

Avaliação de propriedades mecânicas em aço API 5L Grau B sob ação de inibidores contra corrosão

Cicero V Abreu, Maria L M Magalhães, Suleima E B Pereira,
Tailan E M Falck, Felipe S Aguiar, Luiz G Clark
Universidade Estácio de Sá

RESUMO: Inibidores naturais têm sido estudados a fim de restringir a corrosão por dissolução anódica em ambientes agressivos em aços, como os empregados em tubos de condução, sem causarem poluição no meio ambiente durante as operações de manutenção, como ocorre com o uso de produtos sintéticos. O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito inibidor de extratos aquosos de chás branco e verde na corrosão do aço API 5L Grau B em meio ácido. A metodologia empregada consistiu no preparo dos extratos dos referidos chás, na fabricação de corpos de prova (CP) do aço alvo, na submissão desses CP em solução de HCl (1 mol L⁻¹), na ausência e na presença dos extratos. Ação inibitória foi avaliada por ensaios de tração, de Charpy e de propagação de trinca de fadiga. Os resultados demonstraram eficiência na inibição além da atenuação da redução das propriedades mecânicas.

PALAVRAS-CHAVE: ensaios químicos e mecânicos, corrosão, inibidores verdes, corrosão fadiga.

ABSTRACT: Natural inhibitors have been studied in order to restrict corrosion by anodic dissolution in aggressive environments in steels such as those used in conducting pipes without causing pollution to the environment during maintenance operations, as with the use of synthetic products. The objective of the present work is to evaluate the inhibitory effect of aqueous extracts of white and green teas on the corrosion of API 5L Grade B when submitted in an acid solution. The methodology employed was to prepare the extracts of these teas, to manufacture of specimens of the target steel, in the submission of these in HCl solution (1 mol L⁻¹), in the absence and presence of extracts. Inhibitory action was evaluated by Charpy, tensile and fatigue cracking propagation tests. The results demonstrated efficiency in inhibition beyond attenuation of reduction of mechanical properties.

KEYWORDS: chemical and mechanical testing, corrosion, green inhibitors, fatigue under corrosion.

1. INTRODUÇÃO

O aço API 5L Grau B é uma liga de ferro-carbono (Fe-C) com adição de alguns elementos em baixas porcentagens, tem a denominação de aço de baixa liga e alta resistência [1]. Foi escolhido por ser um dos materiais utilizados na fabricação de tubos de condução de combustíveis e lubrificantes, em que as pressões internas são baixas. Sua composição química, segundo certificado da USIMINAS [2] pode ser observada na Tabela I. Para a fabricação de tubos com costura, ou soldados, a fabricante fornece o material na forma de chapas, cuja espessura também consta nesta mesma tabela.

Tabela 1: Chapas Grossas padrão USIMINAS de aço API 5L Grau B.

Espessura (mm)	% C	% Si	% Mn	% P	% S
12,7	0,14	0,17	0,69	0,016	0,009

A soma dos teores de nióbio (Nb), vanádio (V) e titânio (Ti) que forem adicionados ao aço, por acordo entre fabricante e comprador, não devem exceder a 0,15%. No aço analisado, segundo o mesmo certificado, estão presentes 0,01% de cobre (Cu), 0,001% de Nb, 0,001% de V, 0,003% de Ti, 0,02% de cromo (Cr), 0,01% de níquel (Ni), 0,001% de estanho (Sn), 0,003% de nitrogênio (N), 0,005% de arsênio (As) e 0,0002% de cálcio (Ca). Assim, sem a adição de tais elementos, o aço API se constitui num aço carbono e, portanto, possui baixa resistência a ambientes corrosivos, o que torna os custos, referentes ao controle e prevenção da corrosão, elevados. A presença de cromo reforça esta proteção anticorrosiva. Pretende-se, assim, evitar a paralisação das atividades industriais e processos de fabricação, e danos permanentes em elementos estruturais. Operações de limpeza interna nesses dutos, com utilização de equipamentos e

soluções ácidas provoca ainda mais danos significativos.

