

# Corrosão sob tensão em aço aspergido termicamente utilizado em componentes de estruturas *offshore*

Leila M. F. Gomes<sup>1</sup> & Iduvirges L. Müller<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Materiais e Construção – FURG, Rio Grande, RS – [leila@dmc.furg.br](mailto:leila@dmc.furg.br)

<sup>2</sup> Laboratório de Pesquisa em Corrosão – UFRGS, Porto Alegre, RS – [ilmuller@vortex.ufrgs.br](mailto:ilmuller@vortex.ufrgs.br)

**RESUMO:** A susceptibilidade à corrosão sob tensão de um aço de alta resistência mecânica aspergido termicamente, empregado em componentes de plataformas *offshore*, foi avaliada mediante a técnica de ensaio de tração com baixa taxa de deformação e metalografia da fratura. Os ensaios foram realizados em água do mar sintética ao potencial de corrosão e a um potencial catódico, utilizando-se amostras de aço revestidas termicamente com alumínio pelo processo de aspersão com *plasma spray*. O comportamento de amostras ensaiadas ao ar foi usado como parâmetro para avaliação do desempenho do aço em água do mar. Os resultados obtidos indicam que o aço revestido é susceptível à corrosão sob tensão em água do mar, sendo que o mecanismo de fragilização envolve a ruptura prematura dos revestimentos e a participação do hidrogênio.

**ABSTRACT:** The susceptibility to stress corrosion cracking of aluminum coated high strength steel employed in offshore components were evaluated by slow strain rate test and microscopical observation of fracture surface. The tests were made in syntetic seawater with steels specimens thermally spray coated with aluminum at the open circuit potential and at a cathodic potential. The behaviour of the steel in air was used as a comparison to quantify the performance in seawater .The results showed that the steel was susceptible to stress corrosion cracking. The mecanism of craking involves coatings rupture and hydrogen enbrittlement.

**KEY WORDS:** Stress corrosion cracking, thermal sprayed coatings, high strength steels.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de estruturas “offshore” para exploração de petróleo em águas cada vez mais profundas, envolve a utilização de materiais cujas propriedades mecânicas sejam capazes de se adequarem às severas condições de carregamento exigidas em serviço. Em alguns componentes dessas estruturas, aços de média ou alta resistência mecânica são utilizados para este fim. Entretanto, componentes estruturais desses aços, imersos em água do mar, além de estarem sujeitos a ação de esforços mecânicos críticos ( níveis elevados de tensões, tensões cíclicas de carregamento) estão expostos ao ataque corrosivo provocado pelo meio, cujo efeito combinado, muitas vezes conduz à fratura frágil prematura e o comprometimento dessas estruturas.

Para eliminar e/ou atenuar o efeito nocivo da água do mar sobre o aço é comum protegê-lo com revestimentos metálicos [3] os quais além de exercerem uma barreira física ao ataque agressivo têm a função de proteção catódica. O processo de revestimento consiste na aspersão térmica de Al ou Zn finamente pulverizados, formando uma camada protetora de longa duração[1, 6]. Entretanto, apesar da comprovada eficiência de proteção desses revestimentos sobre o aço, a grande maioria dos estudos mostram potenciais de corrosão nas faixa de -800 a -950mVecs para o aço recoberto por Al, e de -1000 a -1050mVecs para o recoberto por Zn, para espessuras de recobrimento de aproximadamente 250µm, a temperatura ambiente[5]. Esta situação expõe os aços de alta resistência mecânica ao risco de corrosão sob tensão, CST [4], usualmente definida em termos de um processo de fratura frágil por trincamento, que requer a ação simultânea de tensões de tração e de um meio corrosivo específico.

O presente estudo avalia o comportamento do aço API X65 aspergido termicamente, utilizado em estruturas *offshore* frente a CST no potencial de corrosão.

