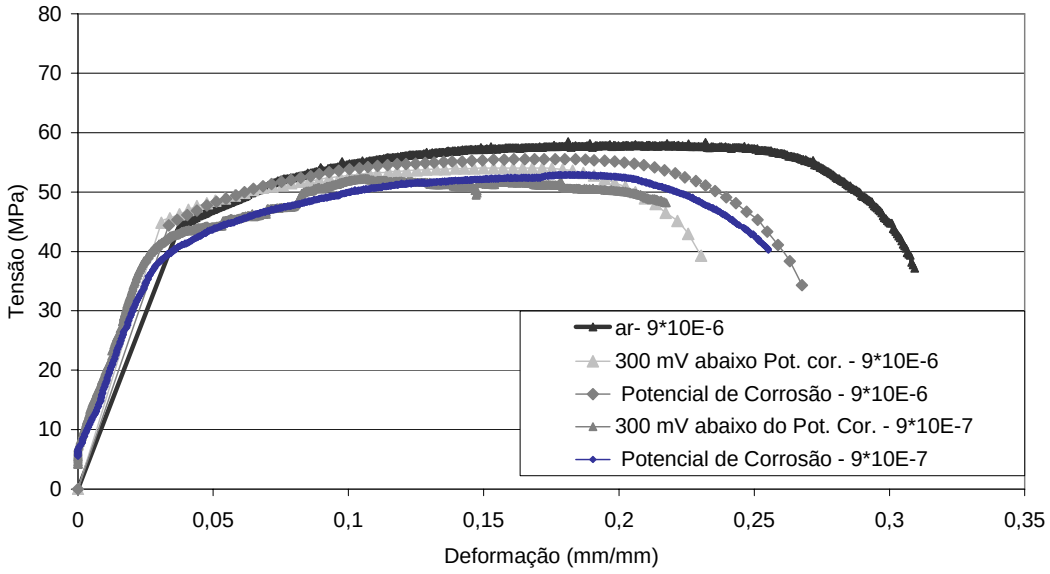


Figura 5.66: Ensaio de tração BTD do aço API X46, em solução NS4 desaerada, realizados nos potenciais de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, com taxas de deformação de $10^{-7}s^{-1}$ e 10^{-6} s^{-1}.

O aço API X46 apresentou uma perda de ductilidade maior nos ensaios onde o tempo de duração foi maior e taxa de deformação menor, ou seja, na taxa de deformação de 10^{-7} s^{-1}. Neste caso, fica evidente que dois fatores contribuem para que o aço apresente um comportamento de fratura frágil e perda de ductilidade, são eles a imposição de uma taxa de deformação mais lenta (10^{-7} s^{-1}), causando maior tempo de exposição e deformação mais lenta do aço ao meio agressivo, e a imposição de potenciais mais catódicos. Nestes ensaios o aço sofreu maiores efeitos de fragilização pelo hidrogênio, causando uma fratura frágil com deformação menor do que nos ensaios com taxa de deformação de 9 x10^{-6} s^{-1}.

A tabela 5.23 apresenta os resultados relativos a deformação final e redução de área obtidos nas condições de ensaio indicadas na figura 5.66.

Tabela 5.23: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD realizados no aço API X46 em solução NS4 desaerada, com taxas de deformação de 9 x 10^{-6} e 9 x 10^{-7} s^{-1}, e nos potenciais de corrosão e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

API X46				
Condição de ensaio: Solução NS4	**Deformação final (%)**		**Redução de área (%)**	
	$9*10^{-6}$ s^{-1}	**$9*10^{-7}$ s^{-1}**	**$9*10^{-6}$ s^{-1}**	**$9*10^{-7}$ s^{-1}**
Ar	29,88	---	48,5	---
Potencial de corrosão	26,6	25,72	41	36
300 mV abaixo do potencial de corrosão	22,7	21,76	20	15

As figuras 5.67 e 5.68 apresentam as micrografias feitas em MEV das superfícies de fratura e vista lateral dos corpos-de-prova do aço API X46 ensaiado em extrato aquoso desaerado no potencial de corrosão com taxa de deformação de 9x10^{-7} s^{-1}.

Figura 5.67: MEV - Vista lateral do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado em extrato aquoso desaerado de solo com pH próximo do neutro (Potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x10^{-7} s^{-1}) com aumento de 20x.

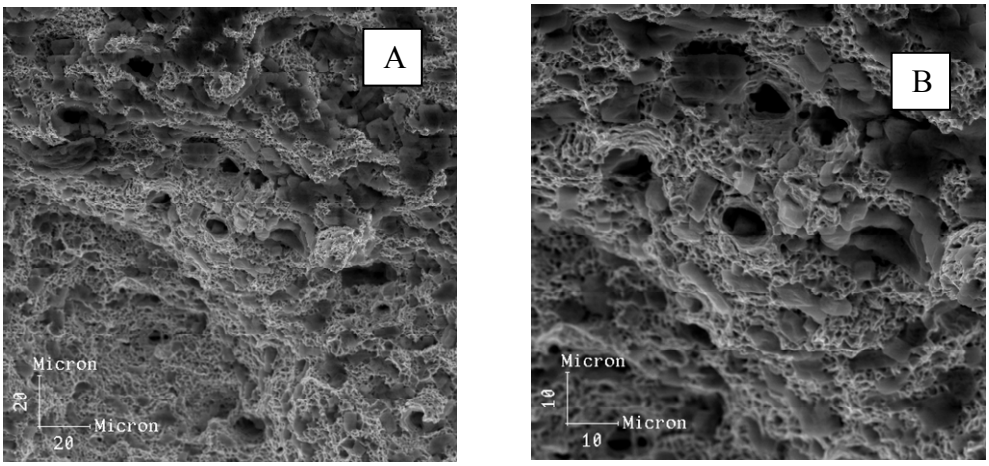


Figura 5.68: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado em extrato aquoso desaerado de solo com pH próximo do neutro (Potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x.

O aço API X46 apresentou um comportamento dúctil quando ensaiado no potencial de corrosão com taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}, porém houve uma pequena redução na estricção e deformação final quando comparado com o ensaio no potencial de corrosão com taxa de deformação de 9 x 10^{-6} s^{-1}(tabela 5.23). Na figura 5.67 é possível observar a incidência de pequenas trincas secundárias inclinadas ao eixo de carregamento. Não foi observado trincamento interno nos corpos-de-prova. Na figura 5.68 o aspecto de dimples confirma o mecanismo de fratura dúctil que o material sofreu. Foi observado corrosão generalizada no material após o término do ensaio (figura 5.69).

Figura 5.69: Corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado no potencial de corrosão com taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}. Incidência de fratura dúctil e corrosão generalizada.

As figuras 5.70 e 5.71 apresentam as micrografias feitas em MEV das superfícies de fratura e vista lateral dos corpos-de-prova do aço API X46 ensaiado na

solução NS4 desaerada no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e com taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}.

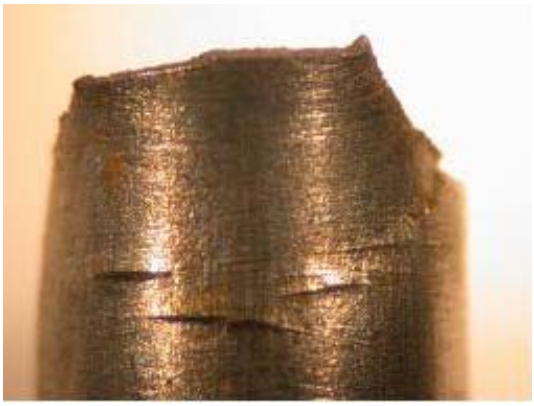


Figura 5.70: MEV - Vista lateral do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x10^{-7} s^{-1}) com aumento de 20x.

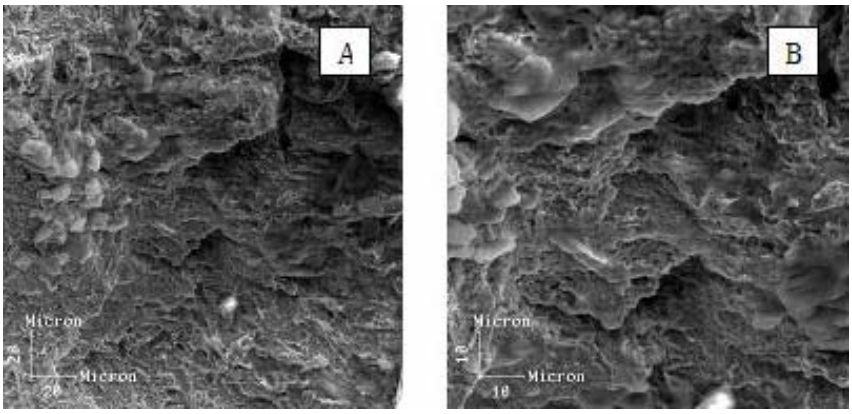


Figura 5.71: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado na solução NS4 (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x.

O aço API X46 apresentou fratura frágil quando ensaiado no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e com taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}, a figura 5.70 mostra a incidência de trincas secundárias transversais ao corpo-de-prova e uma fratura com muito pouca estricção (Tabela 5.23). Foi observado o mesmo

comportamento ocorrido no ensaio no potencial de corrosão, ou seja, o material apresentou maior perda de ductilidade quando ensaiado com taxa de deformação mais baixa, a tabela 5.23 mostra que o aço apresentou menor deformação e redução de área quando ensaiado nesta taxa de deformação menor. A figura 5.71 mostra que o corpo-de-prova apresentou uma superfície de fratura com aspecto de clivagem, confirmando o mecanismo de fratura frágil que o material sofreu neste ensaio. O corpo-de-prova não apresentou produtos de corrosão em sua superfície e nem trincamento interno. Contudo, foram verificados depósitos possivelmente de carbonatos como pode ser verificado na figura 5.72.

Figura 5.72: Corpo-de-prova de aço API X46 ensaiado na solução NS4 com imposição do potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e taxa de deformação de 9 x 10^{-7} s^{-1}.

As curvas tensão vs deformação do aço API X46 em solução NS4 estão apresentadas na figura 5.66. Comparando as curvas com diferentes taxas de deformação e potencial imposto, pode-se observar que o metal apresentou maior perda de ductilidade quando potenciais mais catódicos foram impostos e quanto menor foi a taxa de deformação da máquina BTD.

As figuras 5.73 e 5.74 apresentam os parâmetros de ductilidade que foram obtidos a partir das curvas tensão vs deformação. Sendo deformação final e redução de área. Nestes ensaios o parâmetro de tempo de ruptura não pode ser analisado, isto ocorre porque quando se impõe uma taxa de deformação diferente, o tempo de fratura do ensaio BTD muda. Neste caso, quanto menor a taxa de deformação maior o tempo para a fratura, sendo inviável comparar este parâmetro entre ensaios BTD com taxas de deformação diferentes.

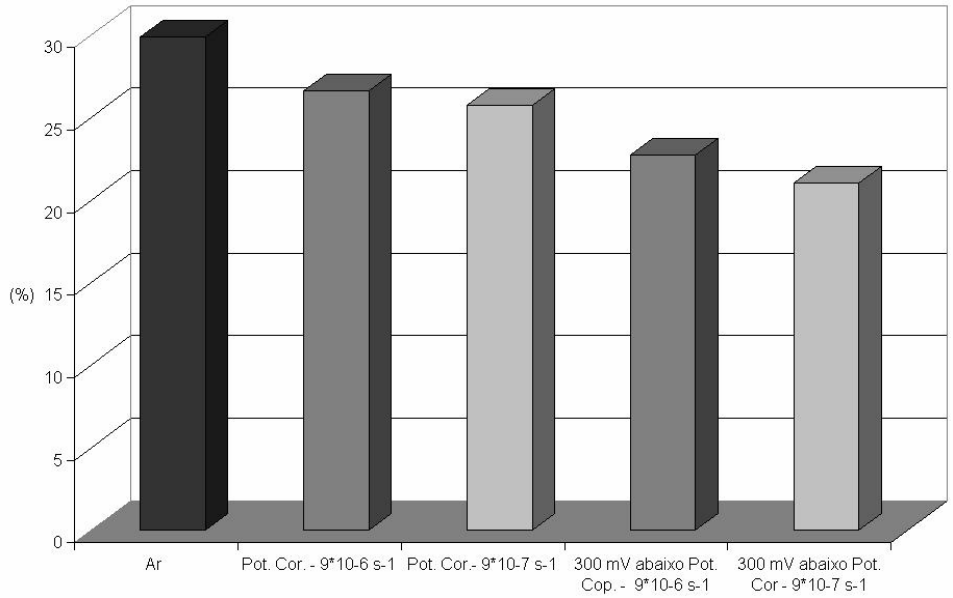


Figura 5.73: Deformação final do aço API X46 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar e na solução NS4 desaerada. Nas condições de potencial de corrosão e a 300 mV abaixo do potencial de corrosão, com imposição de taxas de deformação de 9 x 10^{-6} e 9 x 10^{-7} s^{-1}.

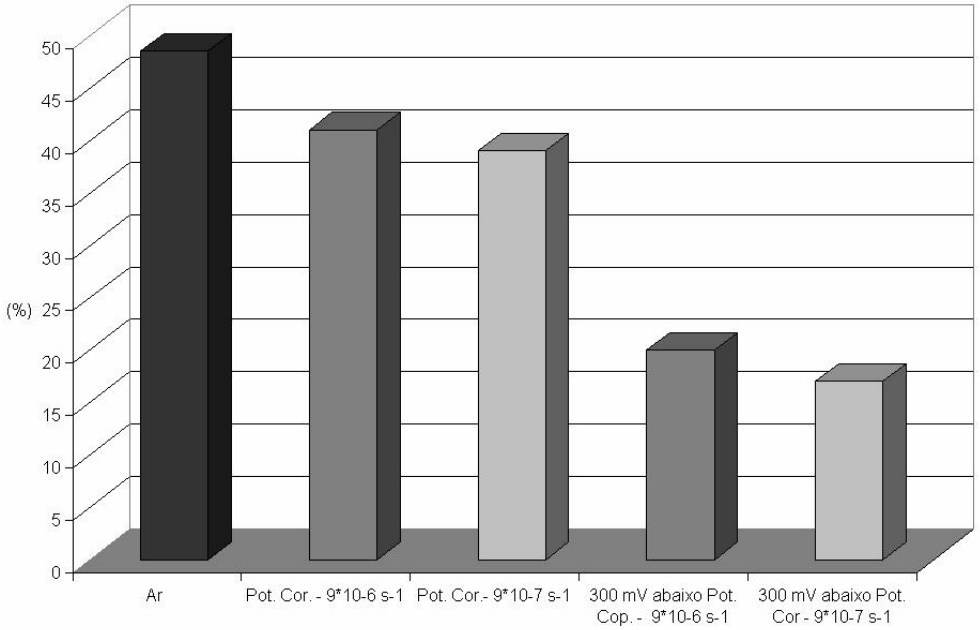


Figura 5.74: Redução de área do aço API X46 ensaiado em máquina de tração BTD ao ar e na solução NS4 desaerada. Nas condições de potencial de corrosão e a 300 mV abaixo do potencial de corrosão, com imposição de taxas de deformação de 9 x 10^{-6} e 9 x 10^{-7} s^{-1}.

Nos ensaios no potencial de corrosão, o aço sofreu ação conjunta de dissolução anódica e redução de hidrogênio. A dissolução anódica foi evidente nos ensaios no potencial de corrosão, onde o metal apresentou corrosão generalizada (figura 5.69), pequena incidência de trincas secundárias (figura 5.67) e superfície de fratura com aspecto de dimples (figura 5.68), apresentando um comportamento dúctil apesar de apresentar uma pequena perda de ductilidade em relação ao ensaio ao ar (tabela 5.23).

A dissolução anódica parece ser uma contribuição secundária no mecanismo de deterioração detectado. Pelos ensaios de tração BTD com imposição do potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, o aço apresentou perda de ductilidade e incidência de trincas secundárias mais severas, apesar da ausência de produtos de corrosão. A supressão da dissolução anódica ocorreu porque o potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão o aço se situou dentro do domínio de imunidade. Portanto, as trincas secundárias e perda de ductilidade são atribuídas aos efeitos somente de fragilização pelo hidrogênio. Este comportamento pode ser explicado pelas figuras 5.70 e 5.71, onde a incidência de trincas secundárias, perda de ductilidade e aspecto de clivagem são características de mecanismo de fratura frágil.

As comparações entre os ensaios com taxas de deformação de 9×10^{-6} e 9×10^{-7} s^{-1} mostraram que o metal apresenta maior perda de ductilidade quando é ensaiado com taxa de deformação menor. Neste caso, o aço é mantido mais tempo dentro da solução agressiva, ou seja, os fenômenos de dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio podem agir mais intensamente devido o maior tempo de exposição do aço na solução. Outro fator é que com a taxa de deformação menor a tração do corpo-de-prova é mais lenta o que propicia maior ingresso de hidrogênio atômico no metal.

5.2.6 – ENSAIOS DE TRAÇÃO SOB CARGA CONSTANTE

Os ensaios de tração com carga constante foram utilizados para avaliar o comportamento mecânico dos materiais sob tração elástica, em meio corrosivo e em condições de polarização para simular o sistema de proteção catódica.

De acordo com os resultados obtidos nos itens apresentados anteriormente, ficou evidente que sob tração dinâmica os aços API apresentaram-se suscetíveis aos mecanismos de CST e FH. Sendo verificado, nas condições dos ensaios, que o efeito da FH é muito mais agressivo ao aço que o mecanismo de CST. Foi observado também que o tempo de exposição do aço API ao meio corrosivo contribuiu para uma ação mais severa dos mecanismos de trincamento. Contudo, todos estes resultados foram obtidos com tração dinâmica, sendo o material tracionado até a sua ruptura.

Nestas condições de tração dinâmica é somente possível avaliar a suscetibilidade do aço a estes mecanismos de dano, não sendo possível avaliar as condições reais a que um duto está submetido. Isto ocorre porque um duto em trabalho não deve sofrer oscilações nas tensões impostas que sejam superiores ao limite de escoamento do aço. Sendo assim, foi observado a necessidade de se avaliar se o metal, sob tração estática abaixo do limite de escoamento e com imposição de potenciais catódicos, seria suscetível aos mecanismos de trincamento. Desta forma, é possível avaliar se um duto em condições de serviço e operando com sistema de proteção catódica poderá sofrer trincamento por CST e FH.

Os ensaios foram realizados com o aço API X60. Esta escolha foi definida com base nos resultados anteriores, onde foi comprovado que este aço apresentou maior suscetibilidade aos mecanismos de trincamento.

Os ensaios foram realizados ao ar e na solução NS4, nos potenciais de 100 mV acima do linha H/H^+ e 300 mV abaixo do potencial de corrosão, o que implica em um potencial abaixo da linha H/H^+. Nestas condições foi possível estudar separadamente os efeitos da CST e FH.

Para estes ensaios foi utilizada a mesma máquina de tração BTD dos ensaios anteriores. Contudo, o aço foi tracionado até 90% do limite de escoamento e mantido nestas condições por 168 horas (7 dias) na solução e com o potencial imposto, durante este tempo foi feito o registro da carga aplicada. Ao final deste tempo, foi retirada a solução NS4 pura e então todos os corpos-de-prova foram tracionados ao ar até a sua ruptura com taxa de deformação de $9x10^{-6}$ s^{-1}. A solução foi desaerada com a mistura de N_2 + 5% CO_2.

O valor da tensão imposta foi obtido com base na tabela 5.2. Nesta tabela são apresentados os resultados de ensaios de tração convencional e os valores preconizados pela norma API 5L (Norma API 5L, 2000). O valor da tensão imposta, 90% da tensão limite de escoamento, foi obtida com base nos resultados dos ensaios de tração convencional. Logo, a tensão imposta para todos os ensaios foi de 45,8 Kgf/mm^2.

Neste caso, também foram ensaiados três corpos-de-prova por condição e calculada a média dos resultados, de modo a fornecer os valores de ductilidade, tempo de ruptura, alongamento e redução de área.

A figura 5.75 apresenta as curvas tensão constante imposta vs tempo do aço API X60 em solução NS4, ao ar e nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+ e 300 mV abaixo do potencial de corrosão. A figura 5.76 apresenta as curvas tensão vs deformação ao ar dos corpos-de-prova ensaiados com carga constante e apresentados na figura 5.75.

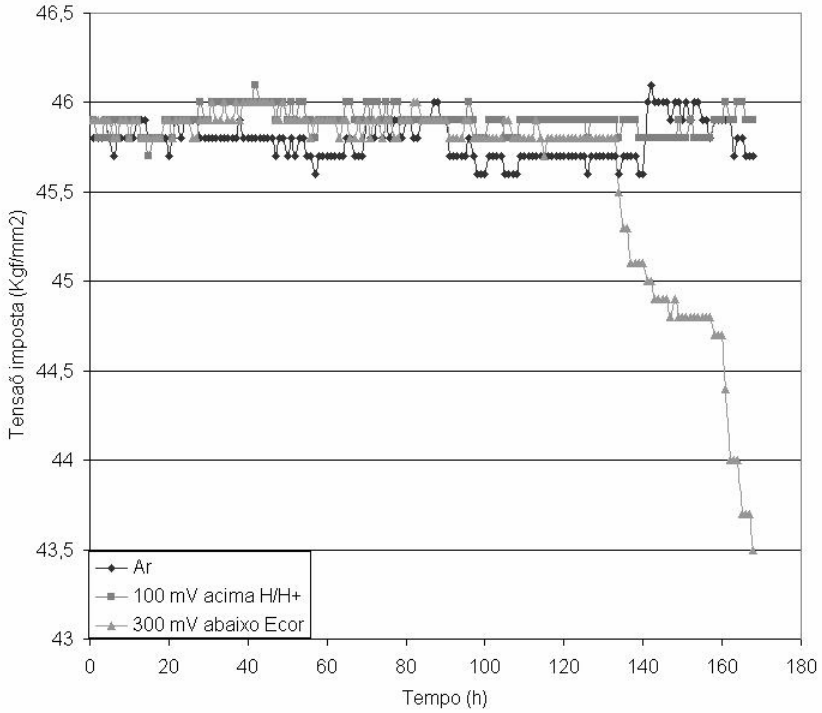


Figura 5.75: Curva tensão constante imposta vs tempo do ensaio de carga constante para o aço API X60 em solução NS4, realizado ao ar e nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+ e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

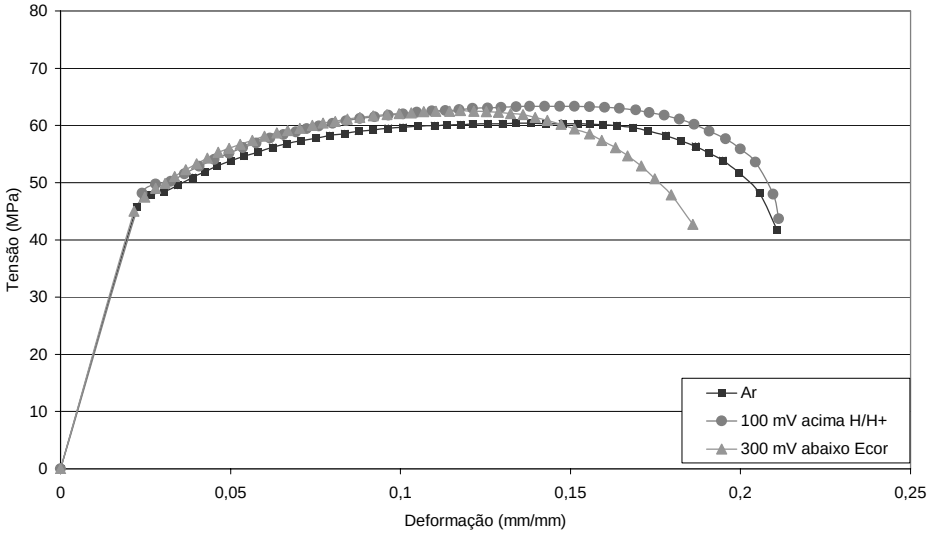


Figura 5.76: Ensaio de tração BTD do aço API X60 após ensaio de carga constante em solução NS4, realizado ao ar e nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+ e de 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

O aço API X60 apresentou relaxação da tensão aplicada somente nos ensaios realizados no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, como mostrado na figura 5.75. Na condição de 100 mV acima da linha H/H^+ não foi observado relaxação da carga aplicada, sendo que a curva tensão vs tempo se sobrepôs à mesma curva obtida ao ar. Neste caso, nota-se que o aço API X60 apresentou suscetibilidade somente ao mecanismo de FH, não apresentando suscetibilidade à CST nas condições do ensaio. Foi oserado que as tensões impostas apresentaram pequenas flutuações ao longo dos ensaios. Neste caso, a flutuação das tensões impostas ocorre devido a pequena variação na temperatura ambiente que varia da rigidez da máquina.

A figura 5.76 mostra que o aço API X60 apresentou perda de plasticidade somente nos corpos-de-prova que foram ensaiados com a imposição de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. A deformação dos corpos-de-prova ensaiados no potencial de 100 mV acima da linha H/H^+ foi praticamente igual ao ensaio ao ar (Tabela 5.25). Nestas condições, pode-se inferir que nos ensaios a 300 mV abaixo de E_{cor}, provavelmente o aço API X60 absorveu hidrogênio que ficou retido nas inclusões, causando trincamento interno e perda de ductilidade. A tabela 5.24 apresenta os resultados, do aço API X60, relativos à deformação final, redução de área e tempo de ruptura, obtidos a partir das curvas apresentadas na figura 5.76.

Tabela 5.24: Média dos resultados obtidos em ensaios de tração BTD ao ar para o aço API X60 dos corpos-de-prova pré-ensaiados em carga constante, na solução NS4 desaerada, nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+, 300 mV abaixo do potencial de corrosão e ao ar.

API X60			
Condição do pré-ensaio com carga constante na sol. NS4 pura	**Deformação final (%)**	**Redução de área (%)**	**Tempo de ruptura (h)**
Ensaio ar	21,40	54	7,15
100 mV acima da linha H/H^+	21,38	54	7,14
300 mV abaixo do potencial de corrosão	18,50	49	6,95

As figuras 5.77 a 5.79 apresentam as micrografias feitas em MEV da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X60 ensaiado na solução NS4 no potencial de 100 mV acima da linha H/H^+ e carga constante.