Foram também fornecidos valores das propriedades mecânicas do aço API 5L Grau [2], as quais se encontram na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades Mecânicas do aço API 5 L Grau B

Limite de Escoamento à tração – LE [MPa]	313
Limite de Resistência à tração – LR [MPa]	438
Alongamento Percentual – A%	30

Apesar da possível presença de elementos residuais no aço carbono comum, como enxofre, fósforo, silício e manganês na forma de impurezas, o ferro é o principal constituinte, sendo responsável pela reação anódica, mostrada na Eq 1, no processo

corrosivo, ocorrendo simultaneamente com a reação catódica, Eq 2, em diferentes regiões da superfície metálica. Daí a necessidade de adição de outros elementos para frear estas reações.



Os custos referentes à prevenção e reposição de materiais expressam um significativo impacto econômico, ambiental e de segurança que correspondem a 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB) [3]. Assim, há cada vez mais estudos em relação ao tema. Entre os vários métodos de controle e prevenção da corrosão, o uso de inibidores é frequente nas indústrias mecânica e metalúrgica em processos de decapagem ácida, na fosfatização, na geração de vapor, nos sistemas de refrigeração, nos óleos de corte e nos protetores temporários aplicados aos produtos acabados [4]. Já na indústria petrolífera, apresentam grande eficácia anticorrosiva na produção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino, na produção propriamente dita de petróleo, na injeção de água,



Fig 1: Folhas do chá verde da variedade Camellia Assamica, nativa da Índia, Malásia e Sri Lanka.

nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração [5].

Os inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas ao meio corrosivo em pequenas concentrações, minimizam ou até mesmo impedem a reação do metal com o meio e dessa forma reduzem a taxa de corrosão do material devido à inibição das reações anódica e/ou catódica, minimizando a taxa de difusão dos reagentes para a superfície do metal [6].

Embora apresentem uma fácil utilização, os inibidores convencionais apresentam, em sua maioria, componentes químicos que afetam de forma prejudicial, apresentando uma elevada toxicidade que pode ocorrer durante a síntese do produto ou em sua aplicação, como, por exemplo, em campos petrolíferos, onde há seu descarte em plataformas de produção offshore para os corpos hídricos [7].

O uso de inibidores não agressivos tem sido alvo de pesquisas em termos de preservação ambiental. Esses inibidores utilizam produtos naturais e são chamados de inibidores verdes, são biodegradáveis e não contêm metais pesados ou outros compostos tóxicos [8].

Estudos envolvendo os inibidores verdes têm se mostrado eficientes. Determinados produtos foram estudados [9,10,11,12,13] e apresentaram resultados satisfatórios.

Considerando a importância do tema, o objetivo do presente trabalho é avaliar, em ensaios de tração, de impacto e de propagação de trinca de fadiga, o comportamento mecânico do aço API 5L Grau B sob um meio corrosivo na ausência e presença de chás branco e verde como inibidores naturais de corrosão. Estudo semelhante foi feito com relação ao aço ao carbono SAE 1020 [14], apenas considerando resultados obtidos no ensaio de tração.

A introdução de tecnologias limpas no processo produtivo permitirá que as empresas obtenham benefícios ambientais, devido ao uso mais eficiente de insumos e redução da geração de resíduos além de repensarem suas estratégias em um cenário cada vez mais integrado em uma postura ambiental mais consciente. A busca de um desenvolvimento mais sustentável exige uma avaliação no que se refere à adoção de tecnologias que permitiriam melhor utilização de recursos e um controle ambiental mais eficaz.

Foram realizados ensaios de tração em oito corpos de

prova de tamanho reduzido, oito ensaios de Charpy e dois ensaios de propagação de trinca de fadiga. A intenção foi identificar a variação das propriedades mecânicas no material entre as quatro condições em que o material foi preparado. As normas utilizadas nestes ensaios foram a ABNT 6892:2013 [15] que tem correspondência com a norma ASTM E8/E8M – 15a [16], a ASTM E23-12c [17] e a ASTM E 647-15 [18].