Uma camada de alumínio, de aproximadamente 250µm. de espessura, foi depositada pelo processo de aspersão térmica por *plasma spray*, sobre corpos de prova de aço API X65 normalmente usados em componentes submersos de estruturas *offshore*. As amostras revestidas foram colocadas em uma célula eletroquímica, contendo água do mar sintética arejada, adaptada a uma máquina de tração e tracionadas até a ruptura através de ensaio com baixa taxa de deformação. Os testes foram realizados a temperatura ambiente e ao ar e ao potencial de corrosão.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Corpos de prova de aço X65 de seção circular livres de entalhe, foram usinados conforme norma NACE TM 0177-90 ( Figura 1 ), a partir de barras cortadas de um tubo, na direção longitudinal, lixados, polidos e revestidos ao longo de suas seções reduzidas de área, com fio de Al 99,0 % Metco Aluminun 1/8, pelo processo de aspersão térmica por *plasma spray*, até atingirem espessura média de 250 µm. As zonas não revestidas receberam uma camada de resina epóxi ( ARALDITE® ) para evitar o contato do aço com o eletrólito. As tabelas 1 e 2 listam a composição química e as propriedades mecânicas do aço. As condições de ensaio e dimensões dos corpos de prova estão apresentadas na tabela 3.

**TABELA 1 :** Composição química do aço X65.

Elem.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Ti	Pb	Sn
%	0,13	0,24	1,31	0,022	0,005	0,02	0,01	0,01	0,028	<0,01	0,006	0,005	0.002

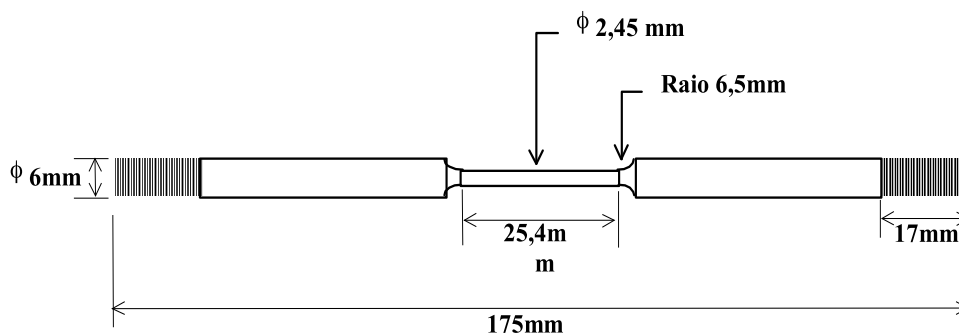
**TABELA 2 -** Propriedades mecânicas do aço X-65.

<b>Propriedades mecânicas</b>
-------------------------------

Limite de escoamento(MPa)	521,7
Limite de resistência (MPa)	623,8
Alongamento %	16,00
Dureza(R <sub>c</sub> )	12

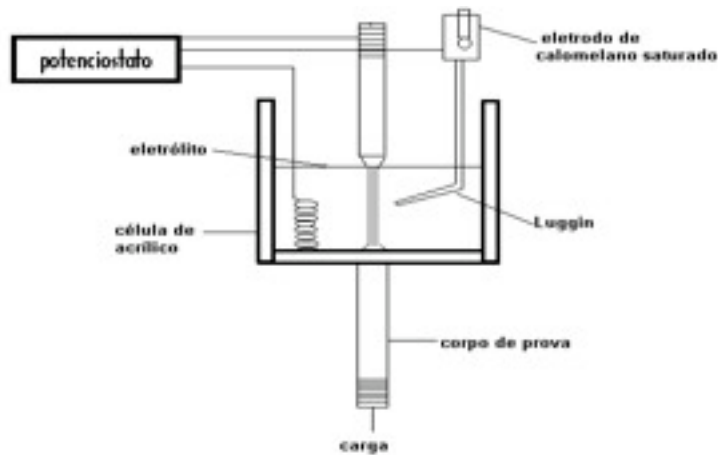
**TABELA 3** – Parâmetros de teste para ensaio de CST.

