MARCO AURÉLIO PEREIRA FIORI

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A
PERMEABILIDADE AO HIDROGÊNIO DE DOIS TUBOS API 5L X65 EM MEIO
SOUR

São Paulo
2017

MARCO AURÉLIO PEREIRA FIORI

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A
PERMEABILIDADE AO HIDROGÊNIO DE DOIS TUBOS API 5L X65 EM MEIO
SOUR

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

São Paulo
2017

MARCO AURÉLIO PEREIRA FIORI

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A
PERMEABILIDADE AO HIDROGÊNIO DE DOIS TUBOS API 5L X65 EM MEIO
SOUR

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Prof. Doutor
Hercílio Gomes de Melo

São Paulo
2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

FIORI, MARCO AURÉLIO PEREIRA
AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A
PERMEABILIDADE AO HIDROGÊNIO DE DOIS TUBOS API 5L X65 EM
MEIO SOUR / M. A. P. FIORI -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
145 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.CORROSÃO 2.HIDROGÊNIO 3.AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Hercílio Gomes de Melo, pela orientação, pelo incentivo e pela dedicação e comprometimento com meu desenvolvimento acadêmico e pessoal durante o todo o trabalho.

A professora Dr. Neusa Alonso Falleiros, pela coorientação e generosidade em compartilhar sua experiência e conhecimento ao longo do trabalho.

Aos amigos Lívio, Juan, Janeth, Duberney, Wilmar, Rafael e Veríssimo, por todo apoio, incentivo e ensinamentos.

RESUMO

Atualmente tubos de aço microligados são utilizados na construção de oleodutos e gasodutos para exploração e condução de petróleo e gás natural em águas profundas. Estas aplicações demandam a utilização de ligas metálicas que apresentem elevada resistência mecânica, boa soldabilidade e excelente resistência às falhas associadas ao hidrogênio devido ao trabalho em ambientes *sour*. O hidrogênio atômico oriundo da corrosão do aço entra na microestrutura do material através da superfície, devido à ação do H_2S do meio que inibe a reação de recombinação do hidrogênio ($H^0 + H^0 = H_2$) e sua consequente dissipação para o meio em forma de bolhas. O hidrogênio atômico permeia através do material se movendo por difusão através do reticulado cristalino onde interage com defeitos microestruturais denominados *traps*, tais como inclusões, precipitados, contornos de grão e discordâncias impedindo que este continue a se movimentar. O acúmulo de hidrogênio atômico nestes *traps*, ao atingir a concentração crítica, leva a ocorrência de falhas seja pela redução localizada da força de coesão dos átomos do reticulado, seja pela formação de tensões internas oriundas da formação de hidrogênio molecular.

Diferenças microestruturais influenciam o mecanismo de difusão e aprisionamento do hidrogênio atômico, bem como a concentração crítica de hidrogênio molecular necessária para ocorrência das falhas associadas ao hidrogênio. A deformação plástica, inerente ao processo de conformação de tubos, gera discordâncias que atuam como *traps* de hidrogênio causando seu aprisionamento e influenciando, portanto, a difusão através do reticulado.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da deformação plástica sobre a permeabilidade ao hidrogênio em dois tubos API 5L X65, os quais se diferenciam, principalmente, por apresentarem diferentes teores Mn, levando a diferença microestruturais significativas. Para tanto foram empregados ensaios de permeabilidade de hidrogênio, utilizando metodologia adaptada do trabalho de Devanathan e Stachursky (1962), em amostras não deformadas e deformadas até 1% e 6% de alongamento.

Os exames microestruturais mostraram diferenças na fração de perlita e no tamanho médio de grão entre os dois aços. Os resultados para as amostras não deformadas mostram que a permeabilidade e a difusividade aparente do hidrogênio são menores no aço com menor teor de Mn. A deformação plástica reduziu a difusividade aparente de hidrogênio nos dois materiais, sendo esta mais acentuada para o aço com maior teor de Mn. Entretanto, a permeabilidade de hidrogênio após deformação de 1% comportou-se de maneira distinta nos dois aços estudados. Este fato evidencia a influência da composição química e, conseqüentemente, da microestrutura, na permeabilidade e difusividade aparente de hidrogênio nos materiais submetidos à deformação plástica.

Palavras chave: Aços microligados, Tubos API 5L X65, HIC, permeabilidade de hidrogênio, deformação plástica

ABSTRACT

Currently microalloyed steel pipes are used to build pipelines for oil and gas exploration and conduction in deep waters. These applications demand alloys with high mechanical strength, weldability and excellent resistance to hydrogen assisted cracking due to work in sour environment. Atomic hydrogen produced during steel corrosion reaction enters in the microstructure from the metal surface due to the presence of H_2S that hinders the hydrogen recombination reaction ($H^0 + H^0 = H_2$), hence inhibiting hydrogen dissipation to the environment as bubbles. Atomic hydrogen permeates into the material moving through the lattice by diffusion, wherein it interacts with metallurgical defects such as inclusions, precipitates, grain boundaries and dislocations hindering its transport by diffusion. The accumulation of atomic hydrogen in these traps, upon reaching a critical concentration, leads to the occurrence of failures, either by the localized reduction of the cohesive strength of the atoms in the lattice, or by the build up of internal stresses arising from the formation of molecular hydrogen.

Microstructural differences influence the mechanism of atomic hydrogen diffusion and entrapment, as well as the critical molecular hydrogen concentration required for the occurrence of hydrogen assisted cracking. Plastic deformation, which is inherent of pipeline forming process, creates dislocations that act as hydrogen traps, thus affecting hydrogen diffusion through the lattice.