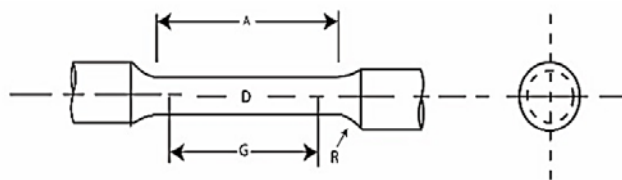
2. MATERIAIS E MÉTODOS

A produção dos inibidores, a fabricação e a preparação dos corpos de prova para os respectivos ensaios mecânicos encontram-se descritas a seguir. Os tempos de exposição à solução ácida foram de 24 horas para os CP de menor dimensão. Apenas um CP de propagação de trinca de fadiga foi exposto por 48 horas. Ainda não foi possível estimar uma correspondência entre o tempo da ação de ambiente corrosivo natural, seja com o material exposto ao ar ou nele submerso, ao tempo da ação corrosiva decorrente da imersão em solução ácida. Portanto, a avaliação se configura pela comparação entre CP expostos no mesmo tempo na solução ácida, entre os que tiveram proteção dos inibidores e os que não estavam protegidos.

2.1 PRODUÇÃO DOS INIBIDORES

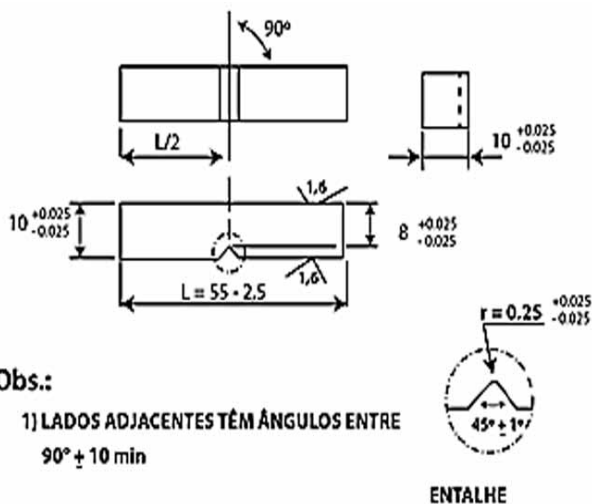
Para a preparação dos extratos aquosos dos chás foram utilizadas folhas de chás verde e branco. Segundo Schweikart [19], existem cinco tipos de chá que provêm da mesma planta, a *Camellia sinensis*: branco, o amarelo, o Oolong, o Pu-erh (chá verde), e o chá preto. A Fig 1 mostra folhas de chá verde, assim denominado pela cor da planta de onde é originado.

Pesou-se 5,0 g de cada chá em recipientes separados e adicionou-se 150 ml de água em cada um. Em seguida, os recipientes foram transferidos para o banho-maria em temperatura constante de 100°C, por 30 minutos. Após, cada solução foi filtrada a vácuo com papel filtro quantitativo, sendo cada um dos filtrados armazenados em recipiente de vidro âmbar e acondicionado em geladeira até o momento do uso. O experimento foi realizado inicialmente no laboratório de Química da UNESA do campus Praça XI e, posteriormente,



Cota	[mm]
A	55
G	50
D	9
R	8

Fig 2: Corpo de prova de tração.



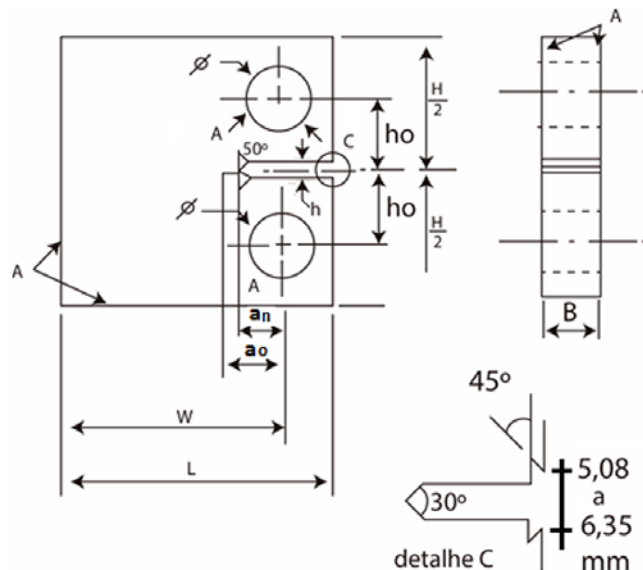
Obs.:

1) LADOS ADJACENTES TÊM ÂNGULOS ENTRE $90^\circ \pm 10 \text{ min}$

2) \sqrt{R} NAS DEMAIS SEPERFÍCIES.