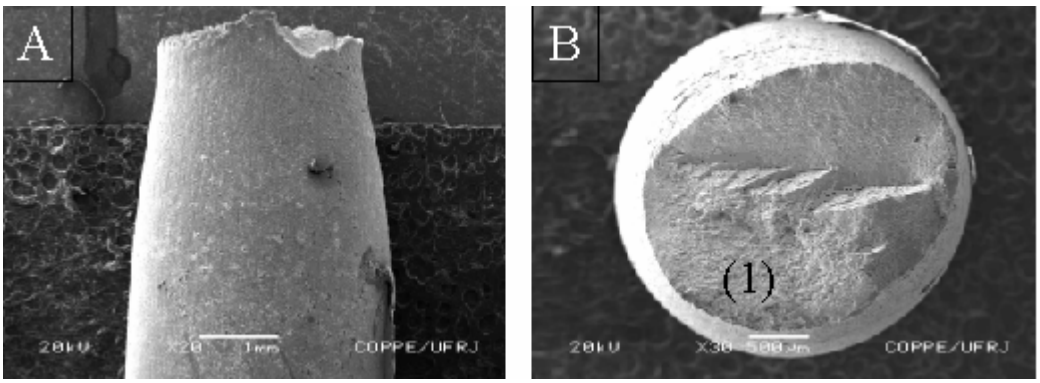


Figura 5.77: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 pura desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

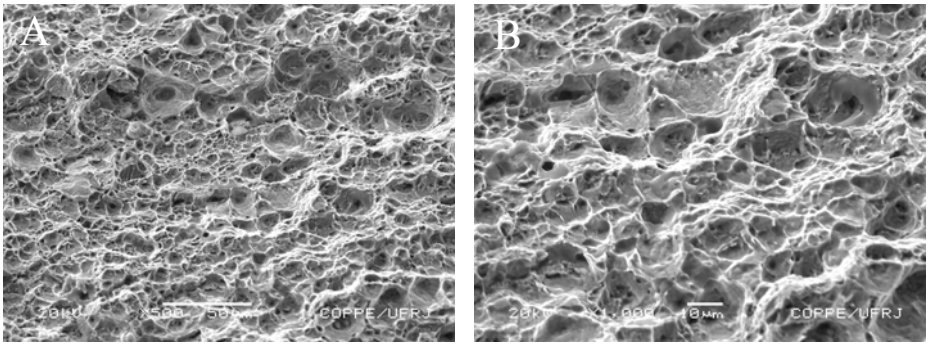


Figura 5.78: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+) com aumento de 500x e (b) com aumento de 1000x na região 1.

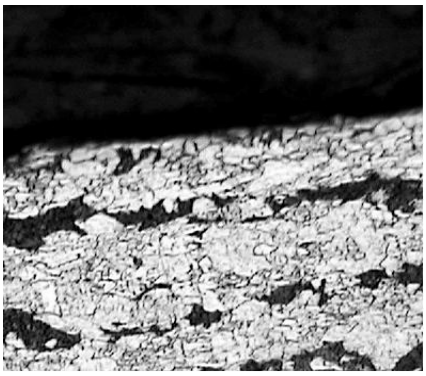


Figura 5.79: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 pré ensaiado na solução NS4 (Potencial de 100 mV acima da linha H/H^+), com aumento de 120x e com ataque de nital 2%. Sem ocorrência de trincamento.

Os corpos-de-prova apresentaram corrosão generalizada após o término dos ensaios com carga constante. O micro-mecanismo de fratura dúctil foi confirmado, ou seja, sem incidência de trincamento secundário transversal ao eixo de carregamento (Figura 5.77A e 7.79), estricção com redução de área igual ao ensaio ao ar (Tabela 5.25), e superfície de fratura apresentando somente dimples (Figura 5.78).

As figuras 5.80 a 5.83 apresentam as micrografias feitas em MEV e MO da superfície de fratura e vista lateral do corpo-de-prova do aço API X60 ensaiado na solução NS4 no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e carga constante.

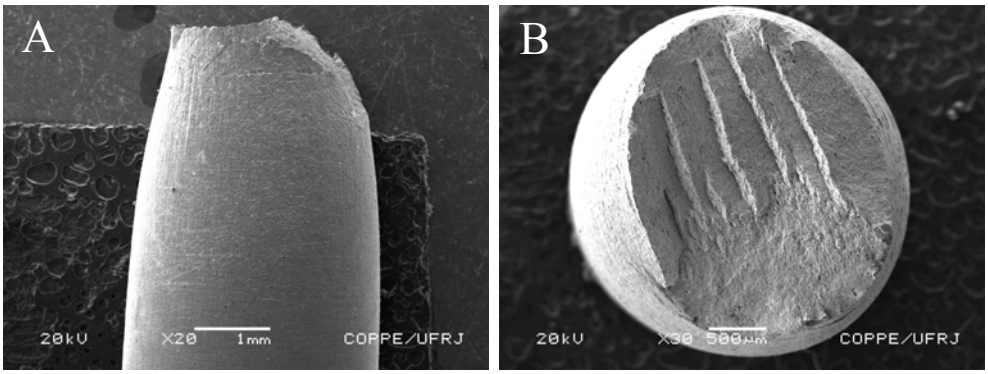


Figura 5.80: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão). (A) Vista lateral com aumento de 20x e (B) Superfície de fratura com aumento de 30 x.

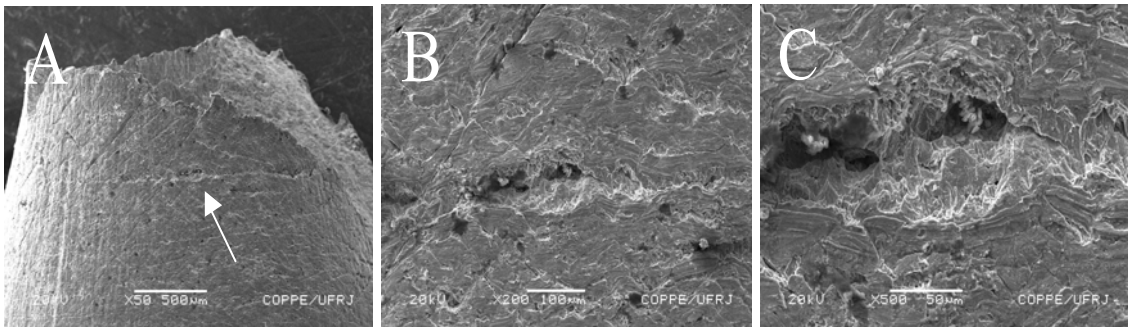


Figura 5.81: MEV – Corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão). Vista lateral com foco na trinca e aumento de (A) 50x, (B) 200x e (C) 500x.

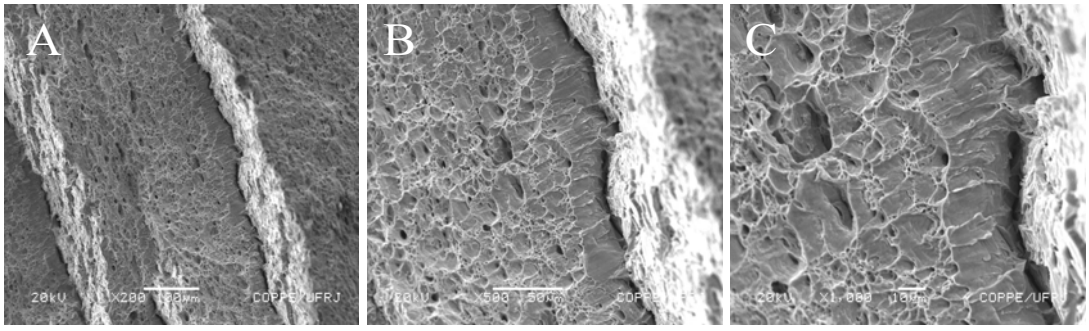


Figura 5.82: MEV - (a) Superfície de fratura do corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 desaerada (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão) com aumento de (A) 200x, (B) 500x e (C) 1000x e foco na trinca.

Figura 5.83: MO – Seção logitudinal do corpo-de-prova de aço API X60 pré-ensaiado na solução NS4 (Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão), com aumento de 120x e com ataque de nital 2%.

O aço API X60 apresentou um micro-mecanismo de fratura dúctil. Embora o corpo-de-prova tenha apresentado estricção como mostrado na figura 5.80, esta foi menor que a estricção medida no ensaio ao ar (Tabela 5.25). A figura 5.81 mostra a ocorrência de uma pequena trinca secundária transversal ao eixo de carregamento. Na figura 5.82A é observada uma superfície de fratura com grande quantidade de dimples. Contudo, na figura 5.82B e 5.82C foram observadas pequenas trincas internas e areas de clivagem próximas às micro trincas. Não foram identificados produtos de corrosão nestes corpos-de-prova. A figura 5.83 mostra que a trinca secundária apresentou morfologia transgranular. Este trincamento externo ocorreu provavelmente devido o efeito da imposição do potencial catódico, causando fragilização pelo hidrogênio.

As figuras 5.84 a 5.87 mostram os parâmetros de ductilidade obtidos a partir das curvas tensão vs deformação apresentadas na figura 5.76 (tempo de ruptura, deformação final e redução de área), São apresentados os resultados dos aços API X60 na solução NS4 nos potenciais de 100 mV acima da linha H/H^+ e 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

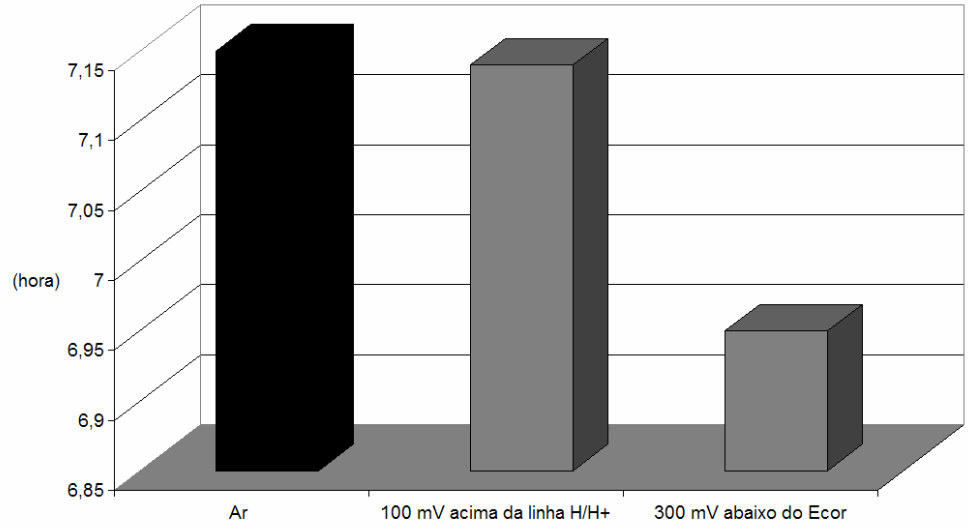


Figura 5.84: Tempo de ruptura do aço API X60 pré-ensaiado em carga constante ao ar, em solução NS4 desaerada nos potencias de 100 acima da linha H/H^+ e de 300 abaixo do potencial de corrosão.

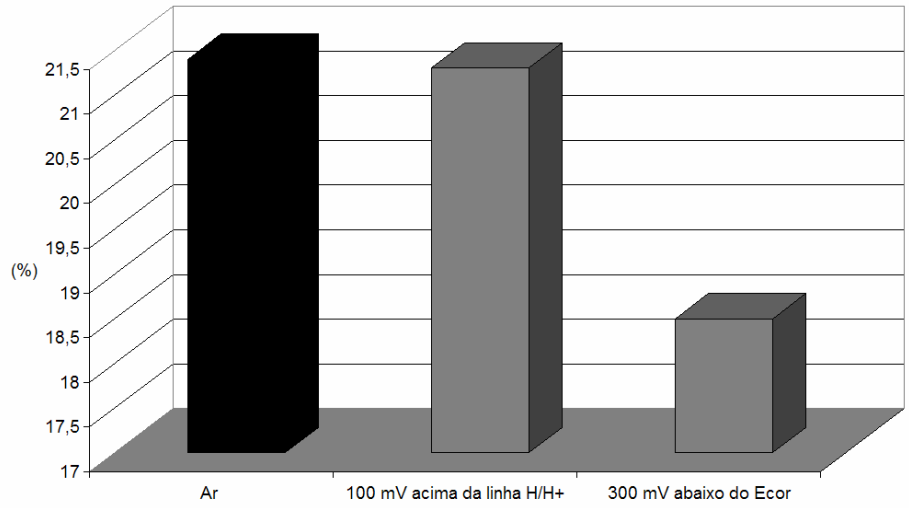


Figura 5.85: Deformação final do aço API X60 pré-ensaiado em carga constante ao ar, em solução NS4 desaerada nos potencias de 100 acima da linha H/H^+ e de 300 abaixo do potencial de corrosão.

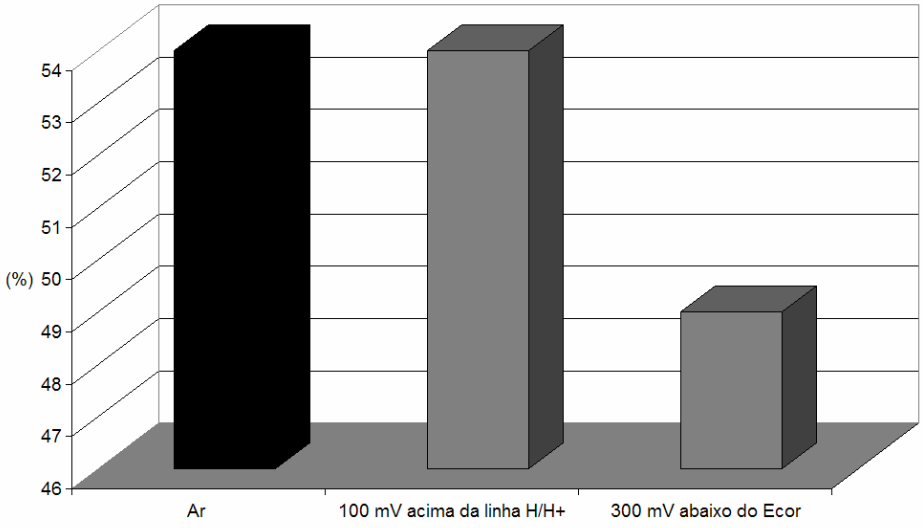


Figura 5.86: Redução de área do aço API X60 pré ensaiado em carga constante ao ar, em solução NS4 desaerada nos potencias de 100 acima da linha H/H^+ e de 300 abaixo do potencial de corrosão.

Foi verificado que o aço apresentou perda de ductilidade somente nos ensaios realizados no potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão (tabela 5.25). Neste caso, esta perda de ductilidade e incidência de trincamento pode ser atribuída aos efeitos de fragilização pelo hidrogênio, provocado pelo potencial catódico imposto. Nestas

condições, o hidrogênio atômico adsorvido permeou no metal, ficando retido nas inclusões e causando a incidência de trincas que afetaram a resistência mecânica do aço. A tabela 5.26 apresenta a sobre-tensão gerada entre o potencial aplicado e a linha de equilíbrio H/H^+. Portanto, pode-se concluir que se o aço API X60, nas condições dos ensaios, será suscetível aos efeitos de FH quando estiver com 406 mV de sobre-tensão entre o potencial catódico imposto e a linha de equilíbrio H/H^+.

Tabela 5.26: Calculo da sobre-tensão entre o potencial imposto e o potencial de equilíbrio H/H^+ para os ensaios no aço API X60 na solução NS4 desaerada.

Aço API	Solução	pH	Pot. Imposto	Pot. Equil. H/H+ mV (ECS)	ΔE_H Eaplicado – EH/H+
API X60	NS4 pura desaerada	6,4	100 mV acima da linha H/H^+: -509 mV (ECS)	-619	110
			300 mV abaixo do potencial de corrosão: 1025- mV (ECS)		-406

Estes resultados também estão em concordância com resultados da literatura (GABETA e*t. al.*, 2001), que relatam que o aço API pode sofrer trincamento por CST/FH quando está em condições normais de trabalho, ou seja, o trincamento ocorre devido à tensão flutuante do fluxo do fluido e o hidrogênio presente na ponta da trinca, sem necessidade de deformação plástica do metal.

Com relação a dutos enterrados, é importante ressaltar que estes trabalham dentro do regime elástico do aço, sendo que o potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão é condição que pode ser encontrada em potenciais impostos pelo SPC. Sendo assim, locais de falha no revestimento poderiam ser suscetíveis a este mecanismo de trincamento se o potencial catódico *off* imposto estiver com uma sobre-tensão de 406 mV em relação a linha H/H^+ (tabela 5.26).

Nos ensaios com potencial anódico não ocorreu perda de ductilidade. Este comportamento provavelmente ocorreu porque neste potencial o aço se situou acima da linha de equilíbrio H/H^+. Nestas condições, o aço só sofreu efeitos de dissolução anódica, não sofrendo efeitos de redução de hidrogênio na sua superfície. Sendo assim, o aço API X60, nas condições dos ensaios, não apresentou suscetibilidade ao mecanismo de CST quando tracionando dentro do regime elástico, uma vez que este não apresentou perda de ductilidade e nem trincamento secundário nos ensaios de tração BTD.

Estes resultados confirmam que o mecanismo de CST ocorre quando o metal é tracionado plásticamente e está situado dentro do regime de corrosão segundo Pourbaix. Vários autores (SOUZA, 2002, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004 E ASM METALS HANDBOOK, 2003) relatam que a incidência de CST em dutos ocorre preferencialmente nos locais de instabilidade de solos, o que causa deformação plástica no duto. Sendo assim, estes resultados confirmam a necessidade de se monitorar locais de instabilidade de solos e os potencias *off* impostos pelo SPC nestes locais. Os critérios de proteção catódica estão descritos no capítulo 6.

Muitos autores relatam a ocorrência de falhas em dutos ocasionadas pelo mecanismo de CST em pH próximo do neutro (PARKINS e*t. al.*, 1994, SOUZA, 2002, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, BENMOUSSA, 2006, ELBOUJDAINI, 2000, WANG, 2003, YAN, 2006, ZHENG, 1996, etc). Contudo, é importante destacar que se o duto estiver protegido catodicamente esta falha pode ter ocorrido pelo mecanismo de FH e não por CST. Com o sistema de proteção catódica operando, a superfície do metal se torna alcalinizada devido a redução do hidrogênio na sua superfície. Este hidrogênio se difunde e fica retido nas inclusões. Quando o duto sofre uma deformação plástica ele já está fragilizado pelo hidrogênio e se rompe. O duto só sofrerá efeito de CST se o potencial estiver acima da linha de imunidade (POURBAIX, 1963). O item 5.2.7 apresenta os ensaios para comprovar o efeito da alcalinização da superfície devido a imposição de potenciais catódicos.

Com base nos resultados descritos acima fica evidente que os mecanismos de CST e FH ocorrem de forma distinta e apresentam agressividade diferentes sobre o aço API. Desta forma, estes devem ser estudados e monitorados separadamente. O operador do duto deve detectar ao longo do duto os locais suscetíveis à CST e os locais suscetíveis à FH. O monitoramento correto das ameaças de falha no duto é essencial para garantia da integridade do mesmo. As descrições detalhadas dos mecanismos de CST e FH em dutos, bem como a metodologia proposta para gerenciamento da integridade, estão apresentadas no capítulo 6.

Com base nestes diversos ensaios de tração BTD e tração constante podemos inferir que:

- O aço API X60 apresentou suscetibilidade ao mecanismo de FH quando mantido numa tensão abaixo da limite de escoamento do aço e sob polarização catódica. A preocupação com este resultado decorre das condições usuais de trabalho de um duto enterrado, ou seja, uma linha dutoviária em trabalho geralmente é submetida à tensões abaixo do limite de escoamento e sob imposição de potenciais pelo SPC, que podem impor potenciais catódicos *off* que tenham uma sobre-tensão maior que 416 mV em relação a linha H/H^+. Nestas condições, pode-se inferir que se ocorrer falhas no revestimento o duto pode estar suscetível aos efeitos de FH.
- O metal não foi suscetível ao mecanismo de CST nas condições de tensões inferiores ao limite de escoamento. O corpo-de-prova apresentou somente corrosão generalizada, sendo mantida as propriedades mecânicas. Este fato confirma a maior agressividade do mecanismo de FH ao aço API.
- Nos resultados dos itens anteriores ficou comprovado a suscetibilidade do metal aos mecanismos de FH e CST quando tracionados com carga dinâmica. Sendo assim, o monitoramento da estabilidade de solo continua sendo necessário para garantir a integridade do duto contra estes mecanismos de trincamento.

5.2.7 – ENSAIOS DE ALCALINIZAÇÃO POR IMPOSIÇÃO DE POTENCIAIS CATÓDICOS

Este ensaio teve por objetivo confirmar o efeito de alcalinização da solução junto à superfície metálica sob condições de proteção catódica.

Conforme mostra o diagrama E vs pH da figura 5.7, o domínio de imunidade do ferro, que é utilizado na proteção catódica, se situa abaixo da linha (a) de estabilidade da água, a 25° C e 1 atm. Como é conhecido, a água e seu constituinte H^+ podem ser reduzidos com o desprendimento de hidrogênio abaixo da linha (a), conforme as reações.

$$H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$$

Ou

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

Em meios contendo oxigênio a reação catódica indicada a seguir é muitas vezes predominante e também alcalinizante,

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

Assim, em condições de proteção catódica, a solução na interface metal/meio sofre uma alcalinização, e esta será tão mais intensa quanto maior for a diferença de potencial catódico aplicado em relação ao potencial de hidrogênio, para o mesmo pH.

A confirmação de alcalinização na interface metal/meio pode ser feita de maneira simples. Com a adição de uma solução aquosa-alccólica a 1% de fenolfetaleína à solução NaCl 0,5M. Verifica-se que, conforme a reação de redução da água ou H^+ ou O_2 vai se processando, acentua-se o meio básico, isto é, formação de íons OH^- (ou diminuição de íons H^+), que é identificado pela fenolfetaleína, dando a característica de coloração rosa-avermelhado.

O ensaio para confirmar a alcalinização da solução consistiu numa montagem de três eletrodos, utilizando uma chapa de aço carbono para proteção catódica, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado. Os eletrodos foram posicionados numa placa de Petri contendo 160 ml da solução 0,5M NaCl (pH= 6,0), conforme mostra a figura 5.87A. Inicialmente fez-se a leitura do potencial de corrosão ou potencial a circuito aberto, -685 mV (ECS). Em seguida, com o auxílio de um potenciostato, aplicou-se um potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão (-986 mV ECS) que corresponde às condições de proteção catódica. Neste momento foi adicionada a solução de fenolfetaleína e verificou-se a coloração rosa-avermelhada, confirmando a alcalinização do meio (Figura 5.88 A e B).

É oportuno ressaltar que em condições de proteção catódica com redução de H^+, a reação tem uma etapa intermediária de formação de hidrogênio atômico adsorvido. Este hidrogênio pode difundir na estrutura e conduzir ao processo de fragilização pelo hidrogênio.

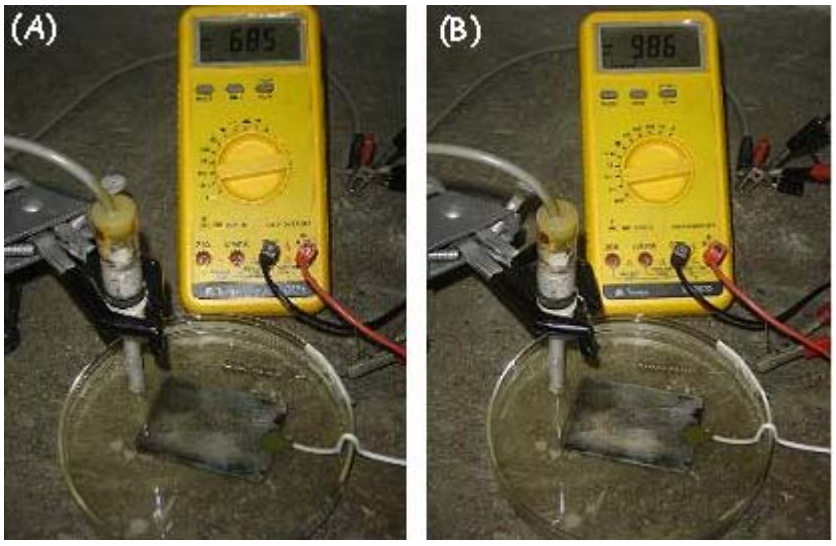


Figura 5.87: Célula eletroquímica contendo a chapa de aço sem coloração rosa. (A) Potencial de corrosão e (B) 300 mV abaixo do potencial de corrosão.

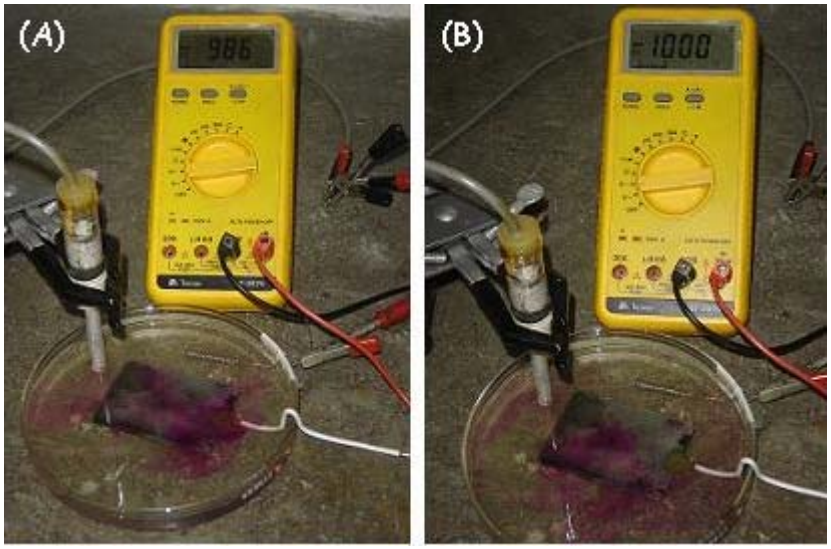


Figura 5.88: Célula eletroquímica contendo a chapa de aço com coloração rosa e solução fonolfetaleína. (A) Potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão e (B) 1000 mV abaixo do potencial de corrosão.

CAPÍTULO 6 – PLANO DE GERENCIAMENTO DE INTEGRIDADE CONTRA CORROSÃO EM DUTOS

Este capítulo tem como meta apresentar uma metodologia de gerenciamento de integridade contra corrosão em dutos, garantindo um plano de manutenção otimizado, eficiente e preditivo. O objetivo principal desta metodologia é desenvolver uma forma integrada de análise de dados de inspeção e manutenção. Sendo assim, será possível prever e detectar possíveis locais suscetíveis a cada mecanismo de corrosão ao longo do duto.

Como definido no capítulo 4, o risco de falha de um equipamento é o produto da probabilidade de falha com a conseqüência que esta falha irá gerar (API 581, 2000). Na abordagem aqui apresentada não é considerado o aspecto da conseqüência de falha. Desta forma, não se trata de uma metodologia que permita avaliar o risco, mas apenas alguns fatores específicos que afetam a componente de probabilidade de ocorrência de falha. De forma mais clara, esta metodologia trabalha somente com os fatores relacionados com os processos de corrosão que afetam a probabilidade de ocorrência.

A metodologia tem como objetivo integrar informações de sistemas de proteção contra corrosão e dados de inspeção e manutenção, definindo locais mais suscetíveis à ocorrência de alguns mecanismos de corrosão. Estes locais serão indicados para as equipes de inspeção e manutenção para priorização de reparo.