This work aims to evaluate the effect of plastic deformation in hydrogen permeation in two API 5L X65 pipeline with differences in chemical compositions especially regarding their Mn contents, which cause significant microstructural changes. Hydrogen permeation tests were performed, using a methodology adapted from the work of Devanathan and Stachursky (1962), in non-deformed and deformed samples up to 1% and 6% elongation. The microstructural characterization shows differences between the pearlite fractions of the two pipelines and in their average grain boundary sizes. The results of the permeation tests in the non-deformed samples showed that hydrogen apparent diffusivity and permeation are lower in the steel with lower Mn content. The plastic deformation reduced the apparent diffusivity of hydrogen in the two materials, however, the diffusivity reduction was more pronounced for the steel with higher Mn content. In addition, the changes in

hydrogen permeation in samples deformed up to 1% were different for the two steels. This clearly shows the influence of chemical composition and microstructure in hydrogen permeation and apparent diffusivity in the plastically deformed materials.

Key words: Microalloyed steels, API 5L X65 pipeline, hydrogen permeation, plastic deformation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução histórica do grau de aços API. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)	30
Figura 2 - Microestrutura de aços API X60 normalizado, X70 tratado termomecanicamente, X80 obtido por resfriamento acelerado. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)	31
Figura 3 - Microscopia eletrônica de transmissão de fases ferrita e bainita presentes em aço grau X80. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)	32
Figura 4 - Distribuição de tamanho de grão nas fases bainítica e ferrítica de aço API grau X80. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001).....	33
Figura 5 - Distribuição da densidade de discordância em fases ferrita e bainita de aço API grau X80. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001).....	33
Figura 6 - Curva TRC (tempo resfriamento contínuo) de aço Mn-Ni-Mo-Nb. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001).....	34
Figura 7 - Influência das etapas do processo TMCP sobre a microestrutura dos aços ARBL. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)	35
Figura 8 - Micrografias de aço ARBL 0,04C-1,3Mn-0,04Nb: a) apenas laminação controlada; b) laminação controlada associada ao resfriamento acelerado. (HILLENBRAND et al., 2001)	37
Figura 9 - Esquema de difusão de hidrogênio através do material e formação de trinca por HIC. (HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS, 2015).....	43
Figura 10 - Fratura induzida por hidrogênio em aço de tubo API5LX65 exposto a solução NACE A. (HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS, 2015)	43
Figura 11 - Trinca formada por SOHIC em placa de aço ASTM A516-70. (KANE, CAYARD, 1998)	44
Figura 12 - Arranjo experimental proposto por Devanathan e Stachursky (1962) para ensaio de permeabilidade de hidrogênio, onde ET é o eletrodo de trabalho, ER é o eletrodo de referência e CE é o contra eletrodo. Adaptado da norma ASTM G148-97 (2003).....	49

Figura 13 - Comportamento típico de uma curva de fluxo em função do tempo obtida por ensaio de permeabilidade. Adaptado de Devanathan e Stachursky (1962).....	51
Figura 14 - Imagens de microscopia óptica: a) aço X70 padrão b) aço X70 baixo Mn na região da borda da chapa. Modificado de Haq et al. (2013).....	54
Figura 15 - Curva de permeabilidade normalizada de amostras X70 padrão e X70 baixo manganês na região central da placa. Modificado de Haq et al. (2013).....	55
Figura 16 - Curva de permeabilidade de aço Cr-Mo com carregamento mecânico simultâneo. Modificado de KURKELA; FRANKEL; LATINISION, 1982..	58
Figura 17 - Corrente de permeabilidade de hidrogênio em função da deformação. Modificado de Huang et al. (2002).	59
Figura 18 - Concentração sub-superficial de hidrogênio atômico em função da deformação. Modificado de Huang et al, (2002).....	60
Figura 19 - Efeito da deformação sobre a difusividade aparente em carregamento estático. Modificado de Huang et al. (2002).	61
Figura 20 - Curva de permeação em diferentes tensões de carregamento mecânico em função do limite de escoamento (LE) do material. Modificado de KIM et al. (2014)	62
Figura 21 - Curvas de polarização em solução aquosa contendo 10,7% NaCl, 0,4% CaCl ₂ e 0,2% MgCl ₂ desaerada: a) sem H ₂ S(g); b) saturada com H ₂ S(g) . Adaptado de Galvan-Martinez et al.(2013).	64
Figura 22 - Taxas de corrosão dos aços X52 e X65 em função da taxa de rotação em solução de água do mar contendo 10% de querosene: a) não sour; b) sour. Modificado de Cervantes-Tobón et al. (2014)	66
Figura 23 - Curvas potenciodinâmicas de aço ARBL utilizado em vaso de pressão em solução NACETM0284-96A saturada com H ₂ S, em diferentes tempos de imersão. Modificado de KIM e KIM, 2014.....	68
Figura 24 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio em ferro puro com diferentes concentrações de Tioureia. Modificado de Amokrane et al. 2007	69
Figura 25 - Diagramas de Nyquist obtidos na face de entrada no estado estacionário com diferentes concentrações de TU. Modificado de Amokrane et al, 2007.	70