ENTALHE

Fig 3: Corpo de Prova de Charpy.



Cota	Dimensões [mm]
W	$48 \pm 0,24$
B	$12 \pm 0,24$
L	$60 \pm 0,48$
H/2	$28,8 \pm 0,24$
ho	$13,2 \pm 0,24$
Φ	$12 \pm$
h	$3 \pm 0,24 [= W/16]$
an	$9,6 \pm 0,24$
ao	Inclui o comprimento da pré-trinca

Fig 4: Corpo de Prova de Propagação de Trinca de Fadiga.

reproduzido na residência de um dos autores.

2.2 Fabricação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova (CP) de tração foram fabricados com aço API 5L Grau B no laboratório de Usinagem do Curso de Engenharia Mecânica da UNESA do campus Praça XI, de acordo com a norma ASTM E8/E8M – 15a [16], mas com pequenas modificações em relação ao padrão reduzido. As dimensões básicas encontram-se na Fig. 2. Antes dos ensaios corrosivos, os CPs foram polidos com lixas d'água, lavados com água deionizada, secos e mantidos em dessecador até a realização dos ensaios.

Os corpos de prova de Charpy foram fabricados também com o aço API 5L Grau B no laboratório de Usinagem da Engenharia Mecânica da UNESA do campus Praça XI, de acordo com a norma ASTM E23-12c [17]. As dimensões básicas encontram-se na Fig. 3.

Os corpos de prova padrão CT (tração compacta) para ensaio de propagação de trinca de fadiga foram fabricados também com o aço API 5L Grau B em empresa contratada, de acordo com a norma ASTM E647-15 [18]. A dimensão fundamental (W) é de 48 mm e a espessura de 12 mm, conforme mostrado na Fig. 4. É interessante observar que a usinagem do entalhe de altura h e do respectivo detalhe C foi realizada por meio de eletroerosão a fio de latão.

2.3 Preparação dos Copos de Prova

A retirada dos corpos de prova da chapa do aço API 5L Grau B foi feita tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal de laminação. A Fig. 5 mostra o esquema adotado.

Os corpos de prova de tração e de Charpy foram preparados e separados da seguinte maneira:

- CP1 – sem traços de corrosão, na direção transversal da chapa do aço estudado;
- CP2 – sem traços de corrosão na direção longitudinal da chapa do aço estudado;
- CP3 – de sentido longitudinal foi submetido a imersão durante 24 horas em solução ácida (HCl);
- CP4 – de sentido longitudinal foi imerso por 24 horas em solução ácida com adição de extrato de chá verde;
- CP5 – de sentido longitudinal foi imerso por 24 horas em solução ácida com adição de extrato de chá branco;
- CP6 – de sentido transversal foi submetido a imersão durante 24 horas em solução ácida (HCl);
- CP7 – de sentido transversal foi imerso por 24 horas em solução ácida com adição de extrato de chá verde;
- CP8 – de sentido transversal foi imerso por 24 horas em solução ácida com adição de extrato de chá branco.

Apenas dois corpos de prova de propagação de trinca de fadiga foram preparados e da seguinte forma:

- CP1 – sem qualquer traço de corrosão;
- CP2 – submetido à imersão em solução ácida por 48 horas.