<b>Parâmetros de Ensaio</b>	
Diâmetro da amostra (mm)	2,45
Eletrólito	água do mar ASTM D1141-75
Espessura do revestimento $\mu\text{m}$	~ 250
Velocidade de teste (mm/s)	$1,57 \cdot 10^{-5}$
Temperatura	ambiente
Potencial de Corrosão(mVecs):	- 850



**FIGURA 1:** Dimensões dos CP, “*subsize*” de acordo com a Norma NACE TM 0177-90.

Os testes de corrosão sob tensão foram realizados em máquina de tração EMIC modelo DL 2000 com taxa de aplicação de carga de  $1,57 \times 10^{-5}$  mm/s. Os corpos de prova foram colocados em célula eletroquímica ( Figura 2 ), contendo água do mar sintética de acordo com a norma ASTM D1141, pH = 8,2. O conjunto foi fixado na máquina de tração onde os CPs permaneceram por um período de 24 horas sem carregamento com o objetivo de facilitar a entrada de hidrogênio através da superfície do substrato. Após o repouso, os CPs foram tracionados, a temperatura ambiente, no potencial de corrosão do conjunto aço/revestimento (aprox. - 850mVecs ) até a ruptura. O potencial eletroquímico foi monitorado por potenciostato Tacussel modelo PRT 20-2X, eletrodo saturado de calomelano de junção simples e contra-eletrodo de fio de platina .



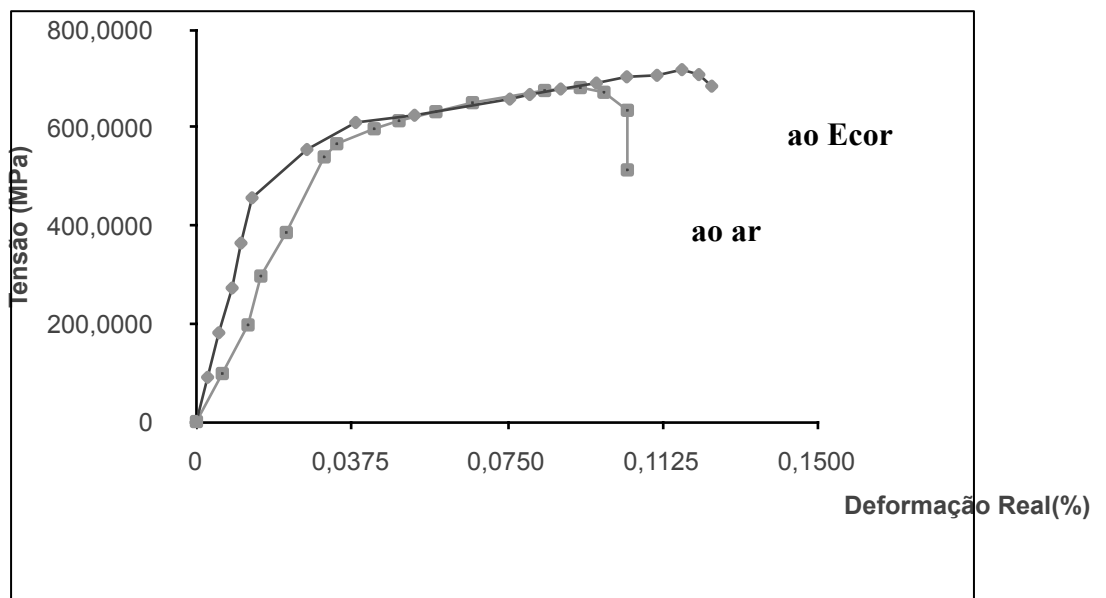
**FIGURA 2:** Esquema simplificado da célula eletroquímica.

Após a ruptura os corpos de prova foram lavados com água, desidratados com acetona e secos em jato de ar quente.