Figura 26 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio em ferro puro com diferentes concentrações de Benzoatriazol. Modificado de Amokrane et al. 2007.	71
Figura 27 - Diagramas de Nyquist obtidos na face de entrada no estado estacionário com diferentes concentrações de BTA. Modificado de Amokrane et al, 2007.	71
Figura 28 - Diagramas de Nyquist para aço API grau X52 em solução aquosa 5% de NaCl saturada com H ₂ S(g) para diferentes tempos de exposição. Adaptado de Pengpeng et al. (2015).	73
Figura 29 - Esquema de corpo de prova de tração do tipo “gravata” (norma ASTM A370-14).	77
Figura 30 - Esquema representando: a) corte da seção longitudinal do tubo a partir da qual foram usinados os corpos de prova de tração e os cortes para ensaio de permeabilidade; b) corpos de prova de tração usinados a parte do corte anterior (item a); c) corte de seção transversal utilizada para ensaio de permeabilidade (condição não deformada)	78
Figura 31 - Esquema de montagem de célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky para execução de ensaio de permeabilidade.	80
Figura 32 - Serra de precisão marca Buhler, modelo Isomet 1000. b) Corte de amostra para ensaio de permeabilidade com aproximadamente 1mm de espessura.	81
Figura 33 - a) Arranjo experimental para niquelação. b) Potenciostato marca EG&G Instruments, modelo 362 c) Amostra niquelada. CT: contra eletrodo de níquel; ER: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e ET: eletrodo de trabalho.	82
Figura 34 - Célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky para ensaio de permeabilidade. CE: Contra eletrodo; ER: Eletrodo de referência; E/S: entradas e saídas de solução e gás; ET: Eletrodo de trabalho.	83
Figura 35 - Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research.	84
Figura 36 - Esquema de montagem de célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky adaptada para ensaio de EIE. Em relação ao esquema apresentado na Figura 31, na célula de geração (B), foi introduzida uma abertura para o eletrodo de referência (4) e outra para o contra-eletrodo (5).	85

Figura 37 - Célula de Devanathan Stachursky adaptada para realização de ensaio de permeabilidade e de EIE na face de redução (entrada) de hidrogênio. CE: Contra eletrodo; ER: Eletrodo de referência; E/S: entradas e saídas de solução e gás; ET: Eletrodo de trabalho.....	87
Figura 38 - Visão geral do arranjo experimental utilizado para ensaio de permeabilidade, OCP e EIE, com potenciostato da marca Princeton Applied Research utilizado para a oxidação do hidrogênio (compartimento A da Figura 36).....	88
Figura 39 - Potenciostato Metrohm AUTOLAB PGSTAT30 utilizado para medidas de OCP e EIE no compartimento de geração (redução) do H. (Compartimento B da Figura 36).	88
Figura 40 - Imagens obtidas em microscópio óptico após ataque com nital 2%: a) TX65LMn; b) TX65C.	90
Figura 41 - Microestrutura do tubo TX65LMn. Matriz de ferrita com perlita em contorno de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. .	92
Figura 42 - Microestrutura do tubo TX65C. Matriz de ferrita com perlita em contorno de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%.	93
Figura 43 - Microestrutura do tubo TX65LMn. Detalhe da perlita em estágio degenerado. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%.	94
Figura 44 - Microestrutura do tubo TX65C. Detalhe da perlita em estágio degenerado (grãos esbranquiçados). Imagem de elétrons secundários com diferentes aumentos. Ataque: nital 2%.....	94
Figura 45 - Microscopia óptica das superfícies polidas e sem ataque. (a) TX65LMn; (b) TX65C.....	96
Figura 46 - Análise por EDS e imagem de elétrons retroespalhados de inclusão no tubo TX65LMn. Principais elementos: Mg, Ca, Al, Fe e S.....	97
Figura 47 - Análise por EDS e imagem de elétrons retroespalhados de inclusão no tubo TX65C. Principais elementos: Ca, S, Fe, Mn, Ti e Mg.	98
Figura 48 - Curvas de polarização dos tubos TX65LMn e TX65C em meio sour e não sour.	99
Figura 49 - Representação do método da extrapolação da reta de Tafel aplicado a curvas de polarização experimental do tubo TX65LMn em meio não sour.....	100

Figura 50 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio não normalizadas para os dois aços em amostras não tracionadas.....	102
Figura 51 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio normalizadas para os dois materiais em amostras não tracionadas.....	102
Figura 52 - Difusividade aparente (D_{app}) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para o hidrogênio atômico nos tubos de aço TX65LMn e TX65C.	104
Figura 53 - Permeabilidade do hidrogênio atômico (J_{ss}) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para os aços TX65LMn e TX65C.....	105
Figura 54 - Concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na superfície de entrada (C_0) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para os tubos TX65LMn e TX65C.	106
Figura 55 - Número de traps de hidrogênio por unidade de volume (N_t) determinado a partir dos ensaios de permeabilidade para os aços TX65LMn e TX65C.	106
Figura 56 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio não normalizadas para as amostras de tubo TX65C nas condições não tracionada e deformada até 1% e até 6% de alongamento.	107
Figura 57 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio normalizadas para as amostras de tubo TX65C nas condições não deformada e deformada até 1% e até 6% de alongamento.	108
Figura 58 - Difusividade aparente média (D_{app}) do hidrogênio atômico determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformadas e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformação na região plástica.....	110
Figura 59 - Permeabilidade de hidrogênio atômico (J_{ss}) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformada e deformada até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.	112
Figura 60 - Concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na superfície de entrada (C_0) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para	

as amostras do tubo TX65C não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.	113
Figura 61 - Número de traps de hidrogênio por unidade de volume (Nt) determinado a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tuboTX65C não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.	114
Figura 62 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio não normalizadas para as amostras de tubo TX65LMn nas condições não deformada, deformada até 1% e até 6% de alongamento.	115
Figura 63 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio normalizadas para as amostras de tubo TX65LMn nas condições não deformada, deformada até 1% e até 6% de alongamento.	115
Figura 64 - Difusividade aparente média (Dapp) do hidrogênio atômico para as amostras do tubo TX65LMn não deformadas e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformação na região plástica.	119
Figura 65 - Permeabilidade de hidrogênio atômico (Jss) para as amostras do tubo TX65LMn não deformada e deformada até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.	120
Figura 66 - Concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na superfície de entrada (C0) para as amostras do tubo TX65LMn não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.	121
Figura 67 - Número de traps de hidrogênio por unidade de volume (Nt) para as amostras do tubo TX65LMn não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.	121
Figura 68 - Potencial de circuito aberto (OCP) em solução NACE A saturado com H ₂ S(g) por 1 hora.	122
Figura 69 - Diagrama de Nyquist de amostras de tubo TX65C nas condições: não deformada (ND), deformada até 1% (TR1%) e deformada até 6%(TR6%). A letra “p” indica ensaio de impedância nas amostras submetidas ao patamar de permeabilidade. O meio é solução NACE A saturada com H ₂ S(g).	123
Figura 70 - Diagrama de Bode de amostras de tubo TX65C nas condições: não deformada (ND), deformada até 1% (TR1%) e deformada até	