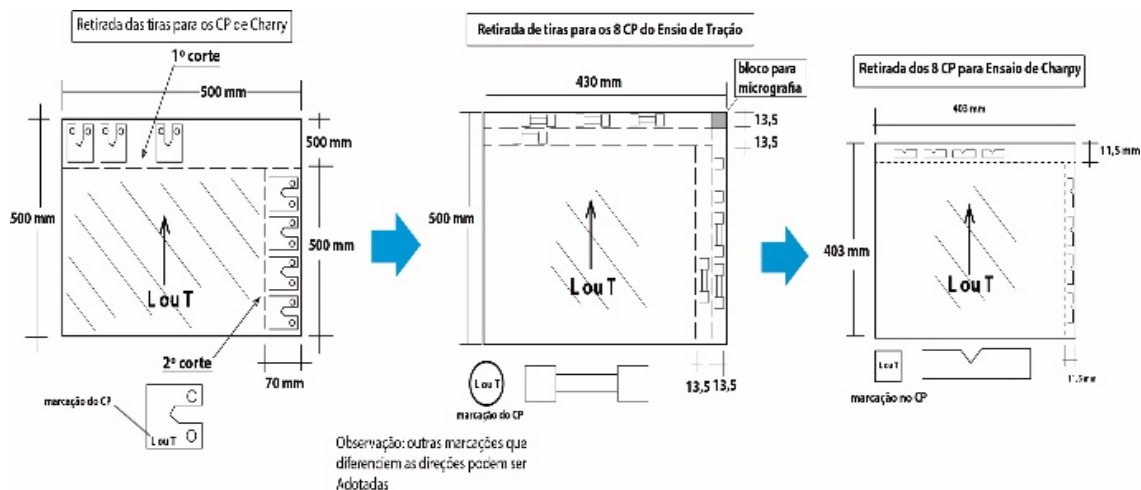


Fig 5: Disposição dos CP em relação à chapa de aço.

3 EXPERIMENTOS E RESULTADOS

3.1 Ensaios de Tração

Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios universal EMIC DL 10000, com capacidade de 100 kN. A Fig.6 mostra um dos CP após a fixação nesta máquina e pronto para ser avaliado. Os ensaios foram realizados no Instituto Militar de Engenharia (IME).

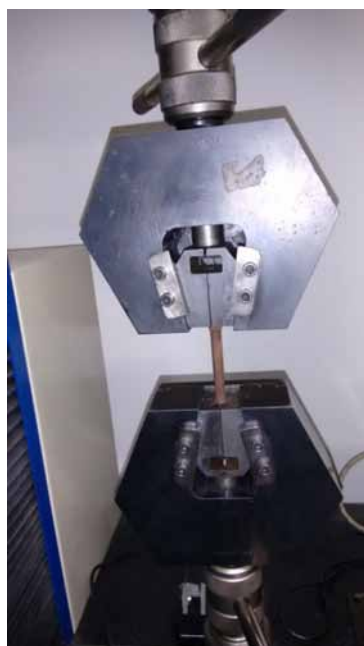


Fig 6: Corpo de prova fixo na máquina EMIC para o Ensaio de tração

Antes e após a realização dos referidos ensaios de tração, os corpos de prova foram pesados em balança digital, porém não foi observado qualquer variação significativa. Os resultados dos ensaios encontram-se resumidos no gráfico da Fig. 7. Pode-se observar que os corpos de prova que sofreram ataque químico na presença de inibidor apresentaram resultados intermediários de limites de resistência (LE e LR) entre os CP sem corrosão e os outros com corrosão acentuada. Isto ficou bem evidenciado entre os CP 1, 6, 7 e 8, todos extraídos da chapa na mesma direção. Apenas quanto ao LE, o CP 7 apresentou valor 3,83% acima do valor para o CP1, o que é insignificante.