A susceptibilidade a CST e/ou fragilização pelo hidrogênio, bem como a eficiência do revestimento foi avaliada mediante as curvas tensão real ( $\sigma_r$ ) x deformação real ( $\epsilon$ ). Foram determinados o grau de tenacidade ( $U_f$ ) e as elongações percentuais ( $\epsilon$ ) desde o início do carregamento até a ruptura. Com o intuito de confirmar os resultados, os CPs fraturados foram analisados na superfície lateral e zona da ruptura, por Microscópio Ótico Zeiss modelo Stemi 2000-C.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de CST estão apresentados pela Figura 3 e pela Tabela 4. A figura 3 apresenta as curvas de tração obtidas mediante ensaio de tração com baixa taxa de deformação, correspondentes à ruptura ao ar e ao potencial de corrosão. As curvas foram plotadas na forma de tensão real ( $\Delta_r$ ) x deformação real ( $E$ ), à partir da conversão dos dados provenientes das curvas tensão ( $\delta$ ) x deformação ( $\epsilon_0$ ) convencional, baseada nas dimensões originais do corpo de prova, fornecidos por software de aquisição de dados específico da máquina de tração.



**FIGURA 3** – Curvas tensão real ( $\Sigma_r$ ) x deformação real (E) do aço revestido com Al ensaiado ao ar e em água do mar sintética no potencial de corrosão de  $-850$  mVecs,

O modelo de curva correspondente ao ensaio realizado ao ar, demonstra um comportamento em tração com considerável alongamento e redução de área, típicos de materiais dúcteis. O aço API X65 tracionado ao ar apresenta um fratura precedida de boa capacidade de deformação plástica com alongamento de 13,3% e redução de área ao redor de 76%, conforme Tabela 4. Os valores encontrados sugerem um baixo grau de encruamento do material na condição de recebimento.

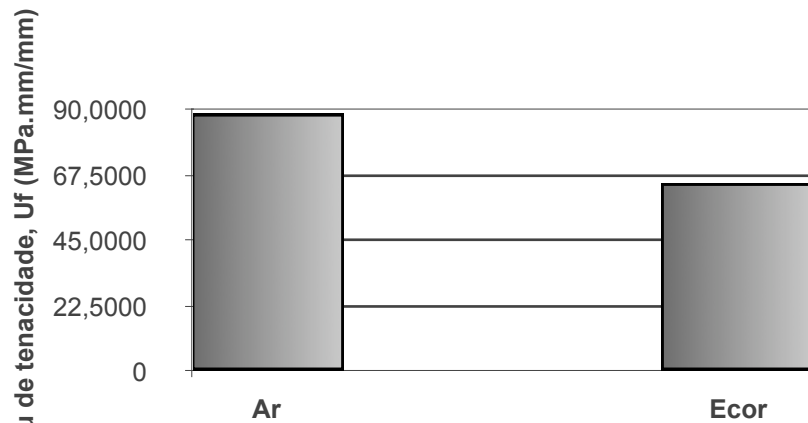
**TABELA 4** - Propriedades mecânicas apresentadas pelo aço API X65 nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação realizados ao ar e em água do mar sintética.

<b>CORPO DE PROVA</b>		<b>Limite de Escoamento, <math>\sigma_{es}</math> (MPa)</b>	<b>Limite de Resistência, <math>\sigma_{re}</math> (MPa)</b>	<b>Limite de Ruptura, <math>\sigma_{ru}</math> (MPa)</b>	<b>Elongação, <math>\epsilon</math> (%)</b>	<b>Estricção, <math>S</math>(%)</b>
<b>Revestido com Al</b>	Ar	610,2	718	684,3	12,4	73
	Ecor	553,0	681,4	513,5	10,4	31