6%(TR6%). A letra “p” indica ensaio de impedância nas amostras submetidas ao patamar de permeabilidade. O meio é solução Nace A saturada com H₂S(g). 124

Figura 71 - Ângulo de fase em função do logaritmo da frequência de amostras de tubo TX65C nas condições: não deformada (ND), deformada até 1% (TR1%) e deformada até 6%(TR6%). A letra “p” indica ensaio de impedância nas amostras submetidas ao patamar de permeabilidade. O meio é solução Nace A saturada com H₂S(g)..... 125

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química requerida pela norma API 5L 2013. Dados em percentual em massa. (NORMA API 5L, 2013)	27
Tabela 3.2 - Requisitos mecânicos de aços para tubo API 5L sour. Dados em percentual em massa. Adaptado de Norma API 5L 2013.	28
Tabela 3.3 - Teor e efeito dos principais elementos de liga nos aços ARBL. Adaptado de Vervynckt et al., 2012.	38
Tabela 3.4.1 - Resultados de ensaio de permeabilidade em tubos API X65. Modificado de Park et al. (2008)	53
Tabela 3.4.2 - Resultados dos parâmetros calculados a partir de ensaio de permeabilidade de aço X70 padrão e baixo Mn. Modificado de Haq et al.(2013)	56
Tabela 3.4.3 - Valores de difusividade aparente de hidrogênio de aços ARBL com diferentes microestruturas apresentados na literatura. Adaptado de Haq et al. (2013)	57
Tabela 4.1.1 - Identificação dos tubos API 5L X65	74
Tabela 4.1.2 - Composição química dos tubos estudados (% em peso)	74
Tabela 4.4.1 - Dimensões dos corpos de prova de tração	77
Tabela 4.4.2 - Propriedades mecânicas dos tubos TX65LMn e TX65C.	79
Tabela 5.1.1 - Valores médios de medida de área de interface (SV).....	90
Tabela 5.1.2 - Tamanho médio de grão dos tubos TX65LMn e TX65C	92
Tabela 5.2.1 – Ecorr e icorr calculados a partir das curvas de polarização dos tubos TX65LMn e TX65C em meio sour e não sour.....	101
Tabela 5.3.1 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras TX65LMn.	103
Tabela 5.3.2 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras TX65C.....	104
Tabela 5.4.1.1 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65C deformadas até 1% de alongamento, região de deformação plástica	109
Tabela 5.4.1.2 - Parâmetros calculados a partir dos ensaios de permeabilidade do hidrogênio para amostras de aço TX65C deformadas até 6% de alongamento, região de deformação plástica.	109

Tabela 5.4.1.3 - Média dos resultados calculados a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformadas e deformadas até 1 e 6 % de alongamento. Deformação na região plástica	110
Tabela 5.4.2.1 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65LMn não deformadas.	117
Tabela 5.4.2.2 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65LMn deformadas até 1% de alongamento.	117
Tabela 5.4.2.3 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65LMn deformadas até 6% de alongamento.	117
Tabela 5.5.4 - Média dos resultados calculados a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65LMn não deformadas e deformadas até 1 e 6 % de alongamento. Deformação na região plástica.	118

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	22
2 OBJETIVO	26
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 TUBOS API 5L	27
3.1.1 Considerações sobre a norma API 5L	27
3.1.2 Metalurgia dos aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL)	29
3.1.2.1 Microestrutura	29
3.1.2.2 Processo de Laminação Controlada	34
3.1.2.3 Efeito dos elementos de liga	37
3.1.2.4 Efeito do Nb na laminação controlada	39
3.2 FALHAS ASSOCIADAS A DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS API 5L	41
3.2.1 Mecanismo de difusão do H atômico através da microestrutura e influência do H ₂ S.....	41
3.2.2 Fratura Induzida por Hidrogênio - HIC.....	42
3.2.3 Trinca induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão - SOHIC	44
3.2.4 Corrosão sob tensão na presença de sulfeto - SSC	45
3.3 TRAPS DE HIDROGÊNIO E A CORRELAÇÃO COM A DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS	45
3.4 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	47
3.5 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	58
3.5 CORROSÃO DE AÇOS ARBL EM MEIO CONTENDO H ₂ S.....	63

3.6 USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O ESTUDO DE PROCESSOS ASSOCIADOS AO CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO	68
4 MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1 MATERIAIS	74
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	75
4.3 LEVANTAMENTO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO	75
4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO	76
4.5 ENSAIO DE PERMEABILIDADE	80
4.6 ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	85
5 RESULTADOS.....	89
5.1 EXAME MICROESTRUTURAL	89
5.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	98
5.3 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE TUBO NÃO DEFORMADAS	101
5.4 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO.....	107
5.4.2 Resultados para o tubo TX65LMn.....	114
5.5 Resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	122
6 DISCUSSÃO	126
6.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS TUBOS TX65LMn E TX65C	126
6.2 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO	130
6.3 APLICAÇÃO DE EIE NA SUPERFÍCIE DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO DURANTE ENSAIO DE PERMEABILIDADE	135

7 CONCLUSÕES	137
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
9 REFERÊNCIAS	140

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A busca do homem por fontes de energia de origem mineral tais como gás e petróleo demanda o desenvolvimento de equipamentos para a exploração e transporte destes recursos. Assim, existe a necessidade de se produzir dutos capazes de permitir o transporte destes insumos por longas distâncias com alto índice de confiabilidade e durabilidade, garantindo a segurança do processo e baixo valor de manutenção. Os dutos que transportam estes produtos devem apresentar boas propriedades mecânicas tais como: elevado limite de resistência e ductilidade para suportar a pressão da passagem do fluido, boa soldabilidade e boa resistência à corrosão.