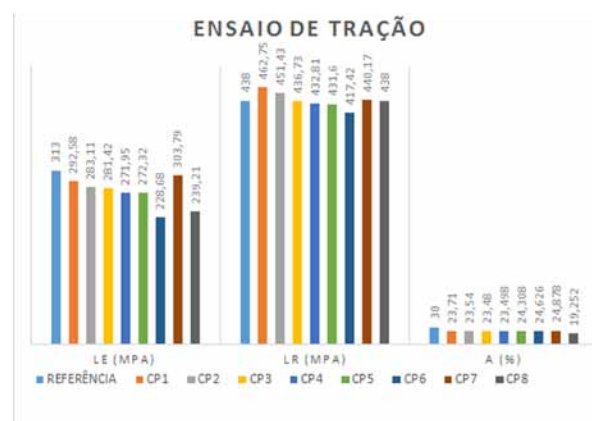


Fig 7: Ensaios de tração do aço API 5L Grau B sem corrosão e em meio corrosivo na ausência e presença de inibidores. LE – limite de escoamento; LR – limite de resistência e A – alongamento percentual.

Os valores de alongamento percentual se mantiveram num mesmo patamar abaixo da referência emitida no certificado de inspeção [2], exceção para o CP 8 que teve um valor baixo, considerando que sofreu ação de inibidor. As fraturas nas superfícies de fratura apresentaram características macroscópicas de falha comuns em materiais dúcteis, do tipo taça e cone [20], como mostra a Fig. 8.



Fig 8: Corpos de prova após fratura no ensaio de tração.

3.2 Ensaios de Charpy

Os ensaios de impacto também foram realizados no IME na máquina pendular Pantec/Panambra RBSM NS 1135, com capacidade de despejar até 300 joules sobre o CP. Seis dos CP (1,4,5,6,7,8) não tiveram fratura completa, o que indica a



Fig 9: Corpos de prova após fratura no ensaio de Charpy.

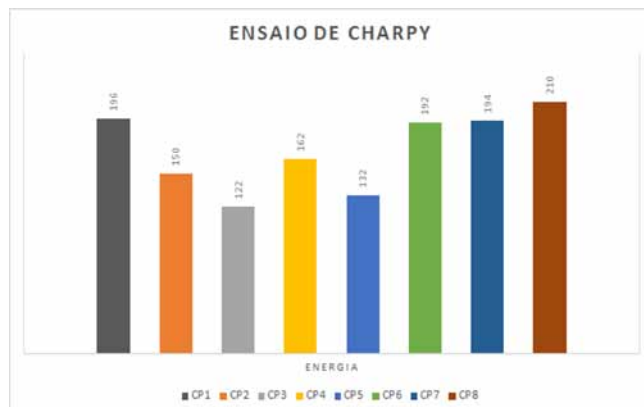


Fig 10: Ensaios de Charpy do aço API 5L Grau B sem corrosão e em meio corrosivo, na ausência e na presença de inibidores, resultados em J (joules).