A corrosão em dutos pode se processar a partir de diferentes mecanismos, sendo que cada um destes apresenta características e parâmetros específicos. Neste caso, cada mecanismo de corrosão deve ser avaliado individualmente, considerando todas as características que influenciam em sua ocorrência. Este ponto é de extrema importância, uma vez que se verifica na literatura, que diversos autores (LEWANDOWSKI, 2002, DEY, 2001, DEY, 2004) que trabalham com gerenciamento de integridade de dutos, cálculos de probabilidade de falha e análise de vida remanescente, consideram todos os processos corrosivos oriundos de um único mecanismo, ou seja, corrosão uniforme. Alguns autores (MINXU *et al.* 2003) até descrevem outros mecanismos de corrosão,

como por exemplo corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio, porém eles avaliam estes mecanismos somente pela forma da área corroída. Desta forma, estes autores também desconsideram parâmetros específicos que influenciam na ocorrência de cada mecanismo.

O código ASME B31.G (ASME B31.G, 1991) avalia a integridade estrutural e vida remanescente do duto com base na forma da área corroída. Apesar do código descrever somente alguns mecanismos de corrosão, na análise final desconsidera os fatores que levaram à ocorrência deste processo corrosivo, dirigindo a análise unicamente para uma curva de resistência, que considera somente o tamanho, profundidade e formato da área corroída. A análise fica restrita a identificar os defeitos mais críticos, desconsiderando as causas que conduziram à sua ocorrência, assim como outros tipos de defeitos como o trincamento.

Uma forma mais acurada de se avaliar a vida remanescente e integridade de um duto seria desenvolver curvas de resistência específicas para cada mecanismo de corrosão. Ou seja, além das curvas para análises de defeitos volumétricos (Figura 2.5), deve-se ter curvas baseado em mecânica da fratura para análises de defeitos do tipo trincamento. Desta forma, a análise e priorização dos pontos corroídos a serem reparados ficará mais detalhada e confiável, uma vez que esta, agora considera a forma da área corroída e as características específicas do mecanismo que levou a sua ocorrência.

Uma vez que cada mecanismo de corrosão apresenta taxa de corrosão diferente, não podem ser avaliados todos da mesma forma, ou seja, somente pela área corroída. Como por exemplo, consideremos duas áreas corroídas de um duto, onde uma ocorreu por corrosão uniforme externa e outra ocorreu por corrosão sob tensão. Mesmo que as duas áreas apresentem a mesma profundidade, elas devem ser avaliadas e priorizadas em função de seu mecanismo de ocorrência. Dependendo de vários fatores, um mecanismo pode evoluir mais rapidamente que o outro. Neste caso, se a análise das duas falhas for conduzida pelo mecanismo que a gerou, o operador poderá priorizar o

defeito ocasionado pelo mecanismo mais agressivo. Os mecanismos de corrosão serão explanados ao longo da metodologia proposta neste capítulo.

O primeiro passo nesta metodologia é definir, de forma concisa e detalhada, todos os mecanismos de corrosão possíveis de ocorrer em dutos, descrevendo todos os fatores específicos de cada um. Este passo é essencial para se criar um critério básico para definir a melhor estratégia de ação corretiva na falha, garantindo a confiabilidade estrutural do sistema. Com isto, será possível desenvolver análises direcionadas e específicas para cada mecanismo, uma vez que cada um deles se desenvolve de maneira diferente. A figura 6.2 é proposta uma árvore de falhas relacionando todos os mecanismos de falhas possíveis de ocorrer em dutos. Os significados das simbologias utilizadas nesta árvore de falha estão descritos na figura 6.1 (LAFRAIA, 2001).

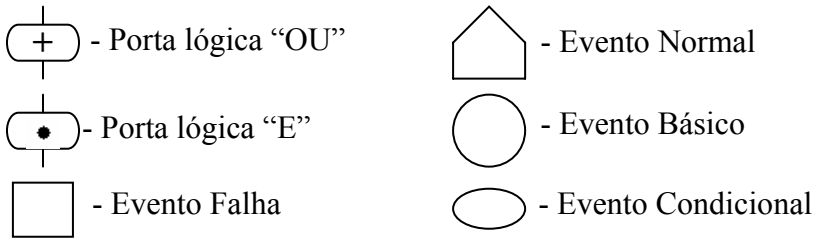


Figura 6.1: Simbologia da árvore de falha (LAFRAIA, 2001).

Esta árvore de falhas descreve as ameaças de falhas que um duto pode sofrer a partir de diferentes mecanismos de corrosão, mas não as classifica de acordo com sua periculosidade e probabilidade de ocorrência. Assim sendo, as avaliações deste trabalho ficarão restritas às análises qualitativas, uma vez que foi verificada na bibliografia uma lacuna com relação ao conhecimento de todos os mecanismos de corrosão que podem agir em dutos. Os resultados deste trabalho servirão de base para explicar cada um destes mecanismos de degradação. Sendo assim, um suporte inicial para futuras avaliações quantitativas.

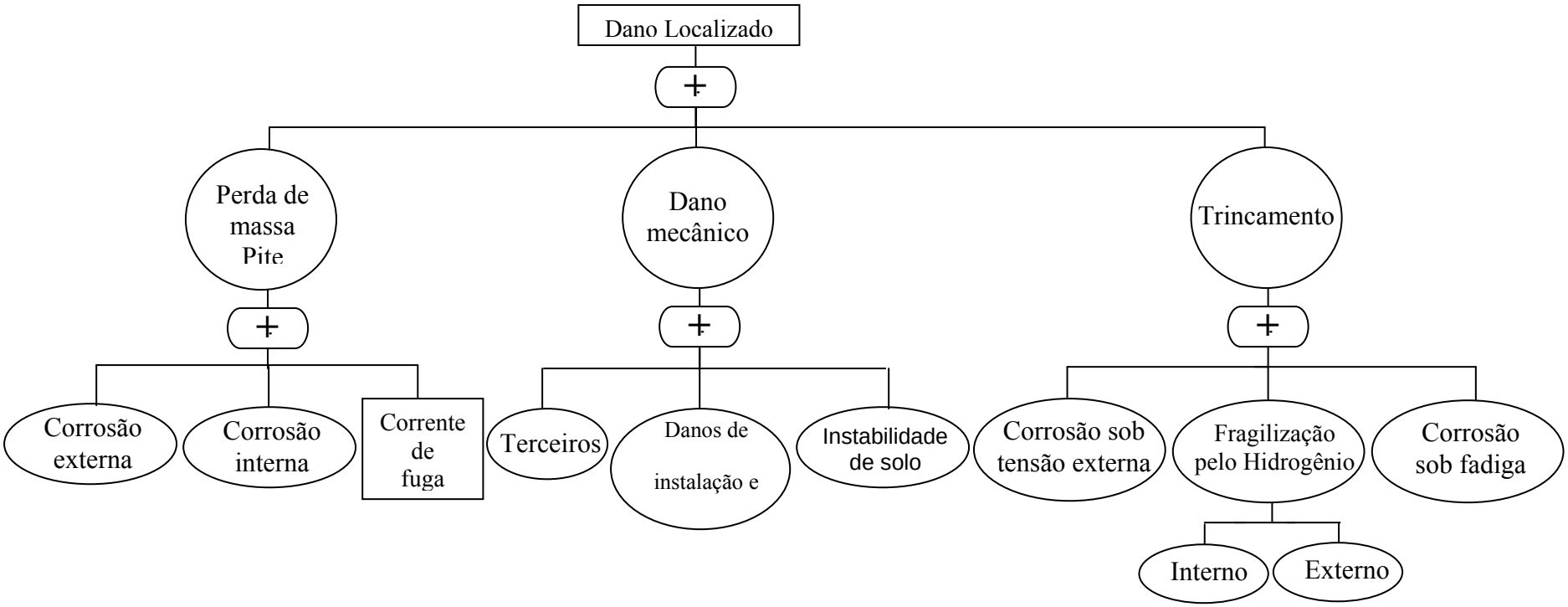


Figura 6.2: Arvore de falhas geral proposta par4a análise de processos de danos em dutos.

Primeiramente, é importante considerar que um dano localizado, considerado um evento falha, pode ser originado a partir de diferentes modos de falha, tal como corrosão generalizada, corrosão por pites, dano puramente mecânico e trincamento. Todos estes modos de falha são classificados como evento básico da falha, que é dano localizado. Sendo assim, cada um dos eventos básicos (modo de falha) poderá se processar a partir de diferentes mecanismos de corrosão. Contudo, esta distinção do modo de falha já é um importante papel na avaliação de cada mecanismo.

Cada ameaça de falha por corrosão contida na árvore de falha se processa a partir de um mecanismo específico, ou seja, cada qual tem parâmetros e características especificas para a sua ocorrência. A seguir serão discutidos cada um destes mecanismos e os fatores que estão associados à sua ocorrência. Estas descrições permitirão que a metodologia proposta neste trabalho possa ser aplicada com eficiência e segurança, bem como para o desenvolvimento de trabalhos na área estatística.

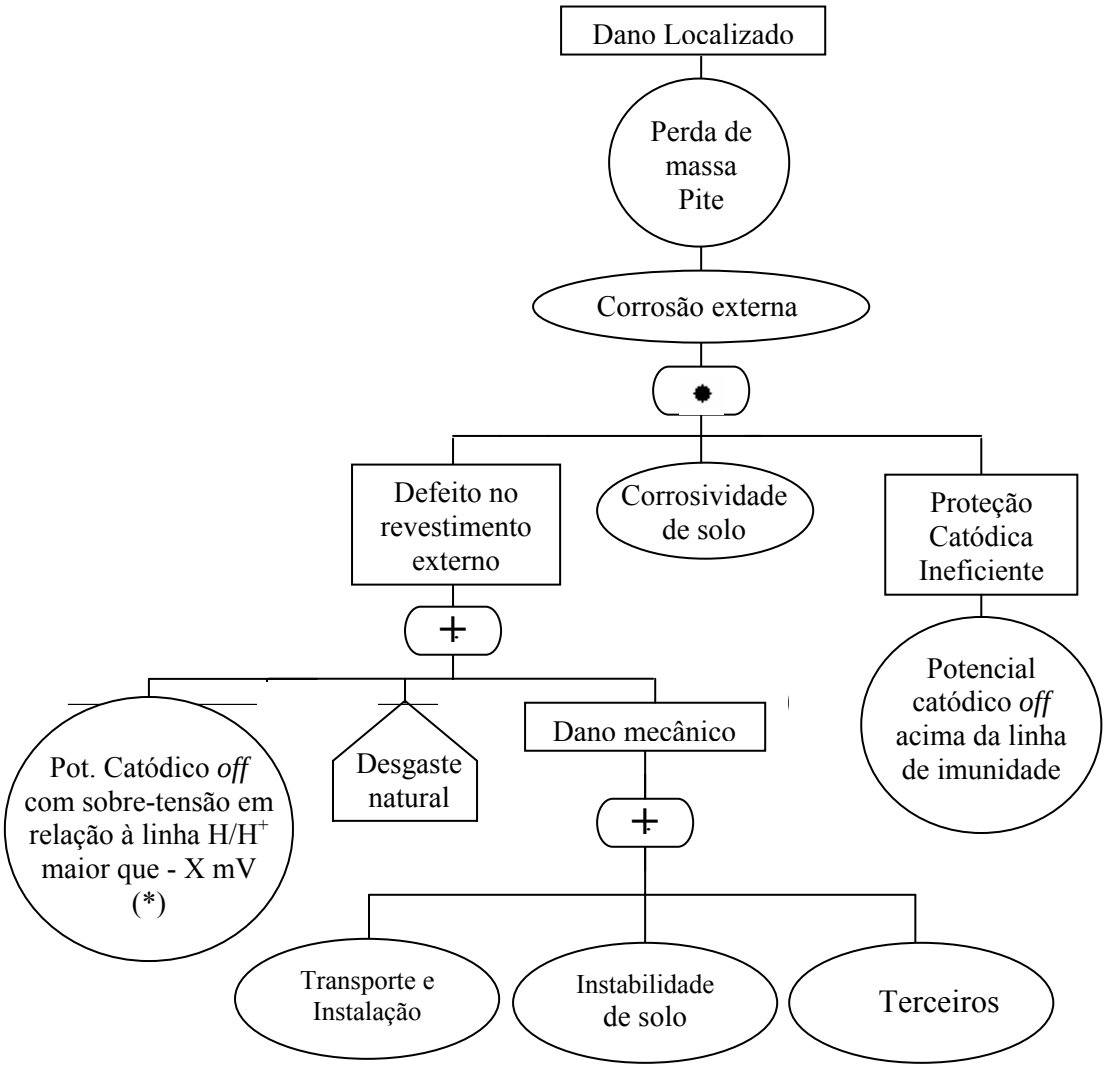
Vários autores (LEWANDOWSKI, 2002, DEY *et. al.*, 2001, DEY *et. al.*, 2004) descrevem modelos estatísticos para previsão de probabilidades de falha por corrosão em dutos. Contudo, foi verificado que estes autores avaliam os mecanismos de corrosão de forma muito simplificada, ou seja, consideram em sua árvore de falha somente a incidência de corrosão interna e externa. A influência da corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio são abordadas de forma secundária, sendo às vezes nem mesmo considerada.

A utilização de uma avaliação estatística baseada em modelos pouco aprofundados e incompletos pode gerar resultados pouco representativos, pois as probabilidades de falhas por corrosão são estimadas sem considerar o mecanismo de corrosão que gerou estas falhas.

Os modos de falha que estão relacionados com corrosão são perda de massa/pite e trincamento, como descrito na figura 6.2. Sendo assim, os mecanismos de corrosão prováveis de ocorre em dutos são:

6.1 - CORROSÃO EXTERNA

O mecanismo de corrosão externa é um dos responsáveis pela ocorrência do modo de falha pite ou corrosão generalizada. Este ocorre devido o contato do solo com a estrutura metálica sem sistema de proteção contra corrosão. Devido o solo ser um eletrólito corrosivo ocorrerá espontaneamente a reação de dissolução do metal quando os dois estiverem em contato. A figura 6.3 apresentada a árvore de falha proposta para o mecanismo de corrosão externa em dutos.



(*) Este Potencial deve ser determinado pelas características do solo e revestimento.

Figura 6.3: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão externa em dutos.

Como descrito no capítulo 3, as técnicas empregadas em dutos para prevenção contra a corrosão são revestimento e sistema de proteção catódica. A incidência de corrosão ocorre quando estes dois sistemas de proteção apresentam falhas em seu funcionamento, sendo agravada em função da agressividade do solo. Assim, pela análise da figura 6.3, a incidência de corrosão externa em dutos será um evento condicional porque é função da ocorrência simultânea destes três eventos. Sendo eles:

1. Defeito no revestimento externo: Considerado um evento falha porque está associado às descontinuidades do revestimento. A falha no revestimento é a primeira etapa para ocorrência de corrosão, ou seja, no local da falha ocorrerá o contato entre o solo e a superfície do metal. Contudo, o processo de corrosão só terá inicio se o sistema de proteção catódica não estiver funcionando corretamente. As causas de falhas no sistema de proteção catódica e revestimento são discutidas nos itens 6.7 e 6.8, respectivamente.

2. Proteção catódica ineficiente: Segundo Pourbaix (POURBAIX, 1963) um metal não deve sofrer corrosão se estiver dentro do regime de imunidade pelo digrama E vs pH. Sendo assim, este evento também é considerado um evento falha, uma vez que um duto poderá sofrer corrosão caso tenha um SPC deficiente. O sistema de proteção catódica será considerado ineficiente caso o potencial catódico *off* esteja acima da linha de imunidade, segundo o diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H_2O a 25°C, proposto por Pourbaix (POURBAIX, 1963). A norma ISO 15589-1 (ISO 15589-1, 2003) apresenta os critérios necessários para um sistema de proteção catódica em dutos. No presente trabalho são propostos conceitos e critérios complementares para que um sistema de proteção catódica possa operar com maior confiabilidade e eficiência (item 6.7).

3. Corrosividade do solo: Este é considerado um evento condicional, ou seja, devido às falhas nos sistemas de proteção, a velocidade do processo de corrosão será função das condições locais do solo e de sua agressividade. Sendo assim, o nível de corrosividade do solo deve ser considerado como um fator importante na suscetibilidade de corrosão externa em dutos.

Para entender a atuação do solo na corrosão do metal é necessário considerar a designação feita por Serra (SERRA, 2006), que menciona que a agressividade do solo pode ser dividida em agressividade relativa e agressividade específica. A primeira está relacionada a fatores externos como formação de pilhas de longo alcance, pilhas galvânicas e correntes de fuga, enquanto que a segunda está relacionada com as propriedades físico-químicas e bacteriológicas dos solos. Devido à falha no revestimento e uma proteção catódica ineficiente, ocorrerá uma corrosão mais acelerada nos locais onde o solo for considerado mais agressivo, ou seja, nos locais onde sua agressividade específica for maior.

Neste trabalho foram empregadas duas técnicas para estudar e determinar a corrosividade de solos. As técnicas utilizadas foram índices parciais que relacionam vários parâmetros físico químicos e bacteriológico dos solos (TRABANELLI, 1972 e MAGALHÃES, 2002) e curvas de polarização. Os resultados destes ensaios estão descritos nos itens 5.2.2 e 5.2.3.1, respectivamente. Sendo assim, pelas análises de todos os solos estudados, ficaram constatados os seguintes pontos:

- De acordo com as avaliações dos índices de Steinrath e Steinrath modificado apresentadas no Item 5.2.2 (Tabela 5.5), observou-se que os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos dos solos são importantes para a determinação de sua agressividade específica. Verificou-se, por exemplo, que os solos 1 e 5 são mais agressivos que os solos 2, 3 e 4. Neste caso, considerando um duto com um sistema de proteção catódica deficiente, será necessário priorizar a inspeção do revestimento nos locais onde o solo foi classificado como mais agressivo.

- Pelas análises das curvas de polarização apresentadas no Item 5.2.3.1, ficou evidenciado que os solos apresentaram diferentes densidades de corrente anódica (tabela 5.10). Neste caso, os solos com densidades de correntes maiores podem causar um processo mais acelerado de perda de massa. Como as curvas de polarização foram obtidas em extrato aquoso, o efeito da resistividade estava praticamente desprezado, todos os extratos apresentaram resistividade que variou em torno de 350 ohm.cm. Nestas condições, as variações nas densidades

de corrente verificadas nas curvas de polarização (Tabela 5.10) podem ser atribuídas às características físico-químicas dos solos. Em outras palavras, de acordo com Serra (SERRA, 2006) estas variações estão relacionadas à agressividade específica dos solos. Foi observado também que os solos que apresentaram maior densidade de corrente anódica (tabelas 5.5 e 5.10), também apresentaram índices mais agressivos de Steinrath e Steinrath modificado.

A importância em se avaliar a corrosividade do solo também pode ser comprovada nos ensaios de polarização, permeação pelo hidrogênio e tração BTD (itens 5.2.4 e 5.2.5.4, respectivamente) realizados em solução sintética NS4 e NS4 + tiosulfato. Neste caso, em todos os ensaios a solução NS4 + tiosulfato foi mais agressiva. Este comportamento pode ser explicado devido à adição de tiosulfato na solução NS4, a função do tiosulfato foi simular o efeito do H_2S produzido pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Na tabela 5.4 verifica-se que os solos 1 e 5 apresentaram grandes quantidades de BRS, sendo portanto mais agressivo que os solos 2, 3 e 4 que apresentaram concentrações insignificantes de BRS.

Outro ponto que evidência a necessidade de se estudar a corrosividade do solo para prevenção de corrosão em dutos são os resultados descritos no Item 5.2.2. De acordo com as tabelas 5.4 e 5.6, os solos 4 e 5 apresentam praticamente a mesma resistividade. Neste caso, se a agressividade destes solos fosse analisada somente pela resistividade, como é referenciado por vários autores (ROMANOFF, 1957, SERRA, 2006), os solos teriam a mesma classificação, ou seja, severa corrosividade. Contudo, se avaliarmos a corrosividade dos solos pelos índices de Steinrath e Steinrath modificado (tabelas 5.4 e 5.5), veremos que o solo 5 é mais agressivo que o solo 4, sendo esta maior agressividade devida às altas concentrações de cloreto, sulfeto e BRS presentes no solo 5. Este fato é comprovado pelas densidades de corrente anódicas obtidas para este solo em curvas de polarização (Item 5.2.3.1). O solo 5 que apresentou maior concentração de Cl^-, também obteve maior densidade corrente (tabela5.10), resultando em um solo mais agressivo quando comparado com o solo 4. Ferreira (FERREIRA, 2004) relata em seu trabalho que os solos que apresentaram maior quantidade de cloreto também apresentaram as maiores densidades de correntes anódicas nas curvas de polarização.

Estas características referentes à heterogeneidade dos solos são citadas na literatura (SERRA, 2006, ROBINSON, 1993, ROMANOFF, 1957, BUENO 2003, etc). Estes autores concluíram que os solos são extremamente heterogêneos em pequenas distâncias, parâmetros como resistividade, umidade, potencial redox e outros variam consideravelmente em poucos metros. Esta característica dos solos torna mais críticos os índices de desempenho dos sistemas primários de proteção contra corrosão, que são o revestimento externo e o sistema de proteção catódica por corrente impressa.

Com base nas observações sobre o mecanismo de dano corrosão externa, fica evidente que o revestimento externo é a principal técnica de proteção contra a corrosão. Se este apresentar boas condições de aderência e baixa densidade de defeitos, isolará o aço do solo. Caso ocorram falhas no revestimento, ocasionando o contato do metal com o solo, será necessário avaliar o perfil de proteção catódica, Deve-se considerar todo o tempo sem proteção eficiente, bem como o nível de corrosividade do solo ao longo do duto.

Através da análise integrada destes dados será possível prever locais mais suscetíveis à ocorrência de corrosão externa ao longo do duto, e com isto será possível adotar medidas corretivas para evitar que ocorra a corrosão. Estas medidas corretivas seriam a correção do sistema de proteção catódica e reabilitação do revestimento. Nos itens 6.7 a 6.9, são discutidos os critérios de otimização do SPC, falhas no revestimento e a descrição detalhada de como utilizar, de forma integrada, estes recursos de inspeção e proteção contra corrosão.

6.2 - CORROSÃO INTERNA

A corrosão interna também é um mecanismo que pode gerar o modo de falha corrosão generalizada ou corrosão por pite. Este mecanismo apresenta diferentes variáveis que dependem do tipo fluido transportado (gás, óleo e minérios). Neste caso, pode ocorrer corrosão uniforme, corrosão por pite ou corrosão/erosão. Este é também considerado um evento condicional porque depende da ocorrência de diferentes eventos. As figuras 6.4 e 6.5 apresentam as árvores de falhas propostas para os mecanismos de

corrosão interna em oleodutos/minerodutos/gasodutos de transporte de gás úmido e gasodutos de transporte de gás seco, respectivamente. Gases secos são aqueles que sofreram tratamentos para redução de umidade.

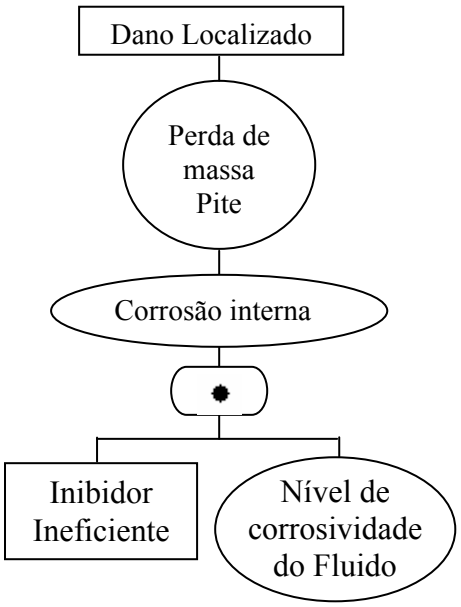


Figura 6.4: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão interna em oleodutos, minerodutos e gasodutos que transportem gás úmido.

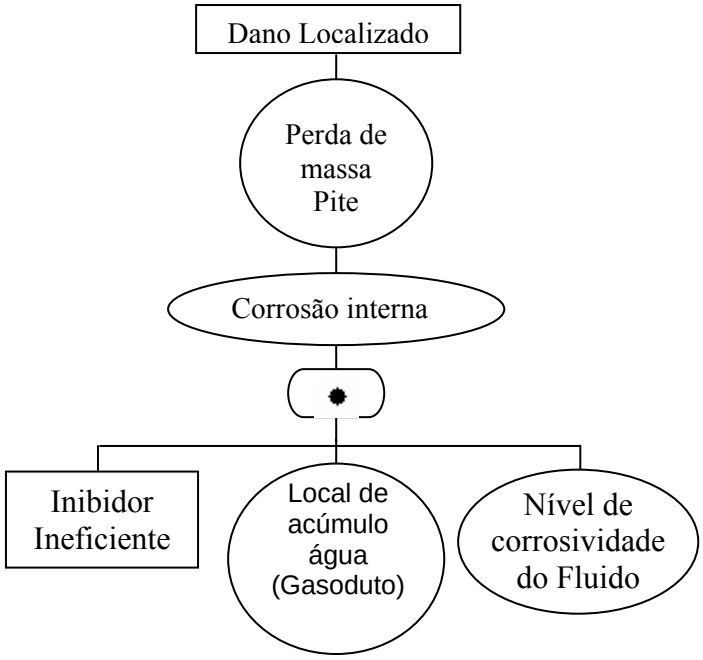


Figura 6.5: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão interna em gasodutos que transportem gás seco.

Como apresentada na figura 6.4, a incidência de corrosão interna em oleodutos, minerodutos e gasodutos de gás úmido estarão vinculadas à ocorrência simultânea de dois eventos. A ineficiência do inibidor é considerada como um evento falha porque o inibidor não está desempenhando corretamente sua função de proteção.

O nível de corrosividade do fluido transportado é classificado como um evento condicional porque está condicionado ao tipo de fluido transportado. O documento ASME B31-8S (ASME B31-8S, 2001) relata que é necessário avaliar particularmente os níveis de sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, oxigênio, cloreto e água livre para avaliar o nível de corrosividade do fluido transportado. Vários autores (PEZZI *et al*., 2004, CARTER e KENNY, 2002, CAMPBELL, 2002) relatam que as variáveis relacionadas com a agressividade do fluido, além das já citadas, são teores de CO_2, H_2S, enxofre, ácidos orgânicos, óxidos, presença de bactérias e pH. A norma (NACE RP0775, 1999) apresenta uma metodologia de avaliação do potencial de corrosividade do fluido transportado, o método utiliza cupons que permite medir a perda de massa por ano.

A corrosão interna poderá ocorrer em qualquer trecho do oleoduto/mineroduto/ gasoduto de gás úmido, uma vez que a umidade do fluido será praticamente a mesma em todo o duto. Thomas (THOMAS, 2002) relata que esta ocorre preferencialmente nas inclusões do metal. De fato, nos resultados apresentados no capítulo 5 ficou comprovado que as características metalúrgicas do aço influenciam na sua suscetibilidade aos mecanismos de corrosão.

A incidência de corrosão interna em gasodutos de transporte de gás seco ocorre de forma diferenciada do que em oleodutos/minerodutos/gasodutos de gás úmido (figura 6.5). A norma NACE, bem como vários autores (NACE RP0775, 1999, Thomas, 2002, MOGHISSI, PERRY e COOKINGHAM, 2003) relatam que a corrosão interna não ocorre em toda a extensão do gasoduto de transporte de gás seco, pois esta ocorrerá preferencialmente nos locais de acúmulo de água, ou seja, nos locais mais rebaixados do gasoduto. Nestes locais, o acúmulo de água poderá ocorrer se a inclinação do duto for maior que o ângulo crítico de condensação do gás. Mckay (MCKAY, 2003) relata que

um dos grandes desafios para avaliar a incidência de corrosão interna em gasodutos é determinar estas mudanças de inclinação ao longo do duto. Moghissi apresenta um método de calcular o ângulo crítico de condensação do gás.