Tubos de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL) apresentam uma excelente combinação das três características citadas, sendo largamente utilizados na indústria de petróleo para fins de transporte de fluidos. A norma API 5L (*American Petroleum Institute*) tem como um de seus objetivos padronizar os tubos utilizados na indústria de petróleo de acordo com suas composições químicas e propriedades mecânicas, e é comumente empregada para classificação destes tubos.

Uma das etapas fundamentais do processamento dos aços destinados à produção de tubos API 5L é a Laminação Controlada (*Thermomechanical Rolling Controlled Processing* - TMCP). Nela, a temperatura de resfriamento do aço durante a laminação é controlada de modo a garantir uma microestrutura com grãos finos, o que melhora as propriedades mecânicas da chapa, diminuindo o teor de carbono necessário para atingir os valores desejados destas propriedades em comparação com o processo clássico de laminação. Para permitir que a TMCP atue da forma desejada, faz-se necessário a adição de três elementos microligantes à composição química do aço: Nb, V e Ti (HILLENBRAND et al, 2001). Dentre os três elementos o Nb se destaca como o mais relevante no refinamento da microestrutura (BAKER, 2016), fato que proporciona maior resistência mecânica sem prejuízo à tenacidade.

A condução de petróleo e gás expõe os tubos API 5L a ambientes extremamente corrosivos, especialmente pela presença de gás sulfídrico (H_2S). Mecanismo

amplamente provado na literatura (KANE; CAYARD, 1998) mostra que, em meio aquoso e na presença de H_2S , o aço se encontra submetido a um processo corrosivo que promove a formação de hidrogênio atômico em sua superfície. O enxofre presente tanto no eletrólito como na microestrutura do material retarda a recombinação destes átomos, pois atua como veneno catódico, incrementando a difusão do hidrogênio para o interior do metal (KANE; CAYARD, 1998).

Segundo Bezerra (1995), 25% das falhas em equipamentos utilizados pela indústria petrolífera estão associadas a danos causados pelo hidrogênio. Assim, o estudo da suscetibilidade dos tubos API 5L a estes fenômenos na presença de H_2S , objetivando compreender os mecanismos e buscar alternativas para minimizá-los, é de grande importância econômica e tecnológica para a indústria de petróleo.

Dentre os diversos mecanismos de falha associados ao hidrogênio em tubulações submetidas a meios contendo H_2S as mais recorrentes são: fratura induzida pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC), trinca induzida pelo hidrogênio orientada por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking* - SOHIC) e corrosão sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC) (KUSHIDA et al., 1996). Todos estão relacionados ao acúmulo de hidrogênio atômico em determinadas regiões da microestrutura do material e podem ou não depender da ação de tensões aplicadas ou residuais para desencadear falhas (KANE; CAYARD, 1998).

Os sítios preferenciais para acúmulo de hidrogênio na matriz metálica são os defeitos na estrutura cristalina como inclusões metálicas e não metálicas, discordâncias, contornos de grãos, regiões com bandejamento. A geometria destas regiões, bem como sua distribuição na matriz metálica, são fatores relevantes para o acúmulo de hidrogênio e também para a propagação de trincas. Assim, pode-se inferir que a composição química do aço e seu processamento, por influenciarem diretamente nestes fatores, são fundamentais para a definição da susceptibilidade do aço aos efeitos nocivos causados pelo hidrogênio (HUANG et al., 2010).

O acúmulo de H atômico na microestrutura do aço está diretamente relacionado à permeabilidade do material ao hidrogênio. Esta é uma relação entre a quantidade de hidrogênio que difunde para o material e a que permanece aprisionada em seu interior (DAYNES, 1920). Essa propriedade é dependente da composição química e

da microestrutura do aço, sendo esta última fortemente influenciada pelos processos de fabricação em fase líquida e pelos processos de conformação mecânica (KUSHIDA et al., 1996).

Na literatura (DEVANATHAN; STACHURSKY, 1962; PARK et al., 2008; HAQ et al., 2013) existem alguns métodos estabelecidos para avaliação de grandezas como o fluxo de hidrogênio, seu coeficiente de difusão e o número de sítios de ancoramento de hidrogênio no interior do material. A determinação destas grandezas, combinadas a ensaios mecânicos, permite a avaliação da suscetibilidade às falhas associadas ao hidrogênio em ambiente corrosivo. Como exemplo, pode-se citar o método desenvolvido por Devanathan e Stachurski (1962) que utiliza uma célula eletroquímica de dupla face para promover a difusão de hidrogênio atômico para o interior de uma amostra metálica e posterior oxidação do hidrogênio atômico em sua outra face, produzindo uma corrente elétrica que permite o cálculo do fluxo de hidrogênio (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962). A metodologia desenvolvida por estes autores é citada na norma ASTM G148-97 (2003) para a realização de ensaios de permeação de hidrogênio em vários ambientes. Porém, trabalhos desenvolvidos por Doyama (DOYAMA, 2013) e por Russo (RUSSO, 2014) no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) da PMT-EPUSP demonstraram que as informações e métodos descritos na norma ASTM G148-97 (2003) se mostraram insuficientes para alcançar resultados coerentes com os encontrados na literatura (DOYAMA, 2013), tendo sido feita uma adaptação a partir da metodologia desenvolvida por Zhang *et al.* (2012).