As curvas apresentadas pela Figura 3 mostram que o comportamento do aço durante o carregamento no potencial de corrosão demonstra ser semelhante ao encontrado nos ensaios realizados ao ar, diferindo na região final da curva, região de encruamento não uniforme. Observa-se, neste trecho uma redução significativa da tensão, indicando tendência à fragilidade. Apesar do comportamento da curva indicar deformação plástica antecedendo a fratura, a deformação do aço em água do mar no potencial de corrosão é reduzida em 48% de sua capacidade original. Desta forma, o mecanismo de CST estaria relacionado com um processo de dissolução anódica do metal, no qual a iniciação da trinca seria provocada pelo crescimento lento de pites na superfície do aço. Após atingir um certo tamanho e profundidade a trinca se propaga rapidamente causando fratura frágil no metal[7]. Deve-se chamar a atenção de que o potencial de corrosão encontrado nestes ensaios é relativamente elevado, comparado com outros trabalhos que mostram o Ecor de aços em água do mar mais próximos a  $-600$  mV[8]. Portanto, com mais razão, o ensaio de tração realizado neste potencial de  $-440$  mV poderia resultar em uma corrosão-sob-tensão por mecanismo de dissolução anódica. Dificilmente poderia ser aplicado aqui o que tem sido encontrado para aços de mais alta resistência, que podem romper por fragilização por hidrogênio em potenciais anódicos, sendo o hidrogênio proveniente de dentro dos pites, na solução acidificada aí existente. No presente caso, o potencial é demasiadamente alto para haver liberação de hidrogênio mesmo no interior de pites.

As áreas sob as curvas  $\delta_r$  x  $\epsilon$  representam o grau de tenacidade ( $U_t$ ), definido como sendo a energia absorvida pelo material por unidade de volume, desde o início do ensaio de tração até a ruptura. O grau de tenacidade de cada curva foi determinado por meio de software em linguagem FORTRAN, específico para a determinação de valores de áreas sob curvas. Os graus de tenacidade, dos CPs ensaiados, estão indicados no gráfico de barras mostrado pela Figura 4.



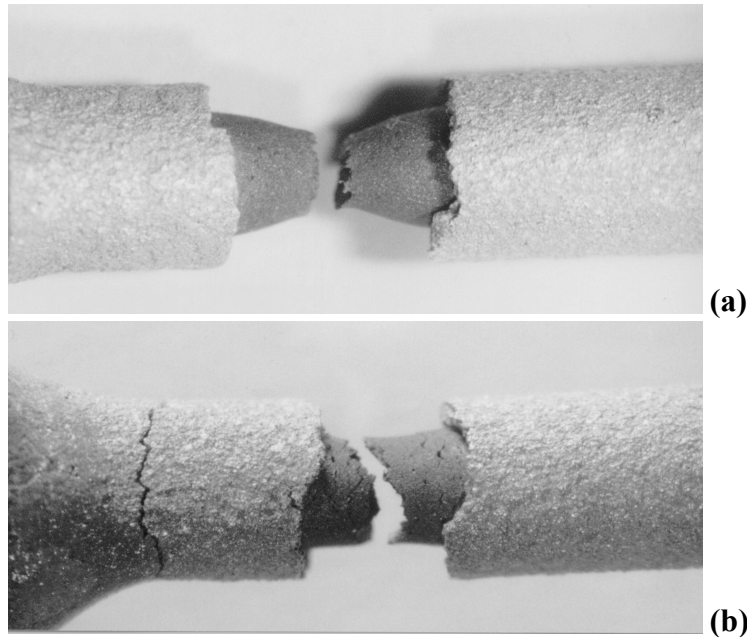


**FIGURA 4:** Graus de tenacidade do aço API X65 revestido com Al, obtidos dos ensaios de tração lenta ao ar e ao potencial de corrosão em água do mar, Ecor.

Conforme a Tabela 4, os valores encontrados para os graus de tenacidade, são de 64,8 MPa.mm/mm para o CP tracionado em água do mar e, de 88,7 MPa. MPam/mm para o CP ensaiado no ar, indicando que o primeiro apresenta uma redução de aproximadamente 27% na capacidade de absorção de energia por unidade de volume para a fratura.

A redução no grau de tenacidade do aço em água do mar, deve estar associada à fragilização por hidrogênio considerando ser, o potencial de eletrodo, relativamente baixo garantindo a proteção catódica do aço[2]. Desta forma, é difícil associar o mecanismo da fratura frágil a algum processo anódico neste potencial. A suscetibilidade detectada por este método não é muito significativa, o que em parte pode ser creditado ao fato de o aço ensaiado não ser de resistência muito elevada. Porém, há possibilidade de que estes resultados se modifiquem no caso de se deixar o corpo de prova por mais tempo imerso antes da realização do teste, desde que o processo de ruptura esteja realmente ligado à absorção de hidrogênio a partir da reação catódica. Como, por outro lado, o presente tipo de ensaio leva o material até a fratura, expondo necessariamente o aço ao meio corrosivo em algum momento, fica por verificar-se o comportamento do material revestido para cargas inferiores ao longo do tempo, afim de verificar a possibilidade da fragilização por difusão de hidrogênio através do metal do revestimento, ou ainda, através dos poros deste.