Neste caso, o processo de dissolução em gasodutos de transporte de gás seco estará associado a três eventos simultaneamente. São considerados também os dois eventos relativos aos oleodutos/minerodutos (ineficiência do inibidor e nível de corrosividade do fluido transportado). Bem como o evento relativo aos locais de acúmulo de água ao longo do duto. Este será considerado um evento básico porque está relacionado a locais específicos do duto, ou seja, estes locais nunca serão alterados.

6.3 – CORRENTE DE INTERFERÊNCIA

O mecanismo de corrente de interferência ou corrente de fuga é considerado um evento falha de acordo com a figura 6.2. Esta pode ocorrer quando o sistema de proteção catódica não está sendo capaz de drenar todas estas fontes de correntes. As avaliações de seu monitoramento e incidência estão descritas na norma ISO 15 589-1 (ISO 15 589-1, 2003).

6.4 - CORROSÃO SOB TENSÃO EXTERNA (CST)

O mecanismo de corrosão sob tensão está relacionado com o modo de falha trincamento (figura 6.2). Este mecanismo também é considerado um evento condicional porque existem vários fatores que influenciam na sua incidência. A CST enquadra-se dentro da categoria *Environmentally Assisted Cracking* (ASM Metals Handbook, 2003), sua incidência ocorre na forma de trincamento do metal. Neste caso, o duto, sem proteção contra corrosão, deve estar exposto ao meio corrosivo e submetido a tensões residuais ou aplicadas. A figura 6.6 apresenta a árvore de falha proposta para o mecanismo de corrosão sob tensão externa em dutos.

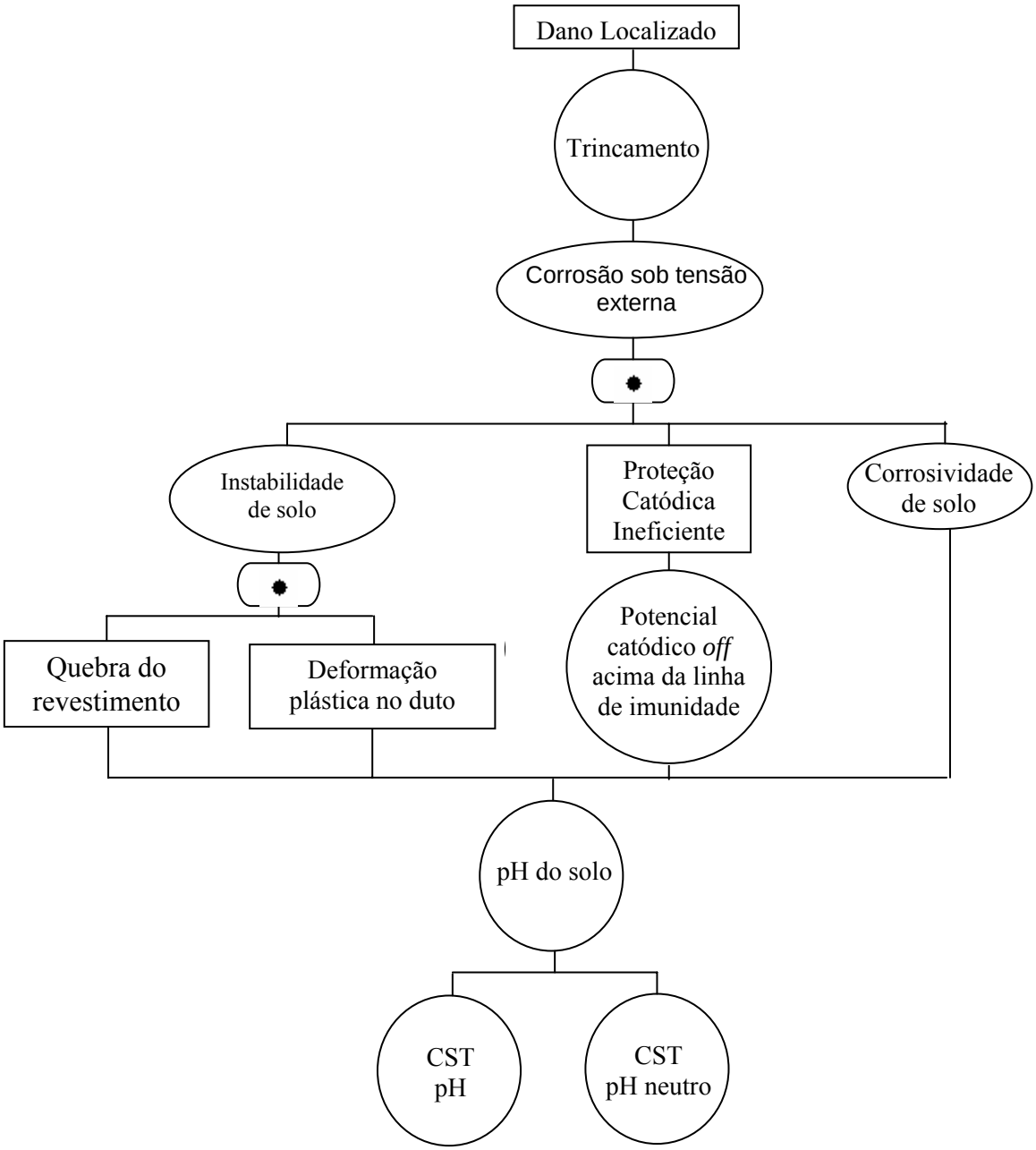


Figura 6.6: Árvore de falha para o mecanismo de corrosão sob tensão externa em dutos.

O processo de CST externa é função de três eventos simultâneos. O evento instabilidade de solo é considerado um evento condicional, ou seja, está condicionado aos locais, ao longo do duto, onde o solo apresenta instabilidade. Esta movimentação do solo pode causar a quebra do revestimento e uma deformação plástica no duto, sendo ambos considerados eventos falha. Com o rompimento do revestimento o solo entra em contato com o aço.

Após o contato do solo com o metal, o processo de corrosão se inicia pelo mesmo mecanismo descrito para a corrosão externa, ou seja, a corrosão só ocorrerá se o SPC estiver deficiente e será agravado pelo nível de corrosividade do solo. Neste caso, sem a proteção catódica atuando ocorrerá o processo de dissolução ativa do aço. Contudo, devido o duto estar submetido a tensões mecânicas causadas pela movimentação de solo. Este processo de dissolução pode se transformar em micro-trincas que coalescem e podem levar à fratura do duto.

Com o início do processo corrosivo, a CST externa poderá assumir dois mecanismos diferentes. Estes mecanismos estarão associados ao pH do solo, ou seja, o duto pode sofre CST em pH alcalino ou CST em pH próximo do neutro (PARKINS *et. al.*, 1994). Estes mecanismos estão descritos no capítulo 2.

Este mecanismo de degradação considera todos os eventos avaliados para a incidência de corrosão externa (falha no revestimento, proteção catódica ineficiente e corrosividade de solo), sendo que neste caso as tensões impostas no duto são o principal parâmetro que diferencia os dois mecanismos. De modo geral, os dutos sofrem três modos de tensões, sendo elas:

- Tensão de trabalho: Esta tensão é ocasionada pela pressão do fluido nas paredes do duto, é a maior componente de tensão exercida na parede do duto em solos estáveis. Os dutos são fabricados com um limite de escoamento de no mínimo 30% acima da tensão máxima especificada por norma, definindo um fator de segurança para a pressão interna que continuamente varia e flutua. Em linhas de gás a tensão de serviço é afetada pela velocidade com que o gás é injetado no sistema e velocidade de saída. Em linhas com líquidos ela é afetada pelo turbilhonamento e bombeamento do líquido (NATIONAL ENERGY BOARD, 1996). Portanto, quando se analisa a variação da pressão interna em dutos é importante considerar a pressão de operação máxima aplicada, intervalos de flutuação (máximo e mínimo) e velocidade de mudança da pressão.

- Tensões residuais: Estas tensões são criadas quando a superfície de um metal é laminada. Esta tensão também é criada na produção do duto, ou seja, nas regiões próximas a juntas soldadas. A tensão residual pode elevar as tensões em áreas localizadas, proporcionando o início da CST. Consequentemente, considera-se aliviar as tensões residuais quando o duto é fabricado. Estas ocorrem nas regiões de junta soldada, inclusões no metal e lacunas.

- Tensões externas mecânicas: A ocorrência de instabilidade de solo é o principal agente causador deste tipo de tensão no duto. Este problema ocorre quando o duto atravessa regiões de solo instável. Neste caso, devido a ocorrência de uma movimentação de solo excessiva, o duto irá se movimentar podendo causar uma deformação plástica no metal e a quebra do revestimento. Com isto, devido uma proteção catódica ineficiente e a esta tensão imposta, o processo corrosivo se inicia e se transforma em micro-trincas. Outras fontes também podem causar uma tensão mecânica no duto, como por exemplo, danos mecânicos. Contudo, a incidência deste tipo de dano é muito baixa em relação aos efeitos de instabilidade de solo. É importante monitorar a movimentação do solo em locais onde o duto se encontra em solo instável. A norma API PUBL 1156 (API PUBL 1156 1997-11-00, 1999) determina as ações a serem tomadas para o monitoramento de locais com instabilidade de solo.

Com base nestas tensões impostas no duto, vários pesquisadores (SOUZA, 2002, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004 E ASM METALS HANDBOOK, 2003) relatam que a ocorrência de CST em dutos está associada à uma deformação plástica no metal. Ou seja, o duto deve sofrer uma deformação plástica que cause a quebra do revestimento e o contato do solo com a superfície do metal. Contudo, outro pesquisador (GABETA, 2001) descreve que a tensão flutuante na ponta da trinca que foi ocasionada inicialmente pelo processo de dissolução anódica, juntamente com o efeito de fragilização pelo hidrogênio são capazes de causar a propagação de trincas no metal, mesmo dentro do regime elástico.

Os resultados apresentados no item 5.2.5.5 mostraram que, nas condições dos ensaios, o aço API X60 apresentou uma pequena perda de ductilidade quando ensaiado em condições anódicas (100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^+) e comparados com o ensaio ao ar (figura 5.59). Nestas condições, foi possível observar que o aço API X60 praticamente não apresentou suscetibilidade ao mecanismo de CST em extrato aquoso de solo quando tracionado dinamicamente. Contudo, é importante destacar que o aço apresentou corrosão generalizada.

Nestas condições, é possível inferir que se um duto sem proteção contra corrosão sofrer uma deformação plástica, o processo natural de corrosão pode causar a formação de pites. Como o duto está submetido a uma tensão provocada pela deformação plástica, este pite pode se transformar em micro-trincas que podem causar a fratura do duto. Comprovando as afirmações de vários autores (SOUZA, 2002, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, PIPELINE RISK MANAGEMENT MANUAL, 2004 E ASM METALS HANDBOOK, 2003) que associam a ocorrência de CST em dutos a uma deformação plástica no metal.

De acordo com os resultados apresentados no item 5.2.6, referente aos ensaios de carga constante. O aço API X60 não apresentou trincamento dentro do regime elástico, quando mantido por 7 dias, no potencial de 100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^+ e com carga constante aplicada de 90% da tensão limite de escoamento do aço. Isto é comprovado pela análise das figuras 5.75 e 5.76, onde verifica-se que na carga constante imposta, o aço não apresentou queda na tensão aplicada durante todo o ensaio. Os corpos-de-prova apresentaram somente corrosão generalizada após os ensaios. Neste caso, o aço não apresentou suscetibilidade à CST quando mantido em tração estática dentro do regime elástico. Portanto, fica evidenciado que a ocorrência de CST em dutos está associada preferencialmente aos locais de solos instáveis, que possam causar grande deformação plástica no duto.

Contudo, quando o aço API X60 foi ensaiado em condições de proteção catódica (300 mV abaixo do potencial de corrosão, figura 5.75 e 5.76), apresentou queda na tensão imposta, significando que ocorreu um trincamento no metal dentro do

regime elástico. Porém, o que causou o trincamento foi outro mecanismo de degradação, chamado de fragilização pelo hidrogênio. Este mecanismo será descrito no próximo item. Estes resultados comprovam as conclusões de Gabeta (GABETA, 2001), que relata que a tensão flutuante na ponta da trinca, juntamente com o efeito de fragilização pelo hidrogênio são capazes de causar trincamento no metal, mesmo dentro do regime elástico.

A CST em solos, como descrito no capítulo 2, ocorre em pH próximo do neutro e pH alcalino (PARKINS *et. al.*, 1994), os resultados descritos nos itens 5.2.5.1 a 5.2.5.4, confirmam o mecanismo de CST em pH neutro. Vários pesquisadores também comprovam o mecanismo de CST em pH alcalino (WANG e ATRENS, 2003 e HÃO, 2005).

Com base nesta análise pode-se afirmar que, caso ocorra uma tensão suficiente para causar uma deformação plástica no duto e a quebra do revestimento, o mecanismo de CST poderá ser evitado com um sistema de proteção catódica eficiente. Porém é importante que o sistema de proteção catódica esteja funcionando segundo os critérios descritos no item 6.6. Caso contrário, o duto pode estar suscetível à ocorrência de outro tipo de trincamento, chamado fragilização pelo hidrogênio.

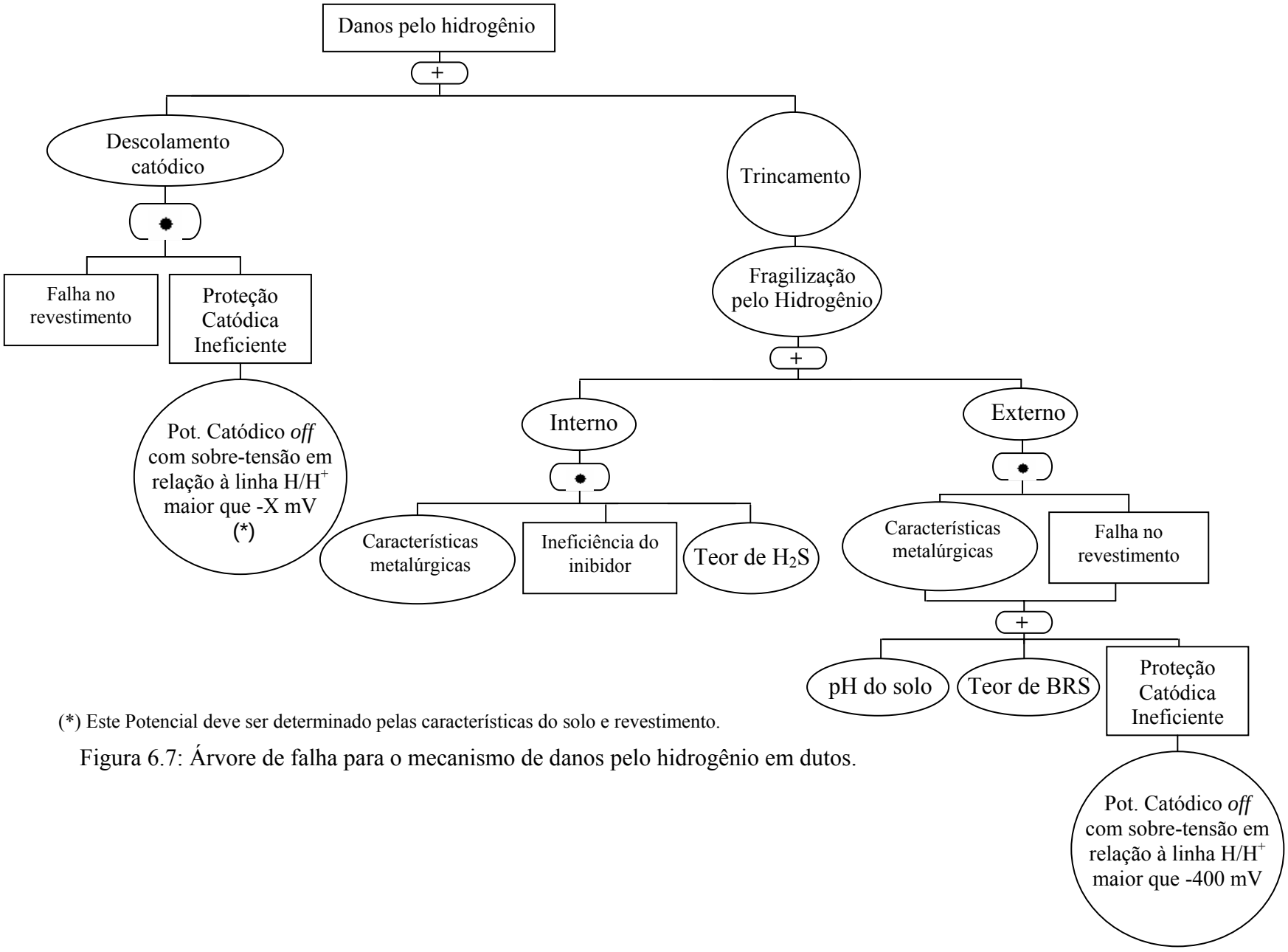
6.5 - DANOS PELO HIDROGÊNIO

As falhas relacionadas a danos pelo hidrogênio também podem ser enquadradas na categoria *Environmentally Assisted Cracking.* Contudo, é importante considerar que as falhas relacionadas por danos pelo hidrogênio não podem ser analisadas da mesma forma que se avalia as falhas por CST. Cada mecanismo ocorre de uma forma específica e diferente, ou seja, parâmetros importantes que são imprescindíveis para um mecanismo podem não ter nenhuma influência sobre o outro.

A figura 6.7 apresenta a árvore de falhas proposta para o modo de falha danos pelo hidrogênio em dutos. Este ameaça pode causar dois tipos de falhas. A primeira, o descolamento catódico do revestimento, é considerado um evento condicional e sua

ocorrência está associada à locais ao longo do duto com falhas no revestimento e imposição de potencias *off* excessivamente catódicos (FREITAS e NEWMAM, 2004). O outro modo de falha é o trincamento do metal. Este evento básico é gerado por outro evento condicional chamado fragilização pelo hidrogênio, que pode ser externo [PARKINS, 1994, CHEN, 2000 BUENO, 2004, ASM METALS HANDBOOK, 2003, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, GABETA, G., *et al.*,2001, etc) e interno (ASM METALS HANDBOOK, 2003). Esta ameaça de falha é considerado um evento condicional porque sua ocorrência está vinculada a diferentes eventos subseqüentes.

Os mecanismos de descolamento catódico e trincamento externo ocorrem devido à mesma causa, ou seja, um sistema de proteção catódica que esteja imprimindo potenciais *off* excessivamente catódicos no duto. Critérios para o sistema de proteção catódica operar de forma mais eficiente e otimizada são sugeridos no item 6.7. Segundo Pourbaix (POURBAIX, 1963), quando o aço está protegido da corrosão também está abaixo da linha de equilíbrio H/H^+, nestas condições a redução do hidrogênio se torna espontânea.



(*) Este Potencial deve ser determinado pelas características do solo e revestimento.

Figura 6.7: Árvore de falha para o mecanismo de danos pelo hidrogênio em dutos.

Quando o sistema de proteção catódica está atuando em um duto, o fluxo de corrente flui pelo solo, do banco de anodos em direção aos locais com falhas e porosidades no revestimento (CATHODIC CORROSION PROTECTION, 1989, PRACTICAL HANDBOOK OF CORROSION CONTROL IN SOIL, 2000). Neste caso, devido o potencial *off* aplicado, ocorrerá espontaneamente, nestes locais de falha, a redução do hidrogênio na superfície do metal, ocasionando a alcalinização do solo que está em contato com a superfície do metal. Esta alcalinização provocada pela imposição de um potencial catódico *off* abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ é demonstrada nos resultados apresentados no item 5.2.7. Este ensaio explica porque o pH do solo medido *"in situ"* na interface duto/solo apresenta geralmente um valor acima de 9,0. Com imposição de um potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão ocorreu a formação de uma coloração rosa (Figura 5.87 e 5.88) imediatamente após a adição da fenolfetaleína na solução, esta detectou o aumento da concentração de OH^- na solução.

Este aumento de OH^- é decorrente do consumo de H^+ que está sendo reduzido na superfície do metal. Este processo espontâneo de redução do íon H^+ é provocado pela diferença de potencial gerada entre o potencial catódico *off* imposto e o potencial de equilíbrio H/H^+. Vários autores (ASM METALS HANDBOOK, 2003) relatam que parte dos H^+ presentes na interface metal/solução se reduzem para gás hidrogênio (H_2) e parte para hidrogênio atômico adsorvido ($H_{0\text{-}ADS}$). Neste caso, é este hidrogênio atômico adsorvido, resultante da redução devido a reação termodinâmica, que causa os danos pelo hidrogênio no duto. É importante considerar que todo duto que está sob um sistema de proteção catódica, poderá sofrer efeitos de danos pelo hidrogênio dependendo do potencial catódico *off* imposto.

Embora os mecanismos de descolamento catódico e trincamento externo ocorram devido à imposição do sistema de proteção catódica. Cada mecanismo apresenta certas particularidades no seu desenvolvimento. Sendo assim, a análise de cada mecanismo deve ser feita separadamente.

O mecanismo de trincamento externo, causado pelo efeito de fragilização pelo hidrogênio (FH), não é considerado como ameaça de falha pelo código ASME B31.8S

(ASME B31.8S – 2001). O código considera como ameaça ao trincamento somente o efeito de CST. Contudo, é importante ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho mostram que o efeito do trincamento por fragilização pelo hidrogênio pode ser mais agressivo e danoso para o metal, se comparados com o efeito do trincamento causado por CST.

O mecanismo de fragilização pelo hidrogênio na superfície externa do duto é considerado um evento condicional (figura 6.7). Neste caso, sua incidência é inicialmente dependente da ocorrência de dois eventos. Primeiramente deve-se ocorrer a quebra do revestimento, que é considerado um evento falha. As causa de falhas no revestimento são discutidas no item 6.8. As características metalúrgicas seriam um evento condicional, uma vez que influenciam na suscetibilidade à FH.

Após a ocorrência da quebra do revestimento, o processo de redução do íon H^+ na superfície do metal poderá ser função de três eventos (figura 6.7). Dois eventos são condicionais ao tipo de solo onde o duto está enterrado, sendo o pH do solo e teor de Bactérias Redutoras de Sulfato. O terceiro evento é considerado um evento falha porque ocorre devido a falha na imposição dos potenciais catódicos *off,* ou seja, a imposição de potenciais *off* excessivamente catódicos Os resultados apresentados no capítulo 5 constataram que este é o principal evento que causa a redução do íon H^+ na superfície do metal. Mais adiante esta afirmação será melhor explicada.

Antes de ocorrer o processo de trincamento induzido pelo hidrogênio é necessário que ocorra a difusão deste hidrogênio atômico para o interior do metal. Vários autores (CRAIG, 2003, ASM METALS HANDBOOK, 2003) relatam que o mecanismo ocorrerá devido o hidrogênio atômico adsorvido (H_{0-ADS}) na superfície do metal ter um pequeno volume atômico. Nestas condições, ele se difunde pela estrutura cristalina do aço, alojando-se em locais como tensões residuais, dentro das inclusões e lacunas. Nestes locais ocorre a recombinação com outro H_0, formando o gás hidrogênio, que não capaz de se difundir mais no metal. Neste caso, o gás hidrogênio fica retido dentro do aço, ocasionando trincas internas e fragilidade nas propriedades mecânicas do metal.

Através dos resultados apresentados no item 5.2.4, referente aos ensaios de permeação pelo hidrogênio, ficou comprovado que os aços da classe API 5L X60 e X80 são suscetíveis à permeação pelo hidrogênio quando submetidos à polarização catódica. Ambos os metais apresentaram um fluxo máximo de permeação de hidrogênio com a imposição do potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão (Tabela 5.13). Contudo, foi verificado que a 300 mV abaixo do potencial de corrosão, ambos os aços já apresentaram densidades de corrente de permeação consideráveis (figuras 5.19 e 5.20). Com base na tabela 5.15, a solução NS4 apresentou a menor sobre-tensão entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio H/H^+, no valor de –106 mV (aço API X80). Sendo assim, a imposição do potencial de -1025 mV (ECS) (300 mVabaixo E_{cor}) gerou uma sobre-tensão em relação à linha H/H^+ de – 406 mV.

Nestas condições, considerando que o efeito da resistividade é suprimido no extrato aquoso do solo. Pode-se inferir que a sobre-tensão de -406 mV entre o potencial catódico *off* e a linha H/H^+ já é suficiente para causar permeação pelo hidrogênio nos locais onde haja falhas e porosidades no revestimento.

A norma ISO 15589-1 (ISO 15 589-1, 2003), referente à proteção catódica, relata que o potencial catódico máximo aplicado em duto deve ser –1200 mV ($Cu/CuSO_4$). Porém a norma não define se esse potencial é *on* ou *off*. Contudo, este potencial é relacionado somente a falhas de descolamento do revestimento, não se mencionando a permeação pelo hidrogênio no aço. Porém, como descrito no parágrafo anterior o potencial de –1025 mV (ECS) já foi suficiente para causar difusão do hidrogênio no metal. Neste caso, um projeto de sistema de proteção catódica também deve considerar este mecanismo.

É importante considerar que locais do duto que estão próximos dos retificadores podem estar submetidos a potenciais *on* extremamente catódicos, ou seja, muito mais negativo que -1200 mV ($Cu/CuSO_4$). Trabalhos técnicos realizados pela equipe da COPPE (Ponciano e Bueno 2006) comprovam que, próximos dos retificadores, os potenciais catódicos *on* podem atingir –14 V ($Cu/CuSO_4$). A figura 6.8 mostra o perfil de proteção catódica imposto em uma seção do duto (potencial *on*).