A aplicação de ensaios de permeabilidade de hidrogênio combinada a análises microestruturais e ensaios eletroquímicos mostra-se uma ferramenta consolidada para a compreensão da difusão do hidrogênio através da microestrutura de aços ARBL. O entendimento da influência da microestrutura e da composição química destes aços sobre os mecanismos de difusão do hidrogênio pode levar ao desenvolvimento de aços para fabricação de tubos que apresentem melhor resistência às falhas associadas ao hidrogênio. Dentre as características microestruturais que influenciam a difusão de hidrogênio, e que, portanto, podem alterar a susceptibilidade de tubulações aos danos causados pelo hidrogênio está a densidade de discordâncias. Desta forma, este trabalho se justifica por buscar o entendimento do efeito da densidade de discordâncias sobre a difusividade do

hidrogênio em aços ARBL utilizados para fabricação de tubulações de óleo e gás de modo a contribuir para o desenvolvimento de materiais com maior resistência a estes danos.

Neste trabalho dois tubos API 5L X65, que se enquadram na classificação de aços ARBL, serão estudados. Estes tubos foram cedidos pela empresa CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia) e apresentam diferenças tanto na composição química quanto na microestrutura. O primeiro tubo apresenta composição química e microestrutura já consolidadas, e trata-se de um item já comercializado. O segundo tubo é um projeto em desenvolvimento e sua principal característica é o menor teor de Mn em relação aos tubos já consolidados no mercado. O Mn pode formar inclusões alongadas de MnS nos aços ARBL além de promover bandeamento na região central da chapa devido à segregação, consequentemente, aumentando a susceptibilidade a falhas associadas ao hidrogênio. (NAYAK et al. 2008). Este tubo foi concebido com o propósito de diminuir a susceptibilidade a estas falhas.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo identificar a influência da deformação plástica na permeabilidade de hidrogênio em ambiente *sour* de dois tubos API 5L X65 com diferentes composições químicas, especialmente quanto ao teor de Mn e de microligantes e diferentes microestruturas. Para isto, os dois materiais foram submetidos a ensaios de deformação na zona plástica de acordo com a norma ASTM A370-14, e então foram submetidos a ensaios de permeação seguindo o procedimento determinado na norma ASTM G148-97 (2003) e adaptado no LPE. Os experimentos foram complementados por caracterização microestrutural.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TUBOS API 5L

3.1.1 Considerações sobre a norma API 5L

A norma API 5L, elaborada pelo *American Petroleum Institute*, estabelece padrões de propriedade mecânica, composição química, dimensões, procedimentos de fabricação, ensaios para verificação de qualidade, entre outras características, de tubos de aço utilizados na condução de fluídos nas indústrias de gás natural e petróleo. Existem dois níveis de especificação de tubos estabelecidos por esta norma, PSL1 e PSL2, que diferem nos requisitos técnicos exigidos. Materiais que atendem a especificação PSL2, por exemplo, apresentam limites de carbono equivalente, máximo limite de escoamento e máximo limite de resistência.

O anexo H da norma API 5L trata dos tubos adequados para aplicação *sour*, ou seja, em meio contendo H_2S . A norma define que para esta aplicação apenas tubos que atendem a especificação PSL2 devem ser utilizados. Neste anexo a norma estabelece alguns requisitos de fabricação como tratamentos para controle da forma das inclusões. Quanto ao critério de aceitação de composição química, a norma estabelece que os tubos *sour*, com espessura de parede inferior a 25mm e com costura, devem respeitar os teores máximos apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química requerida pela norma API 5L. Dados em percentual em massa. (Norma API 5L, 2013)

Grau	Teores (%) máximos								
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	CE _{PCM}
BMS	0,10	0,40	1,25	0,02	0,002	0,04	0,04	0,04	0,19
X42MS	0,10	0,40	1,25	0,02	0,002	0,04	0,04	0,04	0,19

Grau	Teores (%) máximos								
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	CE _{PCM}
X46MS	0,10	0,45	1,35	0,02	0,002	0,05	0,05	0,04	0,20
X52MS	0,10	0,45	1,45	0,02	0,002	0,05	0,06	0,04	0,20
X56MS	0,10	0,45	1,45	0,02	0,002	0,06	0,08	0,04	0,21
X60MS	0,10	0,45	1,45	0,02	0,002	0,08	0,08	0,06	0,21
X65MS	0,10	0,45	1,60	0,02	0,002	0,10	0,08	0,06	0,22
X70MS	0,10	0,45	1,60	0,02	0,002	0,10	0,08	0,06	0,22

CE_{PCM} corresponde ao carbono equivalente de tubos com teor de C $\leq 0,12\%$

A letra "M" presente ao final do nome de cada grau de aço faz referência ao processo de fabricação dos tubos. Esta indicação é utilizada para tubos fabricados a partir de chapas obtidas pelo processo de Laminação Controlada. Já a letra "S" indica que o tubo pode ser aplicado para serviço em meio *sour*.

Os pré-requisitos associados às propriedades mecânicas determinados pela norma API 5L para aços nível PSL2 estão apresentados na Tabela 3.2. Com relação à dureza, a norma determina que, a menos que haja acordo entre fabricante e comprador, nos tubos para serviço em meio *sour* esta deve ser inferior a 22HRC tanto no metal de base como na zona afetada pelo calor e no metal de solda.

Tabela 3.2 - Requisitos mecânicos de aços para tubo API 5L *sour*. Dados em percentual em massa. Adaptado de Norma API 5L 2013.

Grau	Limite mínimo	Limite	Limite mínimo	Limite
	de escoamento (MPa)	máximo de escoamento (MPa)	de resistência (MPa)	máximo de resistência (MPa)
BMS	245	450	415	655
X42MS	290	495	415	655
X46MS	320	525	435	655
X52MS	360	530	460	760
X56MS	390	545	490	760
X60MS	415	565	520	760
X65MS	450	600	535	760
X70MS	485	635	570	760

Finalmente os tubos devem ser aprovados nos testes de HIC, seguindo parâmetros definidos pela norma NACE TM0284-2011, e de SSC com duração de 720h, seguindo parâmetros definidos pela norma NACE TM0177-2005.