As figuras 5(a) e 5(b) apresentam as macrografias das CPs revestidos com Al, ensaiados no ar e em água do mar ao potencial de corrosão, respectivamente.



**FIGURA 5:** Fractografias da zona fraturada dos CPs de Aço X65 aspergido com Al tracionados (a) ao ar e (b) ao Ecor.

Durante os ensaios de CST, observou-se a ruptura prematura dos revestimentos, tanto no ar como em água do mar, ficando o aço exposto ao ambiente. Ocorre que os revestimentos metálicos são originados da deposição de minúsculas partículas que aderem ao substrato e entre si, sendo assim, a capacidade de deformação destas camadas está associada ao grau de coesão entre as partículas e ao grau de adesão ao substrato.

A fotomicrografia do CP revestido com Al tracionado em água do mar, figura 5(b), revela, na zona de fratura, a ocorrência de bem pouca redução de área e a existência de pequenas trincas na direção transversal ao deslocamento, indicando fratura frágil precedida por alguma deformação. Este comportamento pode estar vinculado ao par galvânico aço-Al formado através da ruptura prematura do revestimento fazendo com que o Al aja como protetor catódico do aço, o qual fica isento de um ataque imediato do eletrólito.

#### 4. CONCLUSÕES

1) O revestimento de Al demonstra ser eficiente na proteção a CST, de aço de alta resistência mecânica, imerso em água do mar sintética, no potencial livre de corrosão.

2) A ruptura prematura do revestimento durante os ensaios de CST realizados no potencial de corrosão do par galvânico aço-Al, cria uma situação favorável à CST de aços de alta resistência mecânica em água do mar.

3) O menor valor encontrado para o grau de tenacidade, a tendência a fratura frágil indicada pelas curvas tensão x deformação real e o aspecto físico da fratura evidenciando uma zona de ruptura sem deformação com a presença de trincas são indicativos da suscetibilidade a CST dos aços de alta resistência mecânica revestidos com Al, quando tracionados em água do mar sintética ao potencial livre de corrosão.

4) O mecanismo de fratura observado deve estar associado à fragilização por hidrogênio, dado os baixos valores dos potenciais de corrosão.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARTER, V. E. **Metallic coatings for corrosion control**, Newnes-Butterworths, London, 1977.
2. GALVELE, J. R. ; SEMINO, C.J.. **In: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DE CORROSÃO METÁLICA, 2. Guanabara, Nov. 1977.**
3. GARTHAND, O. Cathodic protection of aluminum coated steel in seawater. **Materials Performance**, v. 26, n. 6, p. 29-36, 1997.
4. PARKINS, R. N. Corrosion in power generating equipments. Markus O. Speidel and Andreys Atrens, New York, p. 53-82, 1984.
5. SALAMA, M. M.; THOMASON, W. H. Evaluation of aluminum sprayed coatings for corrosion protection of offshore structures. In: 5th OFFSHORE SOUTH EAST ASIA CONFERENCE, session 13, Singapore, 1967.
6. SHAMPSON, E. R. Thermal spray coatings for corrosion protection: an overview. **Materials Performance**, v. 36, n. 12, p. 27-30, 1997.
7. THOMASON, W. H. Quantitative measurement of hydrogen charging rates into steel surfaces exposed to seawater under varying cathodic protection levels. **Materials Performance**, v.27, n.7, pp.63-69, 1988.
8. THOMASON, W.H.; PAPE, S.E. e EVANS, S. The use of coatings to supplement – cathodic protection of offshore structures. **Materials Performance**, v.35, n.7, pp 32-36, 1996.