Verifica-se que o perfil apresenta diversos pontos com potenciais mais negativos que –1200 mV (Cu/$CuSO_4$). É importante considerar que estes são potenciais *on*, ou seja, com o retificador ligado. Neste caso, a resistividade não é considerada. Porém, se considerarmos os resultados obtidos por (BATISTA e OLIVIER, 1994) que verificou variações da ordem de 200 mV de potenciais *on* para o *off* em um duto. Os pontos próximos dos retificadores da figura 6.8 poderiam estar suscetíveis à FH caso haja falhas no revestimento. No item 6.7, referente à proteção catódica, são discutidos os conceitos de potencial *on/off.*

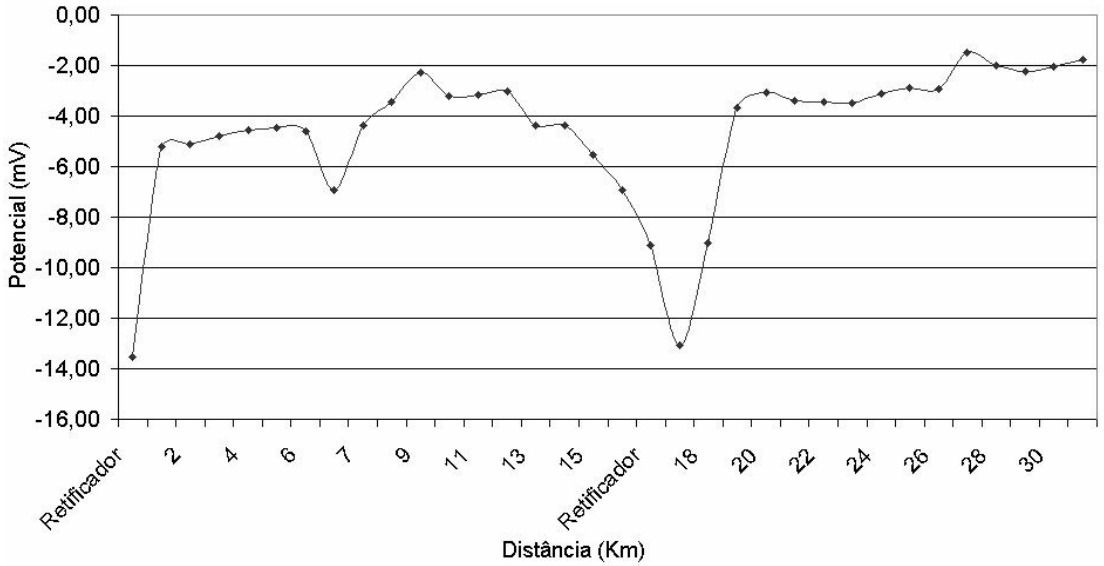


Figura 6.8: Perfil de proteção catódica em seção do duto (Potencial *on* – Cu/$CuSO_4$) (PONCIANO E BUENO, 2006).

Gabeta *et. al*. (GABETA *et. al*, 2001) relatam em seu trabalho que tensões impostas dentro do regime elástico do material juntamente com um meio com hidrogênio já são capazes de causar trincamento. Este trincamento dentro do regime elástico pode ser comprovado pelos resultados obtidos no item 5.2.6, referente aos ensaios com carga constante. Nestes ensaios, o aço API X60 não apresentou trincamento quando tracionado a 90% do limite de escoamento e com imposição do potencial de 100 mV acima da linha H/H^+, ou seja, o aço não foi suscetível à CST quando exigido dentro do regime elástico. Contudo, este comportamento foi diferente quando foi imposto um potencial catódico. De acordo com os resultados apresentados na figura 5.75, o aço API X60 apresentou relaxação da tensão aplicada após a imposição

do potencial de 300 mV abaixo do potencial de corrosão. Esta relaxação da tensão ocorreu devido o trincamento provocado pelo efeito da fragilização pelo hidrogênio, comprovado pela analise dos corpos-de-prova por microscopia após os ensaios (Figura 5.81).

Com base nas análises destes resultados, fica claro que os aços aqui avaliados podem ser suscetíveis à fragilização pelo hidrogênio quando exigidos dentro do regime elástico (Figuras 5.75 e 5.76). Estes resultados estão em concordância com Moraes (MORAES, 1994). Neste caso, pode-se inferir que se uma seção de um duto estiver submetido a tensões em torno de 90% do limite de escoamento, e se nestes pontos o potencial catódico *off* estiver com sobre-tensão com a linha H/H^+ maior que – 400 mV, este pontos podem ser suscetíveis ao trincamento por fragilização pelo hidrogênio.

Como constatado, os aços API 5L foram suscetíveis somente à FH quando tracionados dentro do regime elástico. A suscetibilidade à CST foi verificada somente quando os aços foram tracionados até a ruptura. Neste caso, a suscetibilidade dos aços API X60 e X80 à fragilização pelo hidrogênio, quando tracionados dinamicamente até a ruptura, também foi avaliada.

O livro Metal Handbook (ASM METALS HANDBOOK, 2003) relata que caso o metal esteja submetido a tensões superiores ao limite de escoamento, ocorrerá a movimentação de discordâncias na microestrutura do aço, e esta movimentação favorece a difusão do hidrogênio pela estrutura cristalina do metal.

Os resultados apresentados nos itens 5.2.5, referentes aos ensaios de tração BTD, mostraram que sob tração dinâmica e com polarização catódica, os aços API X60 e X80 apresentaram grande perda de ductilidade. Sendo verificado que a perda de ductilidade foi maior à medida que um potencial mais catódico era imposto no sistema (figuras 5.25, 5.29, 5.33, 5.37, 5.49 e 5.66). Nestes ensaios também foi observada uma maior perda de ductilidade no aço que contém mais inclusões (API X60), comprovando a influência das características metalúrgicas na suscetibilidade à FH (figuras 5.47 e 5.48).

Comparando os resultados apresentados no item 5.2.5.5, referentes aos ensaios BTD com imposição do potencial de 100 mV acima da linha de equilíbrio H/H^{+}, verifica-se (figura 5.59) que a perda de ductilidade foi maior em todos ensaios realizados em condições catódicas em relação com os ensaios em potencial acima da linha H/H^{+}, referentes à ocorrência de CST. Foi observado também um trincamento mais severo e uma maior perda de ductilidade à medida que o tempo de exposição do metal às condições catódicas foi maior (Item 5.2.5.6, figura 5.66).

Com base nos resultados destes ensaios, fica evidente que os aços API são suscetíveis aos efeitos de FH quando tracionados dinamicamente. O potencial aplicado e o tempo de exposição são fatores determinantes na perda de resistência do metal. Através destes resultados foi possível obter uma conclusão muito importante, ou seja, o efeito da FH é um mecanismo mais agressivo ao duto que a CST nas condições de solo avaliadas.

Foi verificado que ambos os aços apresentaram maior perda de plasticidade quando ensaiados na solução NS4 + tiosulfato (item 5.2.5.4 e tabela 5.21), se comparados com a solução NS4 pura e extrato aquoso do solo. Esta maior agressividade foi provocada pelo tiosulfato, que simula os efeitos das bactérias redutoras de sulfato (BRS). Portanto, se um duto estiver em solo com altos teores de BRS e com um potencial catódico *off* com sobre-tensão em relação à linha H/H^{+} maior que –400 mV poderá estar suscetível à fragilização pelo hidrogênio caso ocorra porosidade e falhas no revestimento.

Nestas condições, o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio externo é caracterizado pela ocorrência de trincamento devido à exposição a um meio hidrogenante, podendo ocorrer sob tensões impostas abaixo do limite de escoamento. O trincamento será dependente da quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície externa do aço, da tensão imposta ou tensão residual, do tratamento térmico e da microestrutura.

Com base nos resultados deste trabalho, fica claro que o efeito da fragilização pelo hidrogênio é uma ameaça de falha mais significativa do que CST, pelas seguintes considerações:

- O aço apresentou trincamento dentro do regime elástico somente com imposição de potencial catódico.
- Nos resultados dos ensaios de tração BTD, a perda de ductilidade foi maior quanto maior foi o potencial catódico imposto e o tempo de exposição ao meio agressivo.

Parkins (PARKINS *et. al.*, 1994) relata, por meio de ensaios experimentais, que a incidência de CST em dutos ocorre através de dois mecanismos, CST em pH neutro e CST em pH alcalino. Vários autores (SOUZA, 2002, NATIONAL ENERGY BOARD, 1996, etc) avaliam falhas reais de trincamento em dutos considerando as características destes mecanismos, o que pode ser uma avaliação imprecisa, pois os autores avaliam somente o potencial de proteção catódica atual na falha, e não o perfil de proteção catódica ao longo do tempo. O potencial poderia estar acima da linha de imunidade, provavelmente devido uma falha no SPC. Contudo, este potencial pode ter passado por períodos longos sob imposição de um potencial *off* excessivamente catódico, o que poderia causar um acúmulo de hidrogênio dentro do metal.

O mecanismo de descolamento catódico é considerado um evento condicional, sua ocorrência está condicionada à imposição de potenciais excessivamente catódicos e locais com falhas e porosidade ao longo do duto, ambos considerados evento falha.

Freitas e Newmam (FREITAS e NEWMAM, 2004) relatam que o mecanismo de descolamento catódico ocorre devido o efeito da redução do oxigênio e do hidrogênio na superfície do metal. Neste caso, devido a essa redução ocorre a formação de hidroxila, ocasionando a alcanilização da superfície metal/solo e o descolamento catódico. Nos resultados apresentados no Item 5.2.7, é possível perceber o efeito de alcalinização do meio devido à imposição de um potencial catódico (figura 5.87 e 5.88).

O mecanismo de trincamento interno é descrito por (THOMAS *et al.,* 2002), a sua ocorrência está relacionada com a tensão imposta e com os teores de H_2S presentes no fluido transportado. Guedes (GUEDES, 1997) relata que o H_2S funciona como um agente catalisador, ou seja, o H_2S presente na solução se dissocia, o ânion HS^- age como um envenenador catalítico da reação de recombinação dos átomos de hidrogênio. Deste modo, o hidrogênio atômico não sofre recombinação e, conseqüentemente, não se forma o gás hidrogênio (H_2), favorecendo assim o aumento da concentração de hidrogênio atômico adsorvido na superfície do metal.

Outro tipo de trincamento que os aços podem estar submetidos é o trincamento de fadiga sob corrosão. Clifford *et. al* (CLIFFORD *et. al,* 2006) relatam que o trincamento por este mecanismo ocorre devido o efeito combinado de tensões cíclicas e um meio corrosivo. Os mesmos fatores mecânicos que controlam a fadiga também controlam a fadiga por corrosão, ou seja, as tensões cíclicas podem ser originadas por flutuações de pressão sendo mais intensa próximos aos compressores, bem como por variações na temperatura. Contudo, estas análises não foram abordadas nesse trabalho.

6.6 - CORROSÃO BACTERIOLÓGICA

O efeito da corrosão bacteriológica em geral é acoplado aos índices de avaliação de corrosividade de solos (MAGALHÃES, 2002), chamado de índice de Steinrath modificado. Contudo, a análise da corrosão bacteriológica deve ser conduzida com critérios, ou seja, os locais ao longo do duto que for detectado solos com altos teores de bactérias, devem ser monitorados com maior precaução.

Este tipo de corrosão está relacionado com as bactérias presentes no solo e é reportado em literatura (VIEIRA, 1975, SERRA, 1979, SERRA, 1981, TILLER, 1985, GRI, 1990 E SERRA, 2006) como resultado da ação de microorganismos dos ciclos do ferro e enxofre. Nestes grupos, merecem destaques as bactérias redutoras de sulfato (BRS), que sob condições anaeróbicas, atuam reduzindo o sulfato a H_2S, o que propicia a fragilização pelo hidrogênio e formação do produto de corrosão característico como FeS (sulfeto de ferro). Outras bactérias que merecem atenção são as bactérias oxidantes

de enxofre e ferro, que oxidam compostos reduzidos de enxofre a ácido sulfúrico, o que abaixa o pH do solo, agindo diretamente sobre o metal do duto.

Para simular o efeito provocado no duto devido a influência de solos com altos teores de BRS, foi adotado neste trabalho uma solução sintética alternativa, ou seja, foi adicionado tiosulfato na solução NS4 para simular o efeito do H_2S produzido pelas BRS. De acordo com os resultados apresentados no capítulo 5, vários tipos de ensaios mostraram que a solução NS4 + tiosulfato apresentou maior agressividade nos aços estudados que as outras soluções testadas. Neste caso, podemos inferir que solos com BRS podem contribuir com o processo de fragilização pelo hidrogênio caso o revestimento apresente falhas.

Com base na descrição dos mecanismos de corrosão descritos nos itens anteriores, é importante considerar que os mecanismos de corrosão descritos podem atuar de forma conjunta ou isolada, dependendo das condições específicas encontradas no local da falha. Por exemplo, de acordo com os resultados apresentados no Item 5.2.5.4, referente aos ensaios de tração BTD em solução NS4 + tiosulfato, o aço API X80 apresentou suscetibilidade à três mecanismos diferentes de degradação, quando ensaiados no potencial de corrosão. Neste caso, o metal se encontrava dentro do domínio de corrosão e abaixo da linha de equilíbrio H/H^+. Por conseqüência, os aços sofreram dissolução anódica, e danos pelo hidrogênio provocado pelo efeito do tiosulfato e pela diferença de potencial gerada entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio H/H^+. A ação conjunta de vários mecanismos se torna mais danosa que a ação de um único mecanismo.

Embora possa ocorrer a ação de diferentes mecanismos conjuntamente, cada um atua de forma diferente no duto, apresentando fatores e características específicas para sua ocorrência. Portanto, é necessário que a avaliação de integridade contra corrosão em dutos seja feita levando em consideração também o mecanismo que gerou a falha, e não somente o formato da área corroída, como avaliado pelo código ASME (ASME B31.8S – 2001). Assim sendo, os pontos de perda de massa no duto devem ser avaliados pela curva de resistência (Figura 2.5)(ASME B31.G, 1991) juntamente com o

mecanismo que o causou. Desta forma, será possível detectar os pontos ao longo do duto que são suscetíveis a cada mecanismo de degradação. É importante destacar que a curva de resistência não avalia falhas do tipo trincamento. Estas falhas devem ser avaliadas através de mecânica da fratura (ASM METALS HANDBOOK, 2003). São requeridos também recursos especiais de inspeção para detecção destes tipos de falha.

Caso a análise de integridade não seja feita desta forma, o operador do duto não terá informações necessárias para priorizar os pontos mais críticos. Veja o exemplo. Considere a curva de resistência apresentada na figura 6.9. Esta curva foi obtida em trabalhos técnicos (PONCIANO e BUENO, 2006):

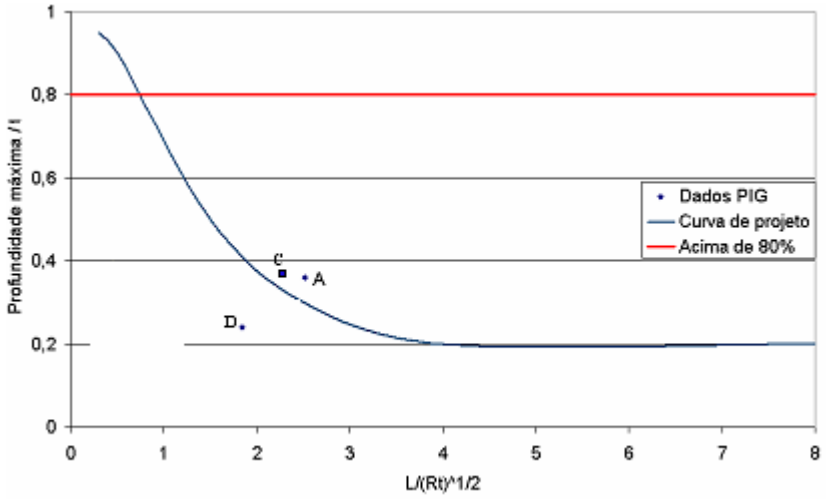


Figura 6.9: Curva de resistência de dados de inspeção por PIG instrumentado (PONCIANO e BUENO, 2006).

Ambos os defeitos A, B e C devem ser reparados, porém os três só poderão ser reparados separadamente e em tempos diferentes. Neste caso, o operador deve definir qual dos defeitos deva ser reparado primeiramente. Se ele não avaliou o mecanismo que causou estas falhas ele não saberá qual delas é mais crítica à segurança e integridade do duto. Sendo assim, não terá parâmetros para priorizar o serviço de manutenção. No entanto, se avaliarmos o mecanismo de degradação que causou estas falhas, será possível priorizar a ação de manutenção.

No item 6.9, estes pontos A, B, C e D serão estudados detalhadamente a fim de demonstrar como se deve avaliar as falhas por corrosão em dutos. Estes pontos estão detalhados na tabela 6.2.

Com base nestes conceitos já apresentados, a metodologia proposta neste trabalho abrange e combate de forma concisa todos estes mecanismos de degradação, bem como define ao longo do duto os locais mais suscetíveis a cada mecanismo de corrosão. Com isto, é possível desenvolver uma rotina de manutenção preditiva eficaz que garanta a integridade do duto contra estes processos de degradação.

6.7- SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA

Como descrito no capítulo 3, os dutos são protegidos catodicamente por corrente impressa. As especificações de critérios de proteção catódica aplicada em dutos são descritas pelas normas ISO 15589-1 e NACE RP0169-2002 (ISO 15 589-1, 2003 e NACE RP0169, 2002). Neste trabalho foi utilizada como base a norma ISO 15589-1.

Neste trabalho foi realizada uma avaliação crítica dos critérios adotados por esta norma. Com base em ensaios de laboratório e medidas *"in situ"* foi possível constatar que existem vários aspectos, abordados pela norma, que devem ser reavaliados. O entendimento dos critérios de proteção da norma e as alterações propostas por este estudo serão apresentados a seguir.

O item 5.3.2 da norma ISO 15589-1 apresenta os requisitos para que o SPC possa operar corretamente. Contudo, existem vários pontos que devem ser discutidos e aprimorados. No Item 5.3.2.1 a norma relata que o duto está protegido catodicamente quando o SPC está imprimindo um potencial mais negativo que –850 mV ($Cu/CuSO_4$). Contudo, a norma não relata se este potencial é *off* ou *on* e também não relaciona o potencial a ser aplicado com o pH do solo.

Antes de iniciarmos as discussões com relação aos critérios de proteção catódica, é importante salientar que este valor de –850 mV ($Cu/CuSO_4$) foi obtido com

base no Diagrama original de Pourbaix (POURBAIX, 1974). No presente trabalho será utilizado o diagrama apresentado na figura 5.7, onde o regime de imunidade só é alcançado a partir do potencial de –892 mV ($Cu/CuSO_4$).

A importância em aplicar o potencial catódico em relação ao pH do solo é explicada pelo diagrama E vs pH da figura 5.7. De acordo com este diagrama o aço está protegido da corrosão para potenciais mais negativo que – 892 mV ($Cu/CuSO_4$), sendo que este valor é válido somente para solos com pH até 9,32. Para solos com pH entre 9,32 e 14 é necessário utilizar as equações proposta por Pourbaix (POURBAIX, 1974) para se calcular o potencial adequado de proteção, de modo que o metal se encontre efetivamente dentro do regime de imunidade. Neste caso, se um duto estiver alocado em um solo com pH maior que 9,32, o critério apresentado pela norma não será válido porque o duto poderá estar fora do domínio de imunidade. Assim sendo, ao ocorrer falhas no revestimento em solos com pH acima de 9,32, o duto estaria suscetível à corrosão externa. Esta suscetibilidade será maior ou menor em função da corrosividade do solo.

Outro ponto essencial é o critério do potencial *on* e *off*. A norma somente menciona como método alternativo a medida de potencial *on/off* (Anexo A.2.3-Norma ISO 15589-1). Contudo, a mesma não esclarece se o potencial catódico de –850 mV ($Cu/CuSO_4$) é *off* ou *on*. O potencial *off* indica o potencial efetivo da interface metal solo sem o efeito da queda ôhmica ocasionada pela resistividade do solo. E medido no momento imediatamente após o desligamento dos retificadores.

Com base neste conceito, se um duto atravessar regiões de solo muito resistivo, e se nesta região o potencial *on* de proteção catódica imposto estiver próximo da linha de imunidade, o duto poderá não estar protegido contra corrosão caso haja alguma falha no revestimento. Nesta região, parte da corrente catódica impressa pelo retificador se perde devido a queda ôhmica. Neste caso, o potencial catódico efetivamente imposto não será o potencial medido no PT com os retificadores ligados, chamado de potencial *on*. Se o projeto do SPC do duto for baseado no critério do potencial *on* mais negativo que –850 mV (Cu/CuSO4), desconsiderando as medidas de potencial *off*, não será

possível detectar estas regiões ao longo do duto onde o potencial catódico imposto está acima da linha de imunidade.

Vários autores (ROBINSON, 1993, ROMANOFF, 1957, SERRA, 2006) relatam que os solos são um dos eletrólitos mais complexos de se trabalhar. As variações nas características físico químicas ocorrem em pequenas distâncias. De fato, de acordo com os resultados apresentados no item 5.2.2, a tabela 5.4 mostra que os solos coletados ao longo o duto apresentam resistividades diferentes. Sendo assim, a corrente de proteção impressa pelo retificador terá que ser maior no solo de maior resistividade.

Os resultados apresentados por Ponciano e Bueno (PONCIANO e BUENO, 2003) mostram as análises de medidas de potencial *on/off* feitas em um mineroduto. Através da figura 2.9 nota-se que quase todos os potenciais catódicos nos pontos de medição estavam dentro do regime de imunidade com os retificadores ligados, exceto no ínício do mineroduto. Contudo, quando os retificadores foram desligados praticamente todos os pontos ao longo do sistema passaram para o domínio de corrosão. A figura 2.10 comprova o efeito da resistividade na queda ôhmica, nota-se que estes solos são bem resistivos.

Batista (BATISTA, 1994) também confirma, em trabalho com medidas de potencial *on/off,* que vários potencias *off* se situaram dentro do domínio de corrosão. Oliveira (OLIVEIRA, 2007) apresenta resultados de ensaios de medidas de potencial *on/off* em laboratório para solos de alta resistividade com potenciais *on* abaixo da linha de imunidade, porém com potenciais *off* acima da linha de imunidade, ou seja, dentro do domínio de corrosão.

Com base nos conceitos apresentados acima, o critério correto para garantir que o SPC atue de forma eficiente e garanta que o duto estará imune da corrosão, é impor um potencial catódico *off* que se localize abaixo da linha de imunidade segundo o digrama E vc pH para o sistema Fe/H_2O proposto na figura 5.7. Este potencial imposto

deve ser determinado com base no pH do solo, segundo as equações apresentadas no item 5.2.3 e pelo Atlas de equilíbrio eletroquímico (POURBAIX, 1974).

Entretanto, importa considerar que o potencial catódico *off* imposto está quase sempre abaixo da linha de equilíbrio H/H^+, com uma reação de redução do hidrogênio espontânea e ocorrendo nos locais de falha e porosidade no revestimento. Como descrito no item 6.5, referente a danos pelo hidrogênio, caso este potencial catódico esteja muito negativo, o duto poderá estar suscetível aos modos de falha de descolamento catódico do revestimento e fragilização pelo hidrogênio no metal.

Com relação aos danos provocados pelo hidrogênio a norma relata apenas (item 5.3.2.1) que a imposição de potenciais mais negativos que –1200 mV ($Cu/CuSO_4$) podem causar danos ao revestimento. Relata também que certos de aços alta resistência, aços martensíticos e duplex podem sofrer efeitos causados pelo aumento do hidrogênio atômico na superfície do metal. Contudo, não é descrito nada sobre um potencial especifico aplicado que poderia causar o efeito de fragilizacão pelo hidrogênio. A norma também não relata se este potencial de -1200 mV ($Cu/CuSO_4$) é *on* ou *off*. A única referência a possíveis efeitos de fragilização pelo hidrogênio é feita na parte 2 da norma ISO 15589-1, que se refere a dutos *off shore*. Um erro porque se ocorre FH no mar porque não ocorrer no solo. Uma vez que foi provado no capítulo 5 que os aços API são suscetíveis à FH em extratos aquosos de solos. Assim sendo, este critério deve ser revisto e aprimorado.

O critério de -1200 mV ($Cu/CuSO_4$) também deve levar em consideração o pH do solo na determinação do potencial para proteção, com limites inferiores para prevenir a incidência da FH. O potencial *off* de proteção catódica não corresponde a um único valor, dependendo do pH do solo definível pelo diagrama E vs pH (figura 5.7). Nestas condições, verifica-se que dentro do regime de imunidade, a reação de redução de hidrogênio na superfície do metal será dependente do pH do solo e da sobre-tensão gerada entre o potencial catódico *off* aplicado e linha de equilíbrio H/H^+. Sendo assim, estipular um valor fixo de potencial para ocorrência de descolamento catódico pode ser inadequado.

De acordo com os resultados apresentados no Item 5.2.2, referentes às analises físico químicas dos solos. Os solos 3 e 5, apresentaram pH de 7,02 e 4,33, respectivamente. Se a avaliação for conduzida de acordo com a norma ISO 15589-1, o duto sofreria maior efeito de redução de hidrogênio no solo 5 que no solo 3, porque a sobre-tensão gerada entre o potencial imposto de -1200 mV ($Cu/CuSO_4$) e a linha de equilíbrio H/H^+ ser maior para o solo 5. Este fenômeno ocorre devido a variação no pH dos solos. Freitas e Newmam (Freitas e Newmam, 2004) relatam que a forma correta de prevenção do efeito de descolamento catódico, seria definir um potencial catódico *off* que não represente uma sobretensão em relação ao potencial de equilíbrio H/H^+ maior que um limite a ser determinado, para que não ocorra descolamento catódico.

Com relação aos efeitos de FH, os resultados apresentados nos Item 5.2.5, referentes aos ensaios de tração BTD, mostraram que com a imposição de um potencial catódico de 300 mV abaixo do potencial de corrosão, ambos os metais (API X60 e API X80) já se tem perda de plasticidade em todas as soluções testadas. A tabela 5.20 mostra a diferença de potencial gerada entre o potencial imposto e a linha de equilíbrio H/H^+ nas soluções testadas.

Nos resultados apresentados no item 5.2.6, referentes aos ensaios de carga constante, ficou evidente que o aço API X60 foi suscetível ao mecanismo de fragilização pelo hidrogênio, uma vez que ocorreu relaxamento na carga aplicada (figura 5.75). Com base nestes resultados, foi constatado que com uma sobre-tensão de 406 mV abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ (referente a 300 mV abaixo do potencial de corrosão) o aço da classe API 5L já sofreu suscetibilidade aos efeitos de FH. Esta suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio poderá ser agravada devido a presença de inclusões e teor de enxofre, como observado nos itens 5.2.4 e 5.2.5.

A norma ISO 15589-1 menciona que o efeito de fragilização pelo hidrogênio ocorre em aços de alta resistência. Contudo, no trabalho apresentado por Bueno (BUENO, 2004) foi constatado que o aço API X46 também apresentou suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio quando ensaiado em potenciais catódicos. Deve-se assim

considerar que os aços da classe API 5L podem estar suscetíveis aos efeitos de fragilização pelo hidrogênio.

É importante considerar que todos os ensaios de laboratório foram realizados com extrato aquoso e soluções sintéticas de solos. Sendo assim, o potencial aplicado sobre o corpo-de-prova não foi afetado pelo efeito da resistividade do eletrólito, uma vez que a resistividade destas soluções ficou em torno de 117 ohm.cm. Portanto, todos os ensaios foram realizados em condições conservativas, ou seja, sob condições mais agressivas.

Netas condições, pode-se inferir que o SPC deve operar ao longo do duto com um potencial *off* abaixo da linha de imunidade e com uma sobre-tensão em relação a linha H/H^+ máxima de - 400 mV. Deste modo, o duto estará protegido contra corrosão e os efeitos de danos pelo hidrogênio (Descolamento catódico e FH) poderão ser considerados desprezíveis.

A norma relata no mesmo Item 5.3.2.1, que dutos que operam em locais com solos anaeróbicos contendo BRS devem ter um potencial catódico impresso de –950 mV ($Cu;CuSO_4$). Contudo, novamente não é especificado se este potencial é *off* ou *on*. Este valor de –950 mV (Cu/CuSO4) deve ser melhor estudado uma vez que, se por um lado potenciais mais negativos favorecem a garantia de imunidade, por outro, favorecem o processo de redução de hidrogênio, agravados em função da presença das bactérias redutoras de sulfato.