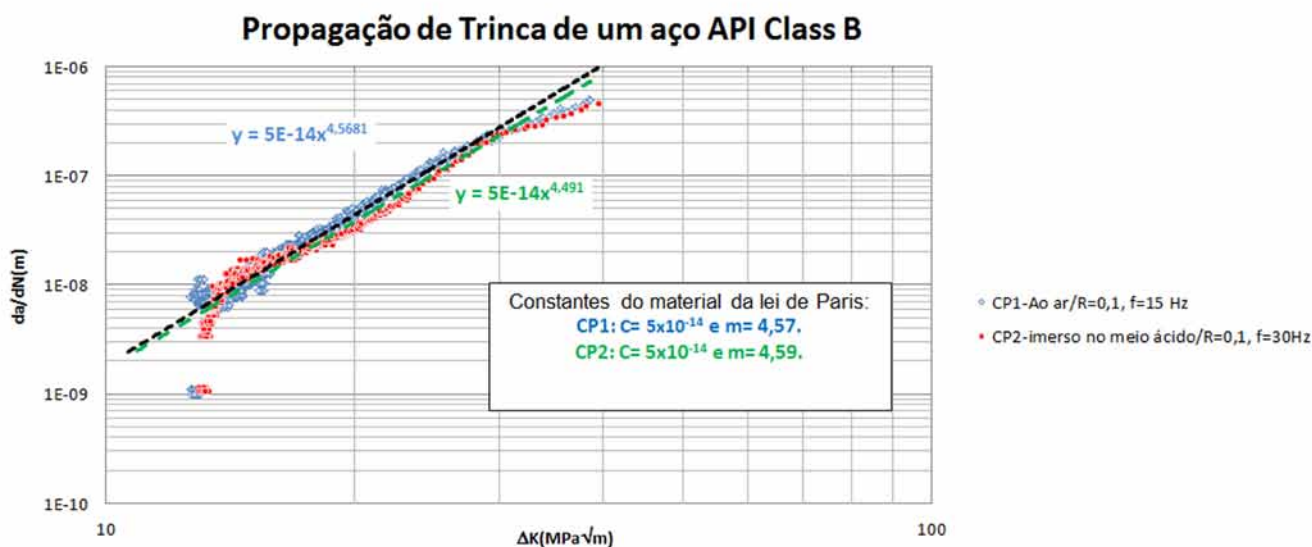


Fig 11: Curvas da/dN (m) x DK (MPa√m)

necessidade de que o entalhe seja aprofundado, ou que seja adotado outro tipo de CP. Os CP podem ser vistos na Fig. 9.

Os resultados obtidos, desconsiderando-se que a fratura não tenha sido completa em todos os espécimes, apontaram também que os CP (4-L; 5-L; 7-T; 8-T) que sofreram ataque químico na presença de inibidor apresentaram resultados intermediários entre os CP sem corrosão (1-T; 2-L) e os outros (3-L; 6-T) com corrosão acentuada. Pode-se notar que os CP 4-L e 8-T alcançaram níveis de energia superiores aos dos CP sem corrosão, extraídos da chapa na mesma direção, denotando uma perfeita atuação dos inibidores.

3.2 Ensaios de Propagação de Trinca de Fadiga

O ensaio de propagação de trinca de fadiga não é tão trivial quanto os dois outros [21, 22]. Requer uma experiência laboratorial mais aprimorada e equipamento mais sofisticado. As máquinas servo-hidráulicas atuais requeridas neste ensaio vêm acompanhadas de unidade controladora digital acoplada a microcomputador com software dedicado que permite a correta realização do ensaio em conformidade com a norma [18].

Antes do ensaio propriamente é necessário se estimar as cargas máxima e mínima e serem fixadas durante a abertura de uma pré-trinca que se inicia na ponta do entalhe. Essas cargas são aplicadas de forma cíclica nos furos mostrados

no desenho esquemático do CP, vide Fig. 4. Após a trinca inicial, o ensaio inicia em determinada frequência e de forma direta ou automática vai-se registrando o tamanho da trinca versus o número de ciclos do teste.

Foram realizados dois ensaios apenas no Laboratório de H₂S, CO₂ e Corrosividade (LAH2S) do Instituto Nacional de Tecnologia – INT. A máquina servo-hidráulica é da marca MTS. Foram adotadas as frequências de 15 Hz para o CP1 sem corrosão e 30 Hz para o CP2 com traços de corrosão decorrentes a exposição na solução ácida (HCl 1mol / L) por 48 horas. A razão de cargas foi de 0,1, a carga máxima de 6 kN e, portanto, a mínima de 0,6 kN.

Estão em andamento mais ensaios de propagação de trinca de fadiga no Laboratório de Materiais de Construção e Concreto do IME, também em máquina MTS, visando o avanço da pesquisa.

Os resultados dos dois ensaios estão consolidados na Fig. 1, onde se pode verificar que as taxas de propagação de trinca foram muito semelhantes, ou seja, os coeficientes m da Eq. 3 de Paris [21] variaram de 4,5681 para o CP sem corrosão a 4,491 do CP com traços de corrosão. A perda insignificante de massa após a imersão do CP2 foi de apenas 0,53 g, certamente justifica o resultado do ensaio. A massa inicial do CP2 era de 295,85 g.

$$\frac{da}{dN} = A (\Delta K)^m \quad (3)$$

4. CONCLUSÃO

A inclusão de inibidores naturais associados a produtos ácidos mostrou-se eficaz na atenuação da redução das propriedades mecânicas do aço API 5L Grau B. Como exemplo disto, as operações de limpeza de dutos, para as quais soluções ácidas são requeridas, tornar-se-iam menos agressivas ao material e ao meio ambiente.