3.1.2 Metalurgia dos aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL)

3.1.2.1 Microestrutura

A Figura 1 demonstra a evolução das ligas utilizadas na fabricação de tubos de aço para condução e exploração de petróleo e gás natural. Nos anos 60, antes do surgimento da técnica de Laminação Controlada, os aços API eram laminados a quente e posteriormente normalizados. Observa-se que nos anos 70, a aplicação do processo de Laminação Controlada em detrimento da laminação a quente seguida de normalização permitiu a fabricação de materiais até o grau X70 a partir de aços microligados com nióbio e vanádio e com baixo teor de carbono. A adição de um processo de resfriamento acelerado das chapas após a Laminação Controlada permitiu que, nos anos 80, se chegasse à fabricação de ligas de grau X80, também com baixo teor de carbono, combinando alto limite de escoamento, da ordem de 80ksi (555 MPa), com boa soldabilidade em campo. Ligas de aço com grau X100 foram produzidas posteriormente utilizando processo semelhante ao empregado para as ligas grau X80, porém adicionando-se elementos de liga como molibdênio, níquel e cobre à composição química. (HILLENBRAND et al., 2001). Esta evolução das propriedades mecânicas das ligas pode ser observada com clareza na Tabela 3.2, apresentada anteriormente.

Figura 1 - Evolução histórica do grau de aços API. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)

Nos aços ARBL as características microestruturais mais relevantes estão associadas à transformação da austenita durante o resfriamento. As principais variáveis de controle nesta transformação são a taxa e a temperatura final de resfriamento. A microestrutura dos aços API produzidos sem utilização da técnica de Laminação Controlada é composta basicamente por ferrita e perlita. Este é o caso dos aços X60 fabricado nos anos 70. A aplicação da Laminação Controlada permitiu a obtenção de microestrutura com grãos refinados, aumentando a resistência mecânica do material. Sendo assim, foi possível reduzir o teor de carbono da composição química para patamares da ordem de 0,12%, diminuindo o teor de perlita na microestrutura.

Os mecanismos responsáveis pela elevação da resistência mecânica no caso dos aços X70 são os endurecimentos por precipitação e por discordâncias. A diminuição do teor de carbono promove melhor soldabilidade dos aços API grau X70 em relação aos aços X60, sendo esta uma propriedade fundamental para as ligas utilizadas em tubulações de óleo e gás devido à necessidade de se realizar a soldagem destes tubos em campo. (HILLENBRAND et al., 2001)

A partir do surgimento de tecnologias que permitiram associar um resfriamento acelerado após a Laminação Controlada, surgiram os aços X80, cuja microestrutura é constituída de ferrita e bainita e não mais de ferrita e perlita como os aços API

desenvolvidos até os anos 80. Estes aços, na comparação com os X70, apresentam menor teor de carbono, menor tamanho de grão e maior densidade de discordâncias. Estas características promovem maiores valores de resistência mecânica e tenacidade. Outra característica interessante dos aços X80 na comparação com aços X70 e X60 se dá pela microestrutura mais uniforme, com menor tendência à formação de bandejamento, como pode ser observado na Figura 2 (HILLENBRAND et al., 2001).

Figura 2 - Microestrutura de aços API X60 normalizado, X70 tratado termomecanicamente, X80 obtido por resfriamento acelerado. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)

Para verificação das diferenças entre tamanho médio de grão e densidade de discordâncias entre as microestruturas ferrítica e bainítica, Hillenbrand et al. (2001) analisaram amostras retiradas de tubos de grande diâmetro de aço manganês-nióbio com tratamento termomecânico idêntico. Através de imagens obtidas por microscopia de transmissão, Figura 3, foi possível observar as diferenças entre as morfologias dos grãos de ferrita (típicos em aços X60 a X70) e de bainita (presente em aços X80).

Figura 3 - Microscopia eletrônica de transmissão de fases ferrita e bainita presentes em aço grau X80. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)

A análise qualitativa das imagens da Figura 3 permite inferir que o tamanho médio de grão da ferrita é maior que o da bainita para os aços X80 (bainita apresenta geometria acicular). HILLENBRAND et al. (2001) elaboraram análise quantitativa para determinação do tamanho médio de grão destas duas fases aplicando técnica de difração de elétrons em área selecionada em campo escuro às imagens de microscopia de transmissão. O resultado está indicado nas curvas de distribuição da Figura 4. Observa-se que, de fato, a bainita apresenta tamanho médio de grão inferior à ferrita poligonal. A Figura 5 apresenta resultados quantitativos da distribuição de discordâncias. A análise demonstra maior densidade de discordâncias na fase bainítica. Os grãos mais refinados e a maior densidade de discordâncias presente nesta justificam as melhores propriedades mecânicas dos aços X80 em relação aos aços exclusivamente ferríticos.

Figura 4 - Distribuição de tamanho de grão nas fases bainítica e ferrítica de aço API grau X80. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)

Figura 5 - Distribuição da densidade de discordância em fases ferrita e bainita de aço API grau X80. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001).

A análise de uma curva TRC (tempo resfriamento contínuo) de um aço ARBL contendo 1,44%Mn, 2,31%Ni, 0,2%Mo e 0,04%Nb, Figura 6, permite compreender

as transformações de fase a partir da austenita e como a taxa e a temperatura final de resfriamento influenciam na obtenção da microestrutura final. Observa-se nesta Figura que adotando resfriamento acelerado é possível suprimir a passagem pelo campo de formação da perlita obtendo-se microestrutura composta por ferrita e bainita. Já no resfriamento ao ar observa-se que a curva passa, necessariamente, pelos campos de ferrita e perlita (HILLENBRAND et al., 2001).