Neste mesmo item, a norma descreve que dutos que operam em solos de alta resistividade podem ser protegidos com potenciais mais positivos que –850 mV ($Cu/CuSO_4$). De acordo com a norma, o potencial pode ser de –750 mV para solos com resistividade de 100 a 1000 ohm.m e de –650 mV para solos com resistividade maior que 1000 ohm.m. Este conceito é discutível por vários motivos. Primeiro, de acordo com o diagrama E vs pH da figura 5.7, no potencial de –750 mV e –650 mV($Cu/CuSO_4$) o duto estará dentro do regime de corrosão. Portanto, mesmo que o solo seja muito resistivo, o processo de dissolução anódica do metal será uma reação

termodinamicamente espontânea nos locais de falha no revestimento. Vários autores (SERRA, 2006, BRADFORD, 2002) relatam em seus trabalhos que os aços apresentaram perda de massa mesmo quando enterrados em solos extremamente resistivos.

Um segundo ponto a ser discutido está relacionado às condições climáticas. A norma ASTM G57 (ASTM G57, 1995), referente à medida de resistividade de solos, e o procedimento de medidas de resistividade descrito por Bueno (BUENO, 2003), relatam que as medidas de resistividade ao longo do duto devem ser todas efetuadas na mesma época do ano e nas mesmas condições climáticas. Estes critérios adotados pelos documentos são obrigatórios em função da resistividade do solo variar devido o volume de chuvas. Oliveira (OLIVEIRA, 2007) relata em seu trabalho que a resistividade dos solos variou consideravelmente em função da umidade do solo, obtendo valores que variaram de 9500 ohm cm para solos com 15% de umidade a 3000 ohm cm para solos com umidade de 50%.

Deste modo, se o SPC for projetado de acordo com estes potencias de – 650 e –750 mV ($Cu/CuSO_4$), haverá épocas do ano em que o duto estará mais suscetível à corrosão. Isto ocorrerá devido a resistividade do solo adjacente ao duto diminuir devido as chuvas. Sendo assim, o duto estará dentro do domínio de corrosão e em solos com resistividade teoricamente alta, mas na verdade esta resistividade já é baixa devido as chuvas. Além das condições climáticas, é importante considerar que a resistividade do solo varia consideravelmente ao longo do duto. Esta variação está comprovada na figura 2.8, referente às medidas de potencial *on/off*. Nota-se que o perfil de resistividade do solo varia consideravelmente ao longo do duto. Nestas condições, este critério descrito pela norma se aplicaria somente para alguns trechos do duto e provavelmente para épocas especificas do ano. Nos resultados apresentados no Item 5.2.2, referente às analises físico-química dos solos, a tabela 5.4 mostra que a resistividade dos solos estudados variou consideravelmente.

Outro ponto a ser discutido está novamente relacionado ao potencial *on* ou *off*. Como a norma não define se estes potenciais (-650 e –750 mV) são *on* ou *off*, caso o

sistema de proteção catódica esteja projetado com relação ao potencial *on*. Provavelmente, o potencial efetivamente imposto no duto será um potencial *off* anódico, uma vez que o potencial *on* já é anódico. Batista (BATISTA, 1994) também confirma em seu trabalho que o potencial *off* do SPC se localizou acima de –850 mV ($Cu/CuSO_4$), ou seja, dentro do domínio de corrosão. Ponciano e Bueno (PONCIANO e BUENO, 2004) também confirmam esta variação no potencial *off*.

No item 5.3.2.3, a norma relata que o critério de imposição de potenciais entre – 650 a – 750 mV (Cu/CuSO4) deve ser utilizado com cautela em solos de pH alcalino, uma vez que Parkins (PARKINS, 1994) relata que esta faixa de potencial que ocorre o mecanismo de falha de CST em pH alcalino. Contudo, como já descrito, neste potencial imposto, o duto sempre estará dentro do regime de corrosão para qualquer pH do solo. Sendo assim, se o duto for projetado de acordo com este critério, é importante destacar que ele estará suscetível aos mecanismos de CST em pH neutro e alcalino. Esta suscetibilidade ocorrerá preferencialmente em locais onde o duto sofre a ação de tensões impostas superiores ao limite de escoamento do metal. Como por exemplo, instabilidade do solo.

Com base nos comentários anteriores este critério adotado pela norma é considerado inadequado dentro do modelo proposto neste trabalho, que considera que o duto estará protegido contra corrosão se o potencial *off* estiver dentro do regime de imunidade.

No Item 5.3.2.2 a norma ISO 15589-1 relata as condições onde a aplicação do critério de 100 mV abaixo do potencial de corrosão não seria recomendada. Contudo, com base nos resultados obtidos no Item 5.2.3.1, referente aos ensaios eletroquímicos, este critério não é considerado válido neste trabalho. De acordo com a tabela 5.8., mesmo com a imposição de 100 mV abaixo do potencial de corrosão, o aço API X60 se localizou dentro do domínio de corrosão, em ambas as condições aerada e desaerada.

Outro ponto que a norma não considera é a relação da imposição deste potencial de 100 mV abaixo E_{corr} com a resistividade do solo. De acordo com os

resultados apresentados no item 5.2.2, o solo 5 (tabela 5.4) apresentou resistividade baixa. Neste solo mesmo com a imposição deste potencial catódico de 100 mV abaixo E_{corr} o aço ainda se localizou dentro do domínio de corrosão (tabela 5.8). Neste caso, se houver falhas no revestimento nesta região, o duto estará mais suscetível à ocorrência de corrosão externa devido a baixa resistividade.

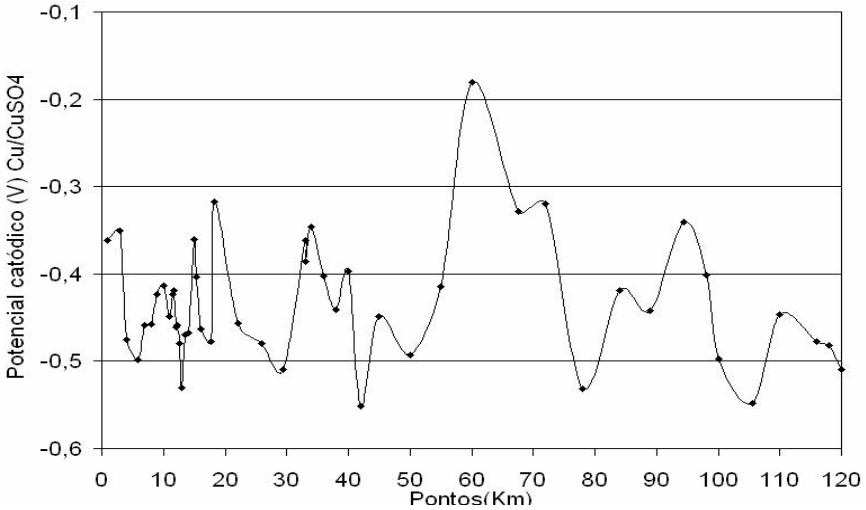


Figura 6.10: Medidas de potencial de corrosão do aço carbono ao longo da faixa de servidão de um mineroduto (PONCIANO e BUENO, 2003).

As medidas eletroquímicas permitem definir o potencial de corrosão do aço em contato com o solo no local e definir os potenciais teóricos ideais para proteção contra a corrosão. A figura 6.10 mostra as medidas de potencial de corrosão do aço carbono ao longo da faixa de servidão de um mineroduto. Neste caso, nota-se que o critério de 100 mV abaixo de E_{corr} não se aplica.

Com base nestes potenciais de corrosão do aço, a sobre-tensão catódica otimizada a ser imposta pelo sistema de proteção poderá ser melhor estimada, facilitando a análise de eficiência da proteção. Evidentemente, essa análise deverá ser baseada em valores de potencial *off,* medidos em campo logo após o desligamento dos retificadores, removendo a componente de queda ôhmica no solo, ou seja, a resistividade do solo.

No Item 5.4, a norma ISO 15589-1 relata a necessidade de se estudar as características físico-químicas e bacteriológica dos solos, caso estes apresentem variações sazonais. Contudo, a norma não relata quais análises devem ser feitas.

De acordo com os resultados apresentados no item 5.2.2, referente às análises físico-química dos solos, nas tabelas 5.4 e 5.5 constata-se que existem outros parâmetros além da resistividade que podem afetar na corrosividade dos solos. Nos resultados referentes aos ensaios eletroquímicos (Item 5.2.3.1), a tabela 5.10 mostra que o metal apresentou diferentes densidades de corrente anódica em cada extrato aquoso de solo. Nestes resultados o efeito da resistividade foi suprimido, uma vez que se estava trabalhando com extratos aquosos. Assim sendo, a variação nas densidades de corrente estão relacionadas à outras características físico-químicas do solo. De fato, os resultados mostraram que os solos com maior densidade de corrente anódica também apresentaram maiores teores de cloreto.

Uma alternativa na avaliação da corrosividade de solos é utilizar os índices de Steinrath e Steinrath modificado (TRABANELLI, 1972 e MAGALHÃES, 2002). Contudo, de acordo com a norma NACE RP 0502-2002 (NACE RP 0502-2002, 2002), além dos parâmetros descritos pelo índice de Steinrath e Steinrath modificado, outros parâmetros devem ser avaliados, tais como acidez total, níveis de $CaCO_3$ e textura do solo. Baseado nesta discussão, no presente trabalho é proposto que todo projeto de SPC para um duto sejam efetuadas estas análises físico-químicas e bacteriológica dos solos ao longo de todo o duto. Como descrito por Bueno (BUENO, 2003), referente a coletas de amostras de solo, estas análises devem ser efetuadas nos solos que estão adjacentes ao duto. Esta é uma precaução devido à heterogeneidade dos solos (SERRA, 2006). Bueno também descreve o procedimento adotado neste trabalho para realização das medidas "*in situ*".

Com base em toda esta discussão, a tabela 6.1 descreve sucintamente, os critérios adotados pela norma ISO 15589-1 e os critérios propostos por este trabalho.

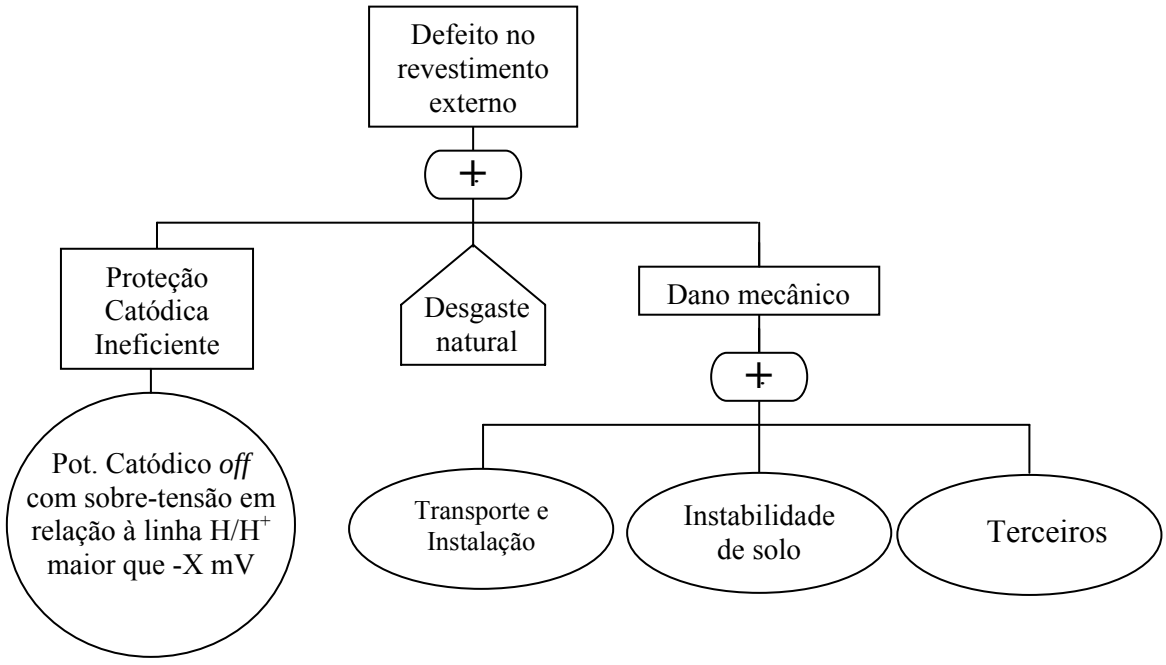
Tabela 6.1: Confrontação dos critérios de proteção catódica adotados pela norma ISO 15-589-1 e os critérios propostos neste trabalho.

Critério de proteção catódica de estruturas enterradas		
Condição	Critério ISO 15589-1	Critério proposto
Proteção contra corrosão	Potencial aplicado abaixo de -850 mV (Cu/CuSO4)	Potencial catódico *off* localizado dentro do regime de imunidade. Este potencial deve ser calculado com base no pH do solo e segundo as equações de Pourbaix.
	Solos com presença de BRS devem ter um potencial aplicado de -950 mV (Cu/CuSO4).	
	Solos com resistividade entre 100 e 1000 e maior que 100 ohm*m, o duto pode ser protegido com potencial de -750 e -650 mV (Cu/CuSO4), sucessivamente.	Não é considerado válido este critério para dutos. Esta condição adotada pela norma pode ser aplicada somente a tanques. Onde é possível utilizar solos sintéticos com resistividade fixa.
	Critério de 100 mV abaixo do potencial de corrosão.	Este critério não é considerado válido.
	Dutos podem sofrer o efeito de CST em pH alcalino em potenciais entre -650 e -750 mV (Cu/$CuSO_4$).	Nesta faixa de potencial, o duto pode sofrer efeitos de CST em pH neutro e alcalino, isto irá depender do pH do solo.
Critério de super proteção	Potenciais abaixo de -1200 mV (Cu/CuSO4) podem causar danos no revestimento e produção de hidrogênio na superfície do metal.	Potenciais catódicos *off* não devem apresentar uma sobre-tensão em relação à linha de equilíbrio H/H+ maior que -400 mV. Abaixo desta sobre-tensão o duto estará suscetível aos efeitos de danos pelo hidrogênio - Descolamento catódico e fragilização pelo hidrogênio.
Avaliações das características físico-química dos solos	A norma relata a necessidade de se avaliar estas características. Contudo, ela não relata quais características devem ser avaliadas.	As características que devem ser avaliadas são os índices de Steinrath e Steinrath modificado, e análises de acidez total, teores de CaCO3 e textura do solo.

6.8- REVESTIMENTO

Como descrito, os revestimentos são utilizados para impedir o contato da superfície do metal com o solo. De fato, esta é a técnica mais importante na prevenção contra corrosão. Uma vez que a proteção catódica atua justamente nos locais de falha no revestimento (CATHODIC CORROSION PROTECTION, 1997).

A integridade do revestimento pode ser avaliada por diferentes técnicas de inspeção. Como descrito no capítulo 3, estas técnicas detectam os locais de falhas no revestimento. Desta forma, é possível detectar as falhas mais críticas e repará-las. Estas falhas podem ocorrer por vários motivos. A figura 6.10 apresenta a árvore de falhas proposta para revestimento em dutos.



(*) Este Potencial deve ser determinado pelas características do solo e revestimento.

Figura 6.11: Árvore de falhas para o revestimento em dutos enterrados.

De acordo com a figura 6.11, as falhas em revestimentos são consideradas um evento falha que pode ocorrer a partir de três eventos distintos. O evento falha,

ineficiência no SPC, já foi discutido no item 6.5. O desgaste natural do revestimento é considerado um evento normal.

O modo de falha danos mecânicos também é considerado um evento falha. Este evento falha pode ocorrer a partir de três eventos condicionais, sendo que somente a ocorrência de um evento único já pode causar a falha no revestimento por danos mecânicos. Este modo de falha dano mecânico por sua vez pode ser ocasionado pela ação de terceiros, por transporte inadequado, deficiências de instalação e manutenção do duto, ou devido a instabilidade de solo.

A questão relativa aos revestimentos mais velhos deve ser analisada de forma cuidadosa. A norma ISO 15589-1 (ISO 15 589-1, 2003) relata no item 5.8, referente à densidade de corrente necessária para proteção catódica, que à medida que o revestimento envelhece o duto necessita de uma densidade de corrente maior para garantir a proteção contra a corrosão. Este aumento na densidade de corrente de proteção se deve ao fato de o revestimento se tornar mais fino com redução de sua resistividade. Com uma resistividade menor e um possível aumento de porosidade, a corrente necessária para manter o sistema em um potencial *off* dentro da região de imunidade será maior.

Este problema relacionado com o aumento na densidade de corrente catódica, relatado pela norma ISO 15589-1, é facilmente resolvido, bastando que o operador monitore o SPC e faça os ajustes necessários para que o retificador imprima uma corrente que garanta que o duto esteja dentro do regime de proteção adequado. Contudo, este aumento na densidade de corrente pode causar um outro problema que está relacionado com a reabilitação de certos trechos do revestimento. Este problema não é descrito pela norma ISO 15589-1.

De acordo com a técnica DCVG (Ribeiro, 2003 e NACE RP0502-2002, 2002) todas as falhas no revestimento que apresentarem uma severidade maior que 60 % ou status eletroquímico AA ou AC devem ser imediatamente reparadas. Assim sendo, o duto irá apresentar trechos com revestimento novo que requer menos densidade de

corrente, bem como trechos com revestimento velho que requer uma densidade de corrente maior para exercer a proteção necessária contra corrosão. Isto ocorre porque os revestimentos finos são menos resistivos que os revestimentos novos. Com isto, de acordo com os conceitos de corrosão (FONTANA, 1986, SERRA, 2006) poderá ocorrer a formação de pilhas eletroquímicas no solo/duto.

Nestas condições, o problema estará relacionado com a ocorrência de uma falha no trecho com revestimento novo, próximo de um trecho com revestimento velho sem falhas. Caso isto ocorra, devido a densidade de corrente neste trecho ser relativamente alta devido a baixa resistividade do revestimento velho. Poderá ocorrer um fluxo elevado de corrente direcionado para a falha, podendo assim aumentar a suscetibilidade aos danos pelo hidrogênio na região de falha do revestimento novo. A solução para este problema seria a substituição do trecho com falha por um revestimento novo com resistividade próxima do revestimento atualmente utilizado no duto. Contudo, essa proposição precisa ser melhor avaliada em estudos específicos.

6.9 - METODOLOGIA DE ANÁLISE INTEGRADA DE DADOS DE INSPEÇÃO

Nesta etapa será apresentada a metodologia proposta neste trabalho para análise integrada de dados de inspeção em dutos. O objetivo desta metodologia é apresentar uma forma lógica e integrada de avaliar os dados de inspeção e proteção contra por corrosão. Desta forma, será possível garantir a integridade estrutural do duto contra possíveis ameaças de falha por processos corrosivos.

Esta metodologia de análise utiliza como base os mecanismos de falha por corrosão, descritos na figura 6.2 e nos Itens 6.1 a 6.6, as técnicas de proteção contra corrosão, sendo elas sistema de proteção catódica e revestimento (itens 6.7 e 6.8), bem como nas técnicas de inspeção DCVG e PIG instrumentados.

A integridade do duto contra as ameaças de corrosão deve ser monitorada em rotinas de inspeção, que devem monitorar a integridade do revestimento, a eficácia do sistema de proteção catódica e detectar perdas de massa ocorrida pelo processo de corrosão.

As avaliações da integridade do revestimento podem ser feitas por diversas técnicas, como descrito no Capítulo 3. Neste trabalho foi adotada como referência a técnica DCVG. Pode-se escolher qualquer técnica para inspecionar o revestimento, desde que se garanta a detecção de todos os defeitos relevantes presentes no revestimento.

A inspeção da perda de massa no duto deve ser feita através de corridas de pigs instrumentados. Contudo, é importante lembrar que cada tipo de defeito necessita de um Pig específico para sua detecção.

Estas técnicas de inspeção, descritas no capítulo 3, já são amplamente aplicadas por operadores de dutos. Contudo, um aspecto relevante é definir como estes dados de inspeção e manutenção devam ser avaliados. Em muitos casos as equipes de manutenção e inspeção de dutos analisam os dados de cada tipo de inspeção de forma individual, ou seja, não relacionam as falhas ocorridas com os mecanismos de corrosão que as geraram. Nestas condições, a equipe de inspeção e manutenção fica restrita em realizar serviços de reabilitação do revestimento, adequação do sistema de proteção catódica e substituição dos trechos corroídos. Quando as avaliações são conduzidas desta forma, não é possível detectar as causas das falhas tanto no revestimento quanto na perda de massa do duto, uma vez que não é possível detectar qual mecanismo que causou a falha e adotar uma abordagem preventiva no que se refere às ações de manutenção.

A metodologia aqui apresentada tem como objetivo definir um procedimento simples para avaliar dados de inspeção. Com base nos conhecimento dos mecanismos de corrosão, indicados na figura 6.2, será possível identificar o mecanismo que causou a falha, bem como prever os locais ao longo do duto mais suscetíveis à ocorrência de cada tipo de falha ocasionada por processos de corrosão. Desta forma, como cada mecanismo de falha apresenta características específicas para sua ocorrência, a equipe de inspeção será capaz de executar uma rotina de inspeção e manutenção otimizada e direcionada para cada trecho do duto, uma vez que terá conhecimento dos trechos mais críticos ao longo do duto em relação a cada mecanismo de falha. O operador será capaz de prever e executar a manutenção apropriada para esta ameaça de falha. Desta forma, o operador começará a trabalhar com uma manutenção em caráter mais preditivo.

Antes de iniciar o processo de avaliação de integridade, o operador deve fazer análises preliminares do duto.

- Caracterização do aço utilizado no duto - Esta etapa é importante para verificar se o aço está em conformidade com a norma API 5L (API 5L,

2000), verificar sua composição química, bem como analisar as inclusões presentes no metal. (Item 5.2.1).

- Avaliar a corrosividade dos solos ao longo do duto.

- Monitorar a instabilidade do solo – Detectar pontos críticos de tensionamento ao longo do duto, estes dados serão essenciais para detectar locais suscetíveis ao mecanismo de corrosão sob tensão.

- Avaliar possíveis fontes de correntes de interferência.

Após as análises anteriores, o operador deve iniciar o processo de análise integrada dos dados de inspeção. A figura 6.12 apresenta o fluxograma do processo para análise integrada.

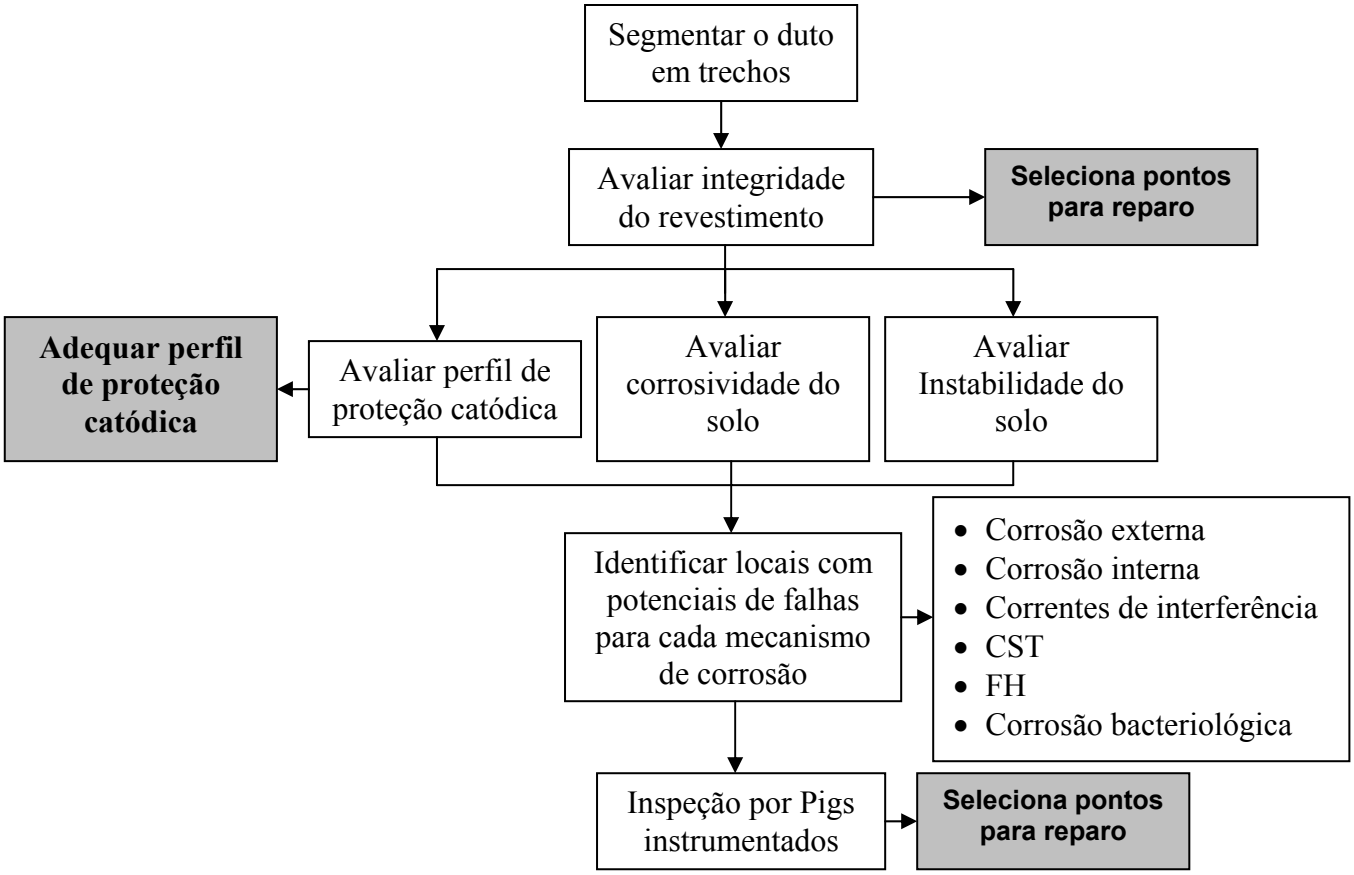


Figura 6.12: Fluxograma da metodologia de avaliação de integridade em relação a processos de corrosão em dutos.

A metodologia de análise é baseada na execução de 4 passos em seqüência, que são as seguintes:

1. Passo 1 - Avaliar a integridade do revestimento;
2. Passo 2 - Otimizar o sistema de proteção catódica;
3. Passo 3 - Definir ao longo do duto os locais críticos para a incidência de cada mecanismo de degradação por corrosão.
4. Passo 4 - Verificação de resultados de inspeção por PIGs instrumentados.

Como descrito na figura 6.12, o primeiro passo é avaliar a integridade do revestimento. Esta avaliação permite verificar as condições gerais do revestimento

externo e tomar decisões sobre a execução de atividades de reparo em função de critérios que permitam a priorização de pontos. A figura 6.13 apresenta o fluxograma para avaliação da integridade do revestimento.