A identificação dos processos de fratura sob corrosão com uso de microscopia eletrônica provavelmente mostrará a tendência à fragilização do material, o que também pode ser restringido com a aplicação de inibidores verdes ou naturais.

Falhas de materiais metálicos submetidos a processo de corrosão fadiga devem ser constantemente estudadas já que englobam a maioria das causas de fraturas em componentes estruturais [21]. Em prosseguimento ao presente estudo, ensaios e simulações numéricas de propagação de trinca de fadiga ao ar em CP submetidos previamente a corrosão, seja por imersão em solução ácida ou por introdução em câmara salina, na presença e ausência de inibidores, configurar-se-ão de grande valia. Estabelecer uma correlação entre os tempos de exposição prévia do material em laboratório e na natureza a ambientes corrosivos poderá simplificar ensaios de fadiga.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais à EBSE, ao IME e ao INT pelo apoio na execução dos experimentos; aos técnicos dos laboratórios de Química e de Usinagem da UNESA campus Praça XI pelo auxílio na execução dos experimentos e ao Programa Pesquisa Produtividade da UNESA pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Norma API 5L: Specification for line pipe, 2007 (ISO 3183:2007); <http://www.shunitesteel.com/wp-content/uploads/2013/05/API-5L-2007-Specification-for-Line-Pipe.pdf>, acessada em outubro de 2016.
- [2] Usiminas: Certificado de Inspeção nº 3878853, Belo Horizonte, 2016.
- [3] Gentil V. Corrosão. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2003.
- [4] Manier FB, da Silva RRCM. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *Engevista* 2004 Dez;6(3): 106-12.
- [5] Mainier FB. Inibidores de corrosão na indústria de petróleo: ontem, hoje e amanhã. In: Anais do 50. Congresso Latino-Americano de Hidrocarbonetos; 1996 Out 13-17; Rio de Janeiro, Brasil.
- [6] Raja PB, Sethuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. *Materials letters* 2008 Jan ;62(1): 113-116.
- [7] Sastri VS. *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. New York: John Wiley & Sons; 2011.
- [8] Rani BEA, Basu BB. J. *International Journal of Corrosion*, 2012, Artigo ID 380217, 15 páginas, 2012.
- [9] Rocha JC, Ponciano JACG, D'elia E, Cruz APG, Cabral LM, Torres AG, et al. Grape pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions. *International Journal of Electrochemical Science* 2012 Dec;7: 11941-11956.
- [10] Sá CF. Extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico. *Dissertação [Mestrado em Química] Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)*; 2010.
- [11] El-Etre AY. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007 Oct; 314(2): 578-83.
- [12] Ashassi-Sorkhabi H, E'Shaghi M. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by betanin as green inhibitor. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2009 Aug; 13(8): 1297-1301.
- [13] Quraishi MA, Yadav DK, Ahamad I. Green approach to corrosion inhibition by black pepper extract in hydrochloric acid solution. *The open Corrosion Journal* 2009; 2: 56-60.
- [14] Abreu CV; Magalhães MLM; Pereira SEB. Avaliação de ensaios de tração em aço carbono sob corrosão. Trabalho submetido a *Scientia Plena*, 2016.
- [15] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 6892:13: Materiais metálicos — Ensaio de Tração. Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente, 2013.
- [16] American Society for Testing and Materials. ASTM E8/E8M – 15a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, Philadelphia, EUA, 2015.
- [17] American Society for Testing and Materials. ASTM E23 – 12c: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. Philadelphia, 2012.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM E647 - 15: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates. Philadelphia, 2015.
- [19] Schweikart J; Chá Verde e Saúde; <http://www.cha-verde.net/>, acessada em fevereiro de 2017.
- [20] Chiaverini V. *Tecnologia mecânica: estrutura e propriedades das ligas metálicas*, vol.I, 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil; 1986.
- [21] Norton RL. *Projeto de máquinas*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman; 2004.
- [22] Abreu, CV; *Análise Numérica da Propagação da Trinca de Fadiga*; Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 1994.