Figura 6 - Curva TRC (tempo resfriamento contínuo) de aço Mn-Ni-Mo-Nb. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)

3.1.2.2 Processo de Laminação Controlada

O processo de Laminação Controlada associado ao resfriamento acelerado (*Thermo-mechanical Control Process* - TMCP) é utilizado na fabricação de aços ARBL, pois permite a produção de ligas com boa combinação de resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade, enquanto previne a formação de zonas segregadas (bandeamento) na microestrutura. A redução ou eliminação de bandeamento está associada à diminuição dos teores de C, Mn e P na composição dos aços ARBL. (KUSHIDA et al., 1996). As elevadas propriedades mecânicas obtidas pelo processo TMCP estão correlacionadas principalmente à obtenção de

microestrutura homogênea e com grãos refinados. (HILLENBRAND et al., 2001). A Figura 7 indica o efeito das diversas etapas do TMCP sobre a microestrutura da liga.

Figura 7 - Influência das etapas do processo TMCP sobre a microestrutura dos aços ARBL. Adaptado de HILLENBRAND et al. (2001)

Na Laminação Controlada os esforços de deformação são aplicados em três estágios com faixas de temperaturas distintas (PLAUT et al., 2008), conforme demonstrado na Figura 7. O primeiro estágio ocorre em temperaturas superiores a 1000°C, onde há recristalização da austenita (BAKER, 2016). Os passes de deformação são aplicados sem que haja tempo suficiente para crescimento de grão após recristalização. O tamanho da austenita recristalizada diminui com o aumento da deformação aplicada antes da recristalização (BAKER, 2016). Assim esta etapa promove refino de grão de austenita através de ciclos sucessivos de deformação e recristalização.

O segundo estágio de deformação ocorre em temperaturas intermediárias, entre 900°C e 1000°C (BAKER, 2016), e os ciclos de deformação se sucedem sem que haja recristalização da austenita entre eles. Nesta etapa aumenta-se o nível de

deformação dos grãos de austenita com o objetivo de se aumentar os sítios favoráveis à nucleação de ferrita. A maior quantidade de sítios de nucleação de ferrita faz com que se obtenha microestrutura de ferrita refinada ao se atingir a temperatura de transformação austenita em ferrita na etapa subsequente do processamento (PLAUT, 2008).

O terceiro e último estágio de deformação ocorre em temperaturas inferiores à temperatura de transformação austenita em ferrita. Neste estágio a microestrutura é composta de austenita e ferrita. A ferrita sofre encruamento durante a deformação o que eleva suas propriedades mecânicas, e a austenita sofre encruamento adicional, em relação ao segundo estágio, aumentando os sítios para nucleação de ferrita refinada no resfriamento subsequente (PLAUT, 2008).

As variáveis de controle de resfriamento mais relevantes deste processo são a taxa de resfriamento e as temperaturas de parada. Por se tratar de um sistema compacto, o resfriamento acelerado pode ser aplicado ao final dos diversos estágios de laminação (HILLENBRAND, 2001).

Com relação à laminação, os parâmetros de controle de processo mais relevantes são a temperatura de reaquecimento do lingote, a fase de desbaste, o grau de deformação e a temperatura final de laminação (HILLENBRAND, 2001). A Figura 8 apresenta micrografias indicando a diferença com relação à microestrutura de uma chapa onde foi aplicada apenas laminação controlada e outra onde houve a associação ao resfriamento acelerado. Observa-se que a combinação de processos produziu microestrutura mais homogênea e de grãos mais refinados.

Figura 8 - Micrografias de aço ARBL 0,04C-1,3Mn-0,04Nb: a) apenas laminação controlada; b) laminação controlada associada ao resfriamento acelerado. (HILLENBRAND et al., 2001)

3.1.2.3 Efeito dos elementos de liga

Os aços Alta Resistência Baixa Liga – ARBL são assim chamados devido à sua alta resistência (limite de resistência entre 350 e 800MPa) na comparação com aço carbono (limite de escoamento entre 150-200 MPa) e ao baixo teor de elementos de liga presente. Estes aços apresentam em sua composição química, necessariamente, a adição de um ou mais dos seguintes elementos microligantes: Nb, Ti, V e Zr até o limite de 0,1%. Estes microligantes formam nitretos, carbonetos ou carbonitretos responsáveis pelo aumento das propriedades mecânicas destes aços. (BAKER, 2016)

Os principais elementos de liga presentes na composição química dos aços ARBL, teor típico e seus efeitos estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Teor e efeito dos principais elementos de liga nos aços ARBL (VERVYNCKT et al., 2012).

Elemento	Teor (%)	Efeito
C	<0,25	Aumento de resistência mecânica
Mn	0,5-2	Retarda a decomposição da austenita durante resfriamento acelerado; diminui a temperatura de transição dúctil/frágil; formador de sulfeto
Si	0,1-0,5	Desoxidação do metal líquido, aumento de resistência mecânica por solução sólida
Al	<0,2	Desoxidação; limita o crescimento de grão pela formação de AlN
Nb	0,02-0,06	Aumenta a resistência mecânica da matriz ferrítica pela formação de Nb(C,N); retarda a reação de transformação da austenita em ferrita
Ti	0-0,06	Controla o tamanho de grão da austenita pela formação de TiN; aumenta a resistência mecânica da ferrita
V	0-0,1	Aumenta a resistência mecânica da ferrita pela formação de V(C,N)
Zr	0,002-0,05	Controla o tamanho de grão da austenita Zr(C,N); formador de sulfeto.
N	<0,012	Formador de nitretos e carbonitretos
Mo	0-0,3	Promove a formação de bainita e aumenta a resistência mecânica da ferrita
Cu	0-0,055	Aumenta a resistência à corrosão; aumenta a resistência mecânica da ferrita
Cr	0-1,25	Combinado ao cobre, aumenta a resistência à corrosão atmosférica
B	0,0005	Promove a formação de bainita
Ni	0,05	Aumenta a tenacidade à fratura

3.1.2.4 Efeito do Nb na laminação controlada

Segundo Morrison (2009), já em 1959 publicações indicando os efeitos benéficos da