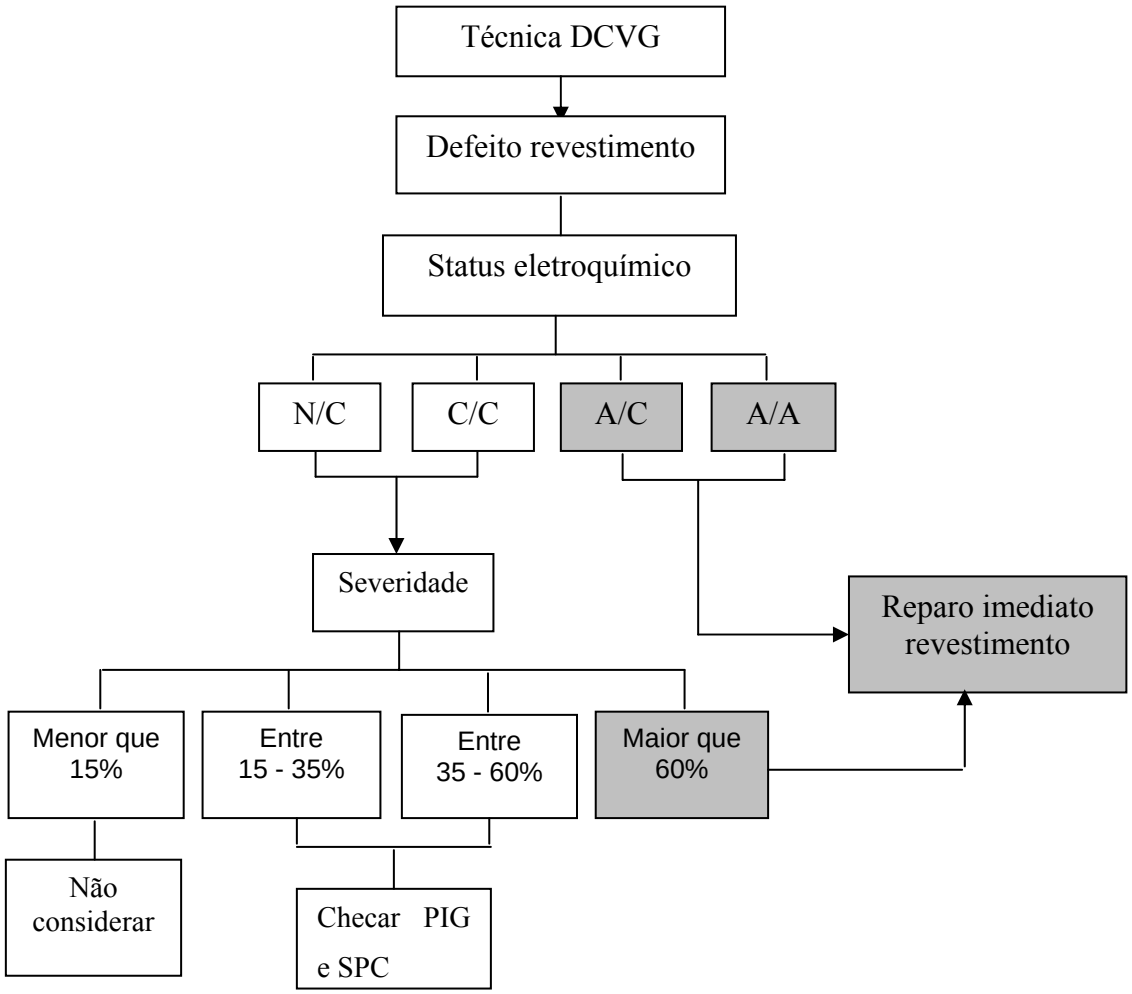


Figura 6.13: Fluxograma de análise de defeitos obtidos pela técnica DCVG.

O DCVG classifica os defeitos de acordo com o status eletroquímico e severidade. Neste caso, de acordo com o fluxograma apresentado na figura 6.13, todos os defeitos que apresentarem status eletroquímico A/A e A/C devem ser reparados imediatamente. Isto se torna necessário porque o status eletroquímico A/A e A/C indica que nesta falha do revestimento a proteção catódica não está atuando, uma vez que este defeito está classificado como anódico (ver capítulo 3). Contudo, uma única medida pode ser insuficiente para definir a condição de polarização no

local da falha. Alguns relatos de campo mostram que o status eletroquímico varia ao longo do dia em um mesmo ponto de medida. Assim sendo, estas imprecisões na definição do status eletroquímico reduzem a consistência de um critério de execução de reparo baseado nesse parâmetro (PONCIANO e BUENO, 2006).

Com relação aos defeitos que apresentaram status eletroquímico N/C e C/C, todos que apresentaram severidade maior que 60% devem ser reparados imediatamente. Durante o processo de substituição do revestimento danificado, o operador do duto deve realizar uma série de rotinas de inspeção nos pontos escavados, sendo estas:

- Examinar as condições do revestimento externo, verificando se o defeito ocorreu por processo de descolamento catódico, envelhecimento natural ou dano mecânico.
- Verificar as características gerais do solo, tais como, cor, cheiro, umidade, vegetação local.
- Avaliar as condições físicas do local onde o duto está enterrado e do interior da vala. É importante verificar as condiões de estabilidade geológica do solo local e existência dejetos dentro da vala. Pedras e raízes de árvores podem causar danos ao revestimento.
- Realizar medidas "*in situ*" de resistividade, potencial redox e potencial metal/solo.
- Verificar potencial *off* de proteção catódica no local da falha ou no ponto de teste - PT mais próximo.
- Realizar coleta de amostras de solo para análise físico-químicas e bacteriológica.
- Verificar a existência de possíveis fontes de corrente de interferência

As medidas *"in situ"* e análises físico-químicas e bacteriológica serão utilizadas para determinar a corrosividade do solo no local da falha. Nestas condições, de posse das informações referente às condições físicas do local, nível corrosividade do solo, avaliação visual da falha no revestimento e potencial catódico *off* imposto no local da falha, o operador será capaz de detectar a causa da falha baseando-se no fluxograma apresentado na figura 6.13, referente às falhas no revestimento.

Os defeitos que apresentaram severidade entre 15 e 59% devem ser avaliados de forma semelhante às análises feitas nos locais onde ocorreu a reabilitação do revestimento. Sendo assim, devem ser verificados o potencial catódico *off* aplicado no ponto de teste – PT - mais próximo, o nível de corrosividade do solo e condições de estabilidade de solo em cada falha do revestimento.

Os defeitos com severidade abaixo de 15% podem ser desconsiderados nesta avaliação. Contudo, é importante verificar na próxima inspeção por DCVG se estes defeitos se tornaram mais severos a ponto de merecem uma avaliação mais cuidadosa.

De acordo com a norma RP0502-2002 (NACE RP0502, 2002), as inspeções pela técnica DCVG devem ser realizadas de 4 em 4 anos.

O segundo passo nesta avaliação de integridade está relacionado à otimização do sistema de proteção catódica. Através das análises dos perfis de potenciais *off* de polarização ao longo do tempo e suas tendências, será possível monitorar a proteção adequada em eventuais pontos em que o revestimento não possa proteger o aço contra a ação corrosiva do solo.

A figura 6.14 apresenta o fluxograma referente à otimização do sistema de proteção catódica.

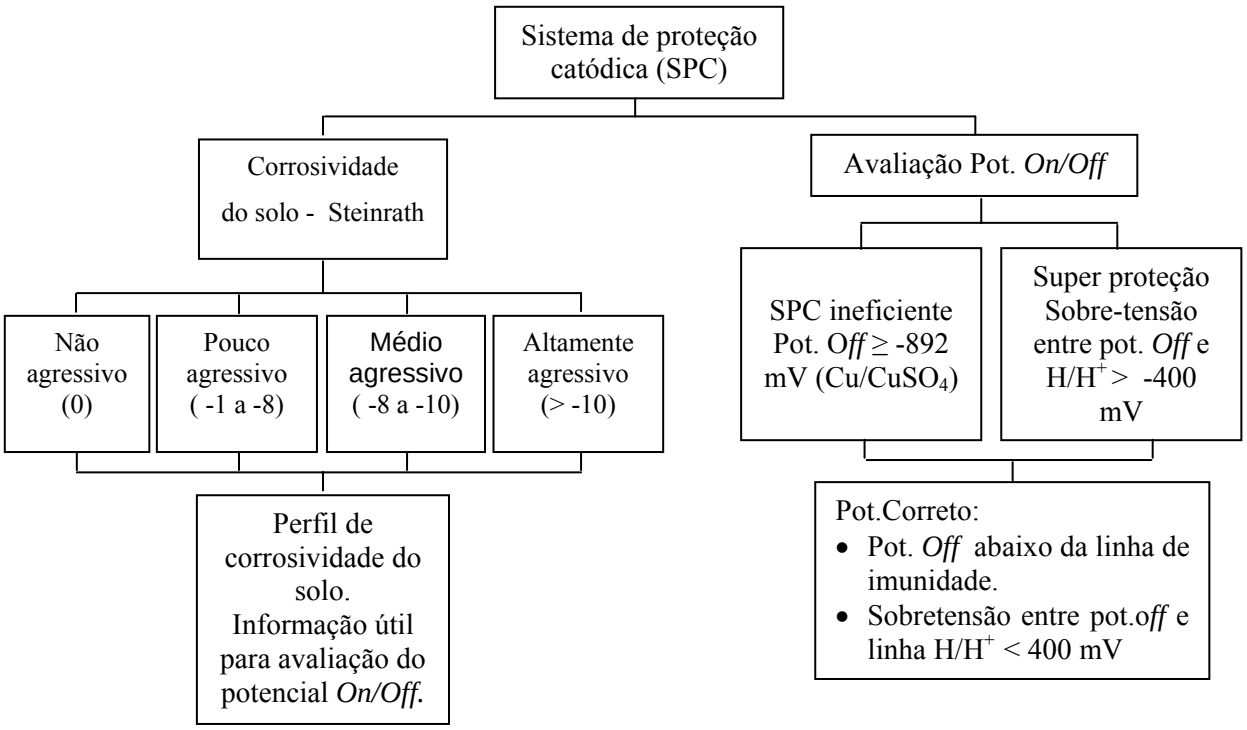


Figura 6.14: Fluxograma de otimização do sistema de proteção catódica em dutos.

Neste fluxograma são avaliados dois parâmetros importantes, ou seja, o nível de corrosividade dos solos e os critérios de potenciais de proteção catódica.

Um estudo de corrosividade dos solos ao longo da faixa de todo o gasoduto pode ser feito com base nos índices de Steinrath e Steinrath modificado. A importância desse estudo é determinar as condições ideais para o SPC, bem como auxiliar nas avaliações dos mecanismos de falha que o duto poderá estar suscetível. Deste modo, as medidas eletroquímicas de potencial metal/solo, realizadas no passo anterior, servem para definir os potenciais catódicos *off* ideais para prevenção de possíveis mecanismos de corrosão. Sendo assim, a análise destes potenciais permite estimar a sobre-tensão necessária para manter todo o duto dentro do regime de imunidade.

Como já descrito no Item 6.7, referente aos critérios adotados neste trabalho para o SPC, o duto só estará protegido contra a corrosão se o potencial catódico *off* imposto

pelo estiver abaixo da linha de imunidade, sendo que o duto só não estará sujeito também a efeitos significativos de danos pelo hidrogênio se este potencial catódico *off* estiver com uma sobre-tensão em relação à linha de equilíbrio H/H^+ menor que 400 mV.

É importante destacar que o monitoramento do potencial *off* de proteção catódica deve ser feito com base no perfil de proteção ao longo do tempo. Este procedimento se torna necessário devido a possíveis variações na resistividade do solo e problemas relativos às correntes de interferência. Neste caso, um ponto de teste pode estar com um potencial *off* correto neste mês, mas este passou meses anteriores com um potencial incorreto.

Deve ser feito um estudo para verificar a influência de possíveis efeitos de correntes de interferência. Esta exigência se torna necessária porque provavelmente o duto percorrerá regiões próximas às linhas de trem e de linhas de transmissão.

Através das análises destes dois passos será possível classificar a suscetibilidade aos mecanismos de corrosão em cada falha no revestimento. Sendo elas, corrosão externa (figura 6.3), correntes de interferência, corrosão sob tensão (figura 6.6), danos pelo hidrogênio (figura 6.7) e corrosão bacteriológica. Desta forma, será possível obter informações importantes para a integridade do duto, tais como:

- Indicar os pontos mais críticos para monitoramento ao longo do duto.
- Priorizar o trabalho de reabilitação do revestimento realizado pela equipe técnica de manutenção.
- Contribuir para uma continuidade operacional segura.
- Minimizar a probabilidade de falhas e riscos associados.
- Realizar uma manutenção preditiva, uma vez que se tem conhecimento dos pontos com ameaças de falha em potencial.

A Tabela 6.2 apresenta uma forma lógica de disposição dos dados para tornar esta avaliação integrada mais fácil.

Tabela 6.2: Método de análise dos defeitos detectados pela técnica DCVG.

Avaliação integrada dos defeitos detectados pela técnica DCVG												
Indicação DCVG			Avaliação das condições operacionais do sistema de proteção catódica			Avaliação da corrosividade de solo				Condições físicas do local		Mecanismo provável de falha
			Potencial catódico Off na data do DCVG		Pot. Cor. "in situ" (Cu/Cu SO4)	índice de corrosividade		Resistividade (Ω *cm)		Estabilidade de solo	Interior da vala	
Posição do defeito	Severidade (%)	Status	PT mais próximo	E (mV) (Cu/CuSO4)		Steinrath	Steinrath modificado	Valor	Classificação			
COLOCAR O LOCAL DE CADA DEFEITO	20	CC	COLOCAR NOME DE CADA PT	-0,998	-0,608	-3	-3	70.000	Ligeira corrosão	Solo estável	Sem dejetos	Sem corrosão - Caso A
	30	AC		-0,705	-0,625	-12	-11	911	Corrosão forte	Solo estável	Sem dejetos	Corrosão externa - Caso B
	35	AA		-0,712	-0,580	-13	-15	227	Corrosão severa	Solo instável	Com dejetos	CST - Caso C
	---	---		-0,975	-0,588	-7	-3	3150	Corrosão moderada	Solo estável	Sem dejetos	Sem corrosão - Caso D
	45	CC		-5,01	-0,596	-8	-6	534	Corrosão severa	Solo estável	Sem dejetos	Fragilização pelo hidrogênio Caso E

Assim sendo, de posse das informações obtidas pela avaliação do aço, monitoramento de estabilidade do solo, avaliação da integridade do revestimento, corrosividade de solo, perfil de proteção catódica, correntes de interferência e conhecimento dos mecanismos de corrosão possíveis de se desenvolver no duto. Esta análise integrada é um dos pontos positivos desta metodologia, ou seja, o operador poderá executar medidas corretivas mais específicas para cada local de falha no revestimento, uma vez que ele terá conhecimento de qual mecanismo poderá ocorrer em cada falha. Neste caso, analisando os casos descritos na tabela 6.2, o operador do duto poderá inferir que:

- Caso A: Trecho com defeito no revestimento, potencial *off* dentro dos limites aceitáveis e alta resistividade do solo – Mecanismo provável de falha - . Sem corrosão. Este caso será explanado mais à frente.

- Caso B: Trecho com defeito no revestimento, potencial catódico *off* acima de –892 mV ($Cu/CuSO_4$), resistividade baixa e solo estável – Mecanismo provável de falha - Suscetíveis à incidência de corrosão externa (figura 6.3).

- Caso C: Trecho com defeito no revestimento, potencial *off* acima de -982 mV ($Cu/CuSO_4$), resistividade baixa e solo instável – Mecanismo provável de falha - Suscetível ao mecanismo de falha CST externa (figura 6.6).

- Caso D: Trecho com defeito no revestimento, potencial catódico *off* dentro dos limites estipulados neste trabalho e alta resistividade do solo – Mecanismo provável de falha - Sem corrosão.

- Caso E: Trecho com defeitos no revestimento em regiões de solos com resistividade baixa e potencial catódico *off* com uma sobre-tensão em

relação à linha H/H^+ maior que 400 mV – Mecanismo provável da falha

- Suscetíveis ao mecanismo de falha danos pelo hidrogênio (figura 6.7).

Esta provável suscetibilidade a estes mecanismos de falha será comprovada posteriormente através das indicações de descontinuidades ou defeitos detectados pela inspeção com o PIG, sendo possível auditar a eficácia dos procedimentos de inspeção, manutenção e reparo.

O quarto passo nesta metodologia de análise está relacionado com as análises de resultados de passagens de diferentes tipos de PIG instrumentado, com objetivo de detectar os pontos ao longo do duto com indicações de defeitos, tais como perda de massa do metal e trincamento interno ou externo. É importante destacar que para cada tipo de falha considerada como mais provável, deve-se utilizar um tipo específico de PIG instrumentado (Capítulo 3). Sendo as avaliações indicadas nos passos 1 e 2 desta metodologia realizadas de forma sistemática, as passagens de cada tipo específico de PIG instrumentado irão confirmar os trechos suscetíveis a cada mecanismo de falha detectado pela análise dos passos 1 e 2 anteriores. A figura 6.15 apresenta o fluxograma que descreve o método de análise dos dados de PIG instrumentado para detecção de falhas por corrosão generalizada / pite.

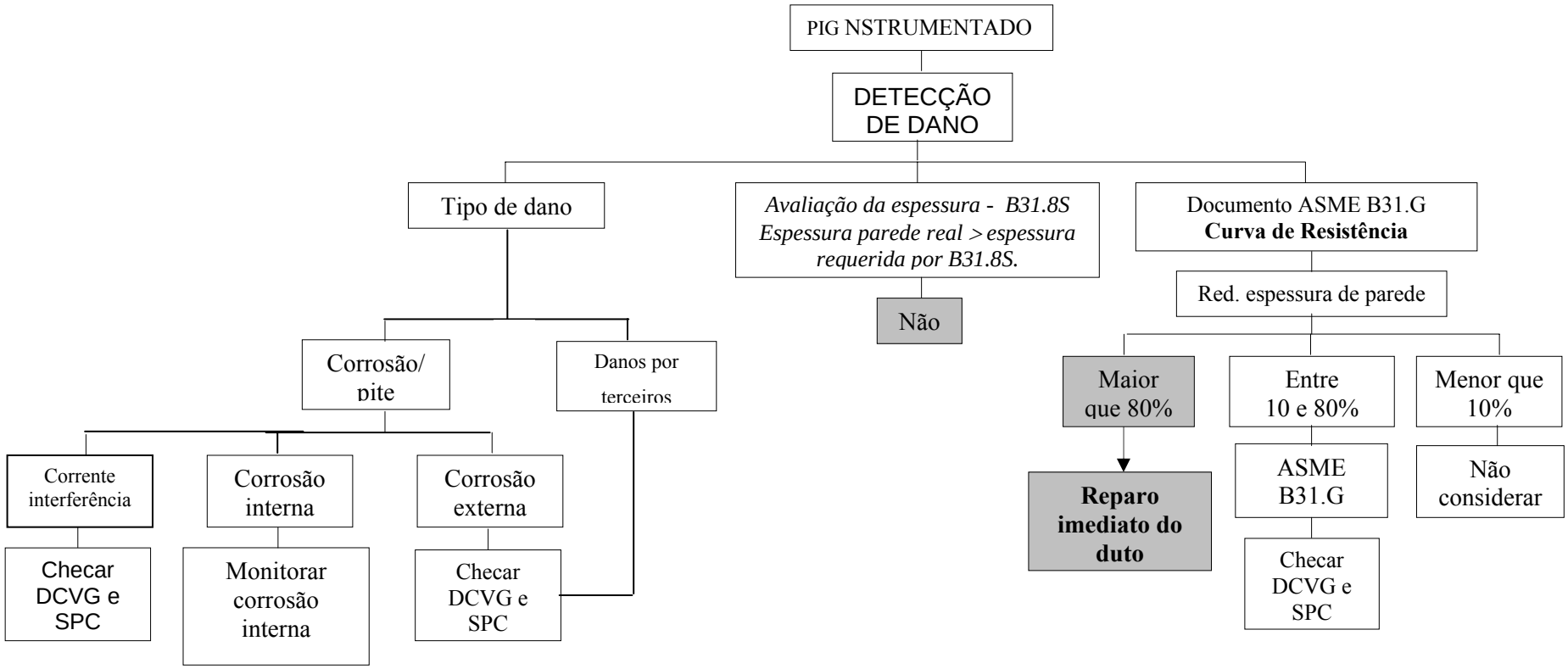


Figura 6.15: Método de análise das descontinuidades ou defeitos detectados pela inspeção com o PIG.

A primeira etapa na avaliação dos dados de pig instrumentado é avaliar os parâmetros relativo à profundidade e extensão da área corroída segundo o documento ASME B31.G (ASME B31.G – 1991). Os dados de pig, referente à perda de massa por corrosão generalizada / pite, serão analisados segundo o fluxograma apresentado pelo documento ASME B31.G - 1991na (Fluxograma 10 e 80%). Neste caso, os seguintes critérios devem ser considerados:

- Todos os pontos com redução de espessura maior que 80% da espessura devem ser reparados ou substituídos imediatamente.

- Pontos com perda de espessura variando entre 10 e 80% devem ser avaliados segundo a curva de resistência do código ASME B31.G.

- Pontos com perda de espessura menor que 10% podem ser desconsiderados.

Os pontos com perda de espessura entre 10 e 80 % devem ser avaliados segundo a curva de resistência (ASME B31.G, 1991). Neste caso, todos os pontos que ficarem fora da região de aceitação deverão ser reparados imediatamente.

Nas avaliações realizadas através da curva de resistência é necessário destacar que esta curva não avalia trincamento no duto. O trincamento deve ser avaliado segundo a mecânica da fratura.

Voltando ao caso da tabela 6,2 e da figura 6.9. Agora o operador de posse da curva de resistência dos defeitos detectados pelos de PIGs instrumentados (Figura 6.9) e das análises realizadas no passo 1 e 2 (Tabela 6.2), ele terá como objetivo conferir se as análises realizadas nos passos 1 e 2 serão confirmadas através da confrontação com os dados de PIG. Neste caso, é necessário pegar as análises feitas no início da avaliação de

integridade e verificar pelos dados de PIG se os pontos detectados como suscetíveis aos mecanismos de falha por corrosão se desenvolveram.

Desta forma, o operador do duto poderá priorizar a manutenção das falhas por corrosão com base nos mecanismos que a gerou. Vamos então fazer uma análise separa de cada ponto de falha.

- Caso A (Figura 6.9): O duto estava alocado em solo não corrosivo e proteção catódica operando corretamente, porém foi detectado um defeito a ser reparável no duto. Neste caso, a causa provável foi corrente de interferência, uma vez que o duto estava aparentemente protegido da corrosão.

- Caso B: A corrosão foi confirmada pelo PIG instrumentado.

- Caso C: A corrosão foi confirmada, sendo que é possível ocorrer trincamento devido a instabilidade de solo.

- Caso D: A falha detectada pelo PIG está dentro dos limites aceitáveis pela norma. É importante verificar se próxima corrida de Pig este defeito não irá aumentar. Se isto ocorrer, este ponto poderá estar suscetível à correntes de interferência.

- Caso E: O Pig para detecção de trincamento localizou esta falha e comprovou o mecanismo inicialmente considerado, veja a análise da tabela 6.2.

Com base nestas informações, se o operador do duto tiver que realizar somente a manutenção de dois defeitos, ele poderá escolher os defeitos A (Corrente de interferência) e C (CST) que poderão ser mais críticos à integridade do duto.

A comparação com a segunda inspeção pela técnica DCVG irá comprovar os locais suscetíveis ao descolamento catódico, ocasionado pelo modo de falha danos pelo hidrogênio. A comparação com os dados de PIG confirmará os locais classificados como suscetíveis aos modos de falha corrosão externa, corrosão sob tensão e FH. O modo de falha referente a dano mecânico ocorre aleatoriamente. Neste caso, as análises de dados de PIG também servirão para detectar estes pontos ao longo do duto.

Esta metodologia deve ser aplicada continuamente durante toda a vida útil do duto. A inspeção do revestimento (Técnica DCVG) deve ser feita a cada 4 anos e a inspeção de perda de massa (Pig instrumentado) a cada 6 anos. A proteção catódica deve ser monitorada mensalmente. À medida que mais inspeções forem sendo realizadas, melhores e mais completos serão os bancos de dados a serem analisados de forma integrada. A análise integrada deve ser sempre orientada através dos passos propostos nesta metodologia. Este procedimento irá garantir a integridade estrutural do duto contra possíveis ameaças de falha por corrosão e danos pelo hidrogênio.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO

1. Todos os aços API X46, X60 e X80 apresentaram o mesmo comportamento eletroquímico quando polarizados em soluções sintéticas de solo, caracterizado por dissolução ativa. Este comportamento ocorre porque de acordo com a norma API 5L (API 5L, 2000), não são adicionados elementos de liga na composição destes aços para conferir a eles maior resistência à corrosão. Observou-se uma tendência de que os solos que apresentaram maior densidade de corrente anódica também apresentaram maior concentração de cloreto.

2. Não foi verificado processo de permeação pelo hidrogênio no potencial a circuito aberto. Ou seja, os aços da classe API testados não sofrem efeitos de permeação pelo hidrogênio mesmo quando em soluções desaeradas e sem imposição de potencial catódico.

3. Observou-se que os aços API X60 e X80 podem apresentar suscetibilidade à permeação em condições específicas impostas pelo sistema de proteção catódica. O aço API X80 apresentou um fluxo maior de permeação e menor tempo para atingir a saturação da densidade de corrente, ou seja, a permeabilidade do hidrogênio é maior no aço API X80. Estes resultados confirmam as precauções apresentadas pela norma ISO 15589-1 (ISO 15589-1, 2003) quanto a potenciais catódicos impostos em aços de alta resistência para condições de dutos *off-shore*. Foi observado, dentro das condições dos ensaios, que os aços API podem sofrer efeitos de permeação pelo hidrogênio em solos, sendo necessário considerar um mecanismo similar para dutos *on-shore*. O processo de permeação se assemelha a um processo de permeação estacionário, com um progressivo aumento de corrente com o tempo. Os ensaios mostraram que um potencial de polarização catódico de 300mV abaixo do potencial do aço em contato com o solo é capaz de induzir adsorção e permeação de hidrogênio nos metais testados. No potencial de 700 mV abaixo do potencial de corrosão ocorreu a densidade de corrente máxima. Neste caso, é importante ressaltar que a condição de 300 mV abaixo do potencial de corrosão já é representativa das

condições de serviço dos materiais no solo quando submetidos à polarização catódica pelo SPC.

4. A menor difusibilidade do hidrogênio no aço API X60 foi provavelmente devida ao maior número de inclusões observadas visualmente neste aço. As análises químicas e EDS mostraram que o aço API X60 apresentou desvio na concentração de Mn, sendo verificadas concentrações de Mn e S nas avaliações das inclusões pelo EDS.

5. Pode-se observar que ambos os aços apresentaram aproximadamente a mesma perda de ductilidade nos ensaios de tração BTD realizados a 700 mV abaixo do potencial de corrosão se comparados com os ensaios a 300 mV abaixo do potencial de corrosão, apesar da maior sobre-tensão gerada entre o potencial aplicado e a linha de equilíbrio H/ H^+ nos ensaios em 700 mV abaixo do potencial de corrosão. Este comportamento foi observado para ambas as soluções.

6. Os resultados de tração BTD com imposição de potenciais catódicos não podem ser interpretados apenas segundo o mecanismo proposto por Parkins (Parkins, 1994) para a ocorrência de CST em pH próximo do neutro. De acordo com o autor, o aço sofreria o efeito conjunto de dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio. Nos ensaios o aço sofreu somente efeitos de fragilização pelo hidrogênio. O mecanismo proposto por Parkins só ocorrerá se o potencial imposto estiver abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ e acima da linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+}. Este mecanismo de trincamento em pH próximo do neutro somente ocorreu quando realizou ensaios BTD sem imposição de potencias catódicos, ou seja, no potencial de corrosão. Nestes ensaios os aços situaram-se dentro do domínio de corrosão e abaixo da linha de equilíbrio H/H^+, segundo o digrama E vs pH. Com base nestes resultados fica evidente que nas condições dos ensaios descritos, a contribuição do hidrogênio no processo de trincamento se sobrepõe aos efeitos de dissolução anódica para os aços API.

7. As comparações entre os ensaios com taxas de deformação de 9 x 10^{-6} e 9 x 10^{-7} s^{-1} mostraram que o metal apresenta maior perda de ductilidade quando é ensaiado com taxa de deformação menor. Neste caso, o aço é mantido mais tempo dentro da solução agressiva, ou seja, os fenômenos de dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio podem agir mais intensamente devido o maior tempo de exposição do aço na solução.

8. O aço API X60 apresentou suscetibilidade ao mecanismo de FH quando mantido numa tensão abaixo da tensão limite de escoamento e sob polarização catódica, em uma condição mais próxima às condições de serviço de um duto, ou seja, sob carregamento estático no regime elástico e sob polarização catódica. O mesmo aço não foi suscetível ao mecanismo de CST por dissolução anódica nas mesmas condições. Estes resultados indicam que o mecanismo de CST ocorre quando o metal é tracionado plasticamente sob um regime de corrosão. A incidência de CST em dutos poderia ocorrer preferencialmente em locais de instabilidade de solo com deformação plástica no duto. Estes resultados indicam a necessidade de se monitorar os locais de instabilidade de solos com medidas de potencias *off* impostos pelo SPC.

9. Foi confirmada a alcalinização da superfície do metal devido a imposição de potenciais catódicos, esta dado é importante para que não se considere o pH do solo aquele medido na interface solo/duto. O diagrama E vs pH modificado, apresentado neste trabalho, considera valores de energia livre atualizados e diferentes íons o que permitiu ajustar potenciais de proteção mais adequados sob condições de alcalinização, com o domínio de imunidade do ferro alcançado em potenciais abaixo de –892 mV (ECS) para pH de 9,32.

10. A metodologia proposta permite analisar de forma lógica e integrada as informações de sistemas de proteção contra corrosão e dados de inspeção e manutenção. A primeira etapa preconiza a avaliação de integridade do revestimento, a ser realizada na fase de início de operação do sistema. A segunda etapa consiste na otimização do

sistema de proteção catódica. Para isso são propostos conceitos com relação aos critérios de proteção catódica baseados nos resultados de experimentos realizados e de informações coletadas na literatura. A terceira e última etapa engloba a análise de dados de inspeção para detecção de defeitos no metal. Esta metodologia aplicada continuamente permitirá consolidar bancos de dados mais consistentes.

11. Através do trabalho foi possível desenvolver diversas árvores de falha para cada mecanismo de corrosão que pode afetar um duto. Estas descrições servirão de base para se entender como cada mecanismo está atuando sobre a estrutura. As diferentes árvores de falha concebidas permitem definir os mecanismos de geração de defeitos detectados na terceira fase de execução da analise integrada. Com isto é possível atuar de forma preditiva eliminando-se as causas que levaram a incidência de um dano por corrosão ou evitar a sua propagação.

CAPÍTULO 8: TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos complementares para determinar, nas árvores de falha propostas, a importância relativa de fatores determinantes dos seguintes mecanismos:

- Corrosão interna.
- Trincamento interno.
- Dano pelo hidrogênio denominado Descolamento catódico.
- Influência de Correntes de interferência.
- Corrosão sob fadiga/Corrosão sob tensão sob fadiga.
- Realizar um estudo estatístico das árvores de falhas e metodologia de avaliação de integridade propostas neste trabalho.

CAPÍTULO 9 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELS, T., BICH, N., 2006, "ICDA case study – 43 year old sour gas pipeline", in: *IPC – International pipeline conference 2006*, Paper nº: 10421, Calgary, Canada.

API PUBL 1156 1997-11-00, 1999, "Effects of smooth and rock dents on liquid petroleum pipelines (fase II), first edition,

ASM Metals Handbook, 2003, "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection", in: Metals Handbook, v.13, ASM International.

ATTAR, M. M., JALILI, M. M., 2004, "Evaluation of Cathodic Disbondment of Three types of coating by DC and AD methods", Iran.

BAPTISTA, W., MAGALHÃES, F. C., 2002, "Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bactérias Redutoras Sulfato", in: *XXII Conbrascorr,* agosto.

BAPTISTA, W., OLIVIER, J. H., 1994, "Avaliação da Corrosividade do Solo e Sistema de Proteção Catódica na Região do Poliduto Olapa". *Comunicação interna Petrobrás*.

BARLO, T. J., 2001, "Origin and validation of the 100 mV polarization criterion", In: *Proceedings of the Corrosion 2001,* paper n° 01581.

BASTOS, I. N., 1999, "Corrosão sob tensão do aço inoxidável em meios ácidos", Tese de DS.c., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

BEAVERS, J. A., GARRITY, K. C., 2001 "100 mV polarization criterion and external SCC of underground pipelines", in: *Proceedings of the Corrosion 2001,* paper n° 01592.

BENMOUSSA, M. HADJEL, M. TRAISNEL, 2006, "Corrosion behavior of API 5L X-60 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution**"** *Materials and corrosion,* v. 57, pp. 771-777.

BERGER, D., ZERELLA, M., 2003 "Na LDC's integrity management program", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03182.

BRADFORD, S. A., 2002, "Practical Handbook of Corrosion Control in Soil", *CAST publications*, Canada.

BRASIL, S. L. C. D., OLIVEIRA, J. V. D., SILVA, J. M., 2006, "Estudos de características físico-químicas e eletroquímicas de solos.", in: *9ª Coteq – Conferência internacional sobre tecnologia de equipamentos*, nº: coteq-081, Salvador, Brasil.

BUENO, A H. S, CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A C G., 2004 "Laboratory evaluation of soil stress corrosion cracking and hidrogen embrittlement of API grade steels", in: *International pipeline conference 2004*, Canada, Calgary, N° IPC04-0284, outubro.

BUENO, A H. S, CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A C G., 2004, "Assessment of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of buried pipeline steels", in: *SEM2004 – 2004 SEM annual conference & Exposition on experimental and applied mechanics,* USA.

BUENO, A H. S, CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A C G., 2007, "Assessment of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of buried pipeline steels". *In: Book Environmentally-Induced Cracking of Materials*, Edited by Shipilov, S., Jones, R. and Olive, J. M., Elsevier Publications, v.2.

BUENO, A H. S., 2003, *"Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão em contato com o solo dos aços da classe API X46, X60 e X80",* tese de Msc, COPPE/UFRJ, Brasil, abril.

BUENO, A. H. S., CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A. C., 2004, "Morfologia de trincamento por corrosão sob tensão em aços API em extrato aquoso de amostras de solo e solução NS4", in: *24° Conbrascorr 2004,* n° 083_04, Rio de Janeiro, Brasil.

BUENO, A. H. S., VENTIN, F. F , CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A. C., 2003 "Avaliação da corrosividade de solos", in: *7° COETQ*, n° 199 03, Florianópolis, Brasil.

CAMPBELL, S. E., 2002, "The importance of internal corrosion control in pipeline integrity management", in: *Proceedings of the Corrosion 2002,* paper n° 02099.

CARTER, C., KENNY, J.P., 2002 "Cost effective pipeline risk based inspection", in: *www.safan.com*, technology overcoming problems, dezembro.

CHANEY, C., EASTMAN, A. D., 2003, "Moving the ECDA progress into an operating environment", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03187.

CHEN, W., WILMOTT, M., JACK, T., 2000, "Effect of Cathodic Protection on Neutral pH SCC Crack Initiation of X-70 Pipeline Steel". *NOVA NSERC Chair in Corrosion and Welding.* Calgary, Canadá.

CHENG, F., 2006, "Modeling the interaction of hydrogen, stress and dissolution in near neutral pH stress corrosion cracking of pipeline", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10544, Calgary, Canada.

CHENG, Y. F. and DU, Y. L., 1994, " Hydrogen-induced cracking of carbon steel weldment in the acid solutions", *Corrosion Science and Protection Techniques*, v. 6, p. 255.

CHOONG, E., BEETS, J., 2006, "Data management as the foundation of integrity management", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10422, Calgary, Canada.

CLIFFORD *et. al,* 2006, "Interpretation external corrosion on underground pipelines", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10176, Calgary, Canada.

CLYNE, A. J., CAZENAVE, P. B., SOUZA, B. G., *et al.*, 2003, "The use of benchmarking to measure the effectiveness of an integrity management plan". In: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03150.

CORNEJO, A, MULLER, F., 2004, "Medições de potenciais passo a passo e, tensão contínua e alternada – estudo real de um gasoduto", in: *24th Conbrascorr,* Rio de janeiro, Brasil.

COSHAM, A., 2006. "Pipeline Integrity Evaluations and Engineering Assessments", in: *International Pipeline |Congress,* Mini Curso oferecido pela Boreas Consultants Limited and Penspen Group.

CRAIG, B., 2003, "Introduction to Environmentally Induced Cracking", ASM Metals Handobook, v. 13, p. 345.

DEY, P. K., 2001 "A Risk-based model for inspection and maintenance of cross-country petroleum pipeline", *Journal of quality in maintenance engineering*, v. 7, No. 1, pp. 25-41.

DEY, P. K., OGUNLANA, S. O. AND NAKSUKSAKUL, S., 2004, "Risk-based maintenance model for offshore oil and gas pipelines: a case study", *Journal of quality in maintenance engineering*, v. 10, No. 3, pp. 169-183.

DOCUMENTO ASME B31.11-1989, 1989, "Slurry transportation piping systens". ASME Code For Pressure Piping, B31. *ASME – The American Society of Mechanical Engineers,* New York.

DOCUMENTO ASME B31.8S-2001, 2001, “Managing system integrity of gás pipelines”. ASME Code For Pressure Piping, B31. *ASME – The American Society of Mechanical Engineers,* New York.

DOCUMENTO ASME B31G-1991, 1991, “Manual for determining the remaining strength of corroded pipelines – A supplement to ASME B31 code for pressure piping”, *ASME – The American Society of Mechanical Engineers,* New York.

DONNETT, J., TURK, T., 1994, “Criteria for the cathodic protection of reinforced concrete bridge elements”, *Technical alert – ELTECH Research Corporation,* Fairport Harbor, Ohio. National Research Council.

DUTRA, A. C., NUNES, L. P., 1991, “Princípios Básicos de Proteção Catódica”. In: McKlausen, Rio de Janeiro, *Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão*, 2 ed., capítulo5.

EDMONDSON *et. al.*, 2006, “Low Application Temperature Graded Structure Polyolefin Coating System Based on a Next Generation FBE for Strain-Based Design Pipelines Using High Strength Steel”, in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10152, Calgary, Canada.

ELBOUJDAINI, M., *et al.*, 2000, “ Initiation of stress corrosion cracking on X-65 linepipe steels in near-neutral pH environment”, in: *Proceedings of the 3th International Pipeline Conference, ASME*, Calgary, Canada, V.2.

FENG, Z, 2005 “Hydrogen Permeability and Integrity of Hydrogen Transfer Pipelines”, in: *DOE Hydrogen Program* – FY 2005 Progress report.

FERREIRA, C. A. M., 2004, “Estudo da corrosão pelo solo-Avaliação da corrosividade de solo do Continente Antártico e da região Sudeste do Brasil. tese de Msc, COPPE/UFRJ, Brasil.

FESSLER. R. R., RAPP, S., 2006, “Method for Establishing Hydrostatic Re-Test Intervals for Pipelines with Stress-Corrosion Cracking”, in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10163, Calgary, Canada.

FILHO, M. P., 2003, *Aplicação de IBR, Inspeção Baseada em Risco a Oleodutos Segundo o API 581 BRD*, Tese de M. Sc – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

FREITAS, D. S., NEWMAM, R. C., 2004, “Estudo interfacial do descolamento catódico em revestimentos orgânicos através de medidas eletroquímicas”, in: *24° Conbrascorr 2004,* n° 076_04, Rio de Janeiro.

FREITAS, D. S., SCANTLEBURY, D., 2004, “Técnicas de avaliação do descolamento catódico em revestimentos utilizados em dutos enterrados”, in: *24° Conbrascorr 2004,* n° 071_04, Rio de Janeiro.

GABETA, G., *et al*., 2001, “Strain rate induced stress corrosion cracking in buried pipelines”. *British Corrosion Journal*, v. 36, n. 1.

GENTIL, V., 1996, *Corrosão.* 3ª ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora.

GIRARD, R., “Corrosion Trait. Protect Fin.”, 18, n. 2, 75, 1970

GOMES, J. A C. G., 1991, “Estudo da Corrosão Sob Tensão de Um Aço ABNT 304 Através das Técnicas de Defromação Dinâmica sob Tração e Impedancia Eletroquímica”. Tese de DS.c., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

GONZALÉZ, J. J., BENTOLILA, A., 2000, “Estudo da PDVA sugere que solos com pH próximo do neutro não contribuem para a CST”. *Tecnologia de Corrosão PDVA,* v. 83, n. 5, pp.1-11, Junho.

GRAY, D., 1975, Paper A3, Proc. 1st International Conference on the Internal and External Protection of Pipes, BHRA, Durham.

GRI – Annual report, 1990, "Microbiologically influenced corrosion in the natural gas industry", *Gas research institute,* 1990.

GUEDES, F. M. F, 1997, *"Avaliação do efeito da concentração de íon sódio e do pH na permeação de hidrogênio em um aço ASTM GR36"*, tese de Msc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

GUEDES, M. O., 1997, "Avaliação da fragilização pelo Hidrogênio em juntas soldadas de um aço Carbono – Manganês, (RJ), tese de Msc, COPPE/UFRJ, Brasil.

HAO, F., YIN-SHUN, W., GUANG-ZHONG, X., 2005, SCC initiation for X42 pipeline steel high pH carbonate-bicarbonate solution under cathodic polarization", in: 16th International Corrosion Congress – ICC, China, Beijing.

KANE, R. D., EDEN, D.A, EDEN, D.C., 2003, "Online, real-time corrosion monitoring for improving pipeline integrity – technology and experience", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03175.

KARIYAWASAM, S. *et. al.,* 2006, "Comparison of Technologies for SCC Threat Validation and Assessment", ", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10434, Calgary, Canada.

KATZ *et al.*, 2006, "SCC Management and Integrity Planning in a Gas Pipeline", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10180, Calgary, Canada.

KING, F. *et. al.*, 2006, "Effect of Transitions in the Water Table and Soil Moisture Content on the Cathodic Protection of Buried Pipelines", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10171, Calgary, Canada.

LAFRAIA, J. R. B., 2001, *"Manual de confiabilidade, mantenabilidade e disponibilidade"*. Rio de Janeiro, Editora Qualitymark, Petrobrás.

LEEWIS, K. G., 2003, "Pipeline integrity & direct assessment", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03191.

LEVINE, D. M., 2000, "Introdução e coleta de dados", *Estatística: Teoria e Aplicações,* Livros técnicos e científicos editora, R.J. , 1ª edição, capítulo 1, Rio de Janeiro.

LEWANDOWSKI, D., 2002, "Gas pipelines corrosion data analysis and related topics", *Master thesis*, Delft University of technology, The Netherlands.

MAGALHÃES, F. C. M., BAPTISTA, W., PENNA, M. O., *et al.,* 2002, "Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bactérias Redutoras de Sulfato", In: *6° COTEQ,* Salvador BH.

MAIER, C. *et. al.*, 2006, "Interpretation of External Cracking on Underground Pipelines", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10176, Calgary, Canada.

MASILELA, Z, PEREIRA, J., 1998, "Using the direct current voltage gradient technology as a quality control tool during construction of new pipelines", *Engineering Failure Analysis,* v. 5, pp.99 – 104.

MCKAY J.S., BIAGIOTTI S.F., HENDREN, E.S., 2003 "The challenges of implementing the internal corrosion direct assessment method", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03185.

MCQUEEN, M., BURKS, W., WALLACE, V. *et al.,* 2003, "A quantitative probabilistic approach external corrosion direct assessment using structural reliability analysis", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03192.

MINXU, L., XINWEI, Z, JINHENG AND L, ZHENQUAN, B., 2003, "In-service oil and gas pipeline safety assessment practice and progress in China", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03152.

MIRANDA, P. E. V., CHICOT, D., LESAGE, J., BARTIER, O., ZAMPRONIO, M. A., 2000, "Influence of Hydrogen Contamination on the Tensile Behavior of Plasma Ion Nitrided Steel." *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, Suiça, v. 282, n. 1-2, p. 203-212.

MOGHISSI, O., NORRIS, L., DUSEK, P., *et al.,* 2002, "Internal corrosion direct assessment of gas transmission pipelines", in: *Proceedings of the Corrosion 2002,* paper n° 02087.

MOGHISSI, O., PERRY, L, COOKINGHAM, B., *et al.,* 2003, "Internal corrosion direct assessment of gas transmission pipelines – application", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03204.

MUHLBAUER, W. K., 2004, "Pipeline risk management manual", *Chapter 4 – Corrosion index*, Elsevier, USA.

N-2364, 1991, "Avaliação de corrosão interna através de cupom instalado em provadores", Norma Petrobrás.

NACE RP0169, 2002, "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems", NACE – The National Association of Corrosion Engineers, Texas.

NACE RP0204, 2004, "SSCDA - Stress corrosion cracking direct assessment", NACE – The National Association of Corrosion Engineers, Texas.

NACE RP0502-2002, 2002, “Pipeline external corrosion direct assessment methodology”, in: *NACE International*, Houston, TX.

NACE STANDARD RP0775-99, 1999 “Standard recommended practice – Preparation, Installation, Analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations”, Nace – The National Association of Corrosion Engineers, Texas.

NATIONAL ENERGY BOARD, report of the inquiry, 1996, “ Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil Gas Pipelines”.

NEVEUX, M., 1968, “La Corrosion des Conduites d’Eau et de Gas – Causes et Remèdes, Éd. Eyrolles”, Paris, pp. 169-170.

NORMA API 1160, 2001, “Maging System Integrity for Hazardous Liquid Pipelines”, primeira edição, novembro.

NORMA API 580, 2002, “Risk-based Inspection”, primeira edição, maio.

NORMA API 581, 2000, “Risk-based Inspection – Base Resource Document”, primeira edição, maio.

NORMA API 5l, 2000, “Specification for Line Pipe”, Julho.

NORMA ASTM E 8-00b, 2000, “Standard test methods for tension testing of metallic materials”, abril.

NORMA ISO 15589-1, 2003, “Petroleum and natural gas industries – Cathodic protection of pipelines transportation system”, *Part:* 1, On-land pipelines, Published in Switzerland.

OKATA, S., OGBULIE, S, GEORGE, T., 2003, "How corrosion management system enhances pipeline integrity in oil and gas exploitation and production company in the Niger delta of Nigeria", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03165.

OLIVEIRA, J. R, 2007, "Aplicação de métodos eletroquímicos para determinação da corrosividade do solo", tese de Msc, COPPE/UFRJ, Brasil.

OS., M. T. V., MASTRIGT, P. V., FRANCIS, A., 2006, "An External Corrosion Direct Assessment Module for a Pipeline Integrity Management System", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10159, Calgary, Canada

PAPAVINASAM, S., REVIE, R. W., ATTARDO, M., 2004, "Selection of external coatings for Northern pipelines: laboratory methodologies for evaluation and qualification of coatings", in: *International pipeline conference*, nº IPC-0244, Calgary, Canada.

PARKINS, R. N., BLANCHARD, W. K. AND DELANTY, B. S., 1994 "Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact With Solutions of Near Neutral pH". *Corrosion,* v. 50, n. 5, pp. 394 – 408, Maio.

PAYER, J. H., GERVASIO, D., TRAUTMAN, B., *et al.*, 1992, "*Fundamental research on disbonding of pipelines coatings",* Department of material science and engeneering, Cleveland – Ohio.

PERDOMO, J. J., MEDINA, R. J., 2000, "Risk-based analysis suggests expanding maintenance interval", *Corrosion & Pipe Protection,* v. 83, N° 3, março.

PEZZI, M., CARVALHO, J.F. A. A, GLOVEN, M., 2004, "Challenges in the development of a risk management system for natural gas and hazardous liquid pipelines", In: *International Pipeline Conference 2004,* Calgary, Canada N° IPC04-0411, outubro.

PEZZI, M., FREIRE, J. L. F, 2004, "Application of risk based inspection methodology of API 581 BRD to oil pipelines", in: *International Pipeline Conference 2004,* N° IPC04-0415, Calgary, Canada.

PONCIANO, J. A C. G., BUENO, A. H. S., 2003, "Avaliação preliminar de processo corrosivo externo e de suas medidas de controle em minerodudo enterrado", *Projeto Coppetec*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

PONCIANO, J. A C. G., BUENO, A. H. S., 2006, "Avaliação de processo corrosivo em etilenoduto", *Projeto Coppetec*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

POURBAIX, M, 1974, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Nace international, 2 ed., Bélgica, Cebelcor.

POURBAIX, M., 1963, *Atlas D'Équilibres Életrochimiques à 25 ^{0}C,* Paris, Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion (CEBELCOR).

Programa Outkumpu HSC Chemistry ^{R} for Windows, versão 4.0.

RANKIN, L. G., 2004 "Pipeline integrity information integration", in: *Proceedings of the Corrosion 2004,* paper n° 04175.

RIBEIRO, A. C., 2003 "Evaluation results on the effectiveness of the corrosion protection system for underground pipelines, using the DC-Voltage gradient technique", in: *Rio pipeline 2003 – conference & exposition,* n° IBP428_03.

ROBINSON, W. C., 1993, "Testing Soil for corrosiveness", Materials Performance, Intermountain Corrosion Service Inc., National Association of Corrosion Engineers Publisher, vol. 32, n^{o}4, pp. 56-58.

RODRIGUES, L. M., DICK, L. F. P., 2005, "Estudo da corrosividade de solos ao longo dos oleodutos OSCAN, ORSUL e ORNIT", In: *8ª COTEQ* , Salvador BA.

ROMANOFF, M., 1957 "Underground Corrosion". *NBS Circular = 579.* National Bureau of Standards. Abril.

SCHMIDT, M., SCHMIDT, J. T., 2003, "Practical application of the internal corrosion direct assessment process for natural gas pipelines", in: *Proceedings of the Corrosion 2003,* paper n° 03189.

SERRA, E. T. AND MANNEIMER, W. A, 1981 "On the effect of potential and current oscillations on the corrosion bahavior of aluminum", poster paper n° 149, in: *8th International Congress on Metallic Corrosion,* Mainz, outubro, 1981.

SERRA, E. T. *et al*, 1979 "On the influence of alternating current on corrosion of Aluminum and copper in contact with soil", in: *Proceedings of the Corrosion 1979,* paper n° 55, Atlanta, março.

SERRA, E. T., 1982 "Corrosão pelo solo: agentes, avaliação e soluções", in: *Eletricidade Moderna,* (junho), pp. 28-36, Junho 1982 .

SERRA, E. T., 2006, "Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo", *publicado pelo CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica*, Rio de janeiro.

SHIPILOV, S. A, LE MAY, L., 2005, "Structural Integrity of aging buried pipelines having cathodic protection", *Engineering Failure Analysis*, v.13, pp.1159-1176.

SILVA, J. M., RIBAS, R. M., TERSARIOL, L. H., 2004, "Determinação de cloretos em solos e classificação de sua agressividade na corrosão de materiais metálicos pelo solo", In: *8º COTEQ*, Salvador BH.

SIQUEIRA, P. T., BUENO, A H. S, PONCIANO, J. A C. G, 2005, "Effect of cathodic potencial on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution", in: *ICC – International Corrosion Congress,* China.

SIQUEIRA, P. T., BUENO, A H. S, PONCIANO, J. A C. G, 2005, "Effect of cathodic potencial on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution", in: *ICC – International corrosion congress,* China.

SMITH, R. W., BARRETT, Z., 2006, "Direct Assessment (DA) White Paper", in: *IPC – International Pipeline Conference 2006*, Paper nº: 10003, Calgary, Canada.

SOLDEVILA, J., GENESCÁ, J., 2000 "Monitoring of a ICCP buried pipeline by DCVG: A case of real coating state vs suspected from pipe to soil potential readings", in: *Procainsa,* Barcelona.

SOUZA, B. G., OLIVIER, J. H. L., 2002, "Circumferential SCC in Pipeline Due to Land Creeping". *In: 4th International Pipeline Conference*, pp.1-9, Canadá, Sep-OUT.

STARKEY, R. L., WRIGHT, K. M., 1945, "Anaerobic Corrosion of Iron in Soils", *Amer. Gas. Assoc*., NY.

TECHNICAL REPORTS, 2005 "Integrity management program delivery older DTRS56-02-D-70036", in: http://primis.phmsa.dot.gov/iim/techreports.htm, USA.

THOMAS, S. M. J. J., PRAGER, L.H., VOERMANS, C. V. M., *et al.*, 2002, "Deterministic pipeline integrity assessment to optimize corrosion control and reduce cost", *in: Proceedings of the Corrosion 2002,* paper n° 02075.

TILLER, A K., CORR., M. I., 1984 "A review of the European Research effort on microbial corrosion between 1950 and 1984", in: *National Corrosion Service, National P hysical Laboratory,* Middlesex, UK.

TOMASHOV, N. D., MIKHAILOVSKY, 1959, "Corrosivity of Soils", in: *Corrosion,* v.15, pp. 777, fevereiro.

TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., 1972, "Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures", In: *Chinica Pura ed Applicata,* v. III, Sezione V, n. 4, pp. 43-59.

VIEIRA, L. S., 1975, "Manual da ciência do solo", *ed. Agronômica Ceres*.

VON BAECKMANN, W., SCHWENK, W., PRINZ, W., 1997, *"Handbook of cathodic corrosion protection – Theory and practice of electrochemical protection processes",* 3 ed., Houston, Texas, Gulf Publishing Company.

WANG, J. Q. AND ATRENS, A., 2003, "SCC initiation for X65 pipeline steel in the "high" pH carbonate/bicarbonate solution". Corrosion Science, V. 45, pp. 2199-2217.

WYATT, B. S., 2003, "Advanced systems of over line assessment of coatings and cathodic protection", In: *Umist cathodic protection conference*, Manchester.

YAN, M. AND WENG, Y., 2006, "Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging", Corrosion Science, V. 48, pp. 432-444.

ZHENG, W., 1996, "Pipeline SCC in near neutral pH environment: recent progress", in: Proceedings of the 1th International Pipeline Conference, ASME, Calgary, Canada, V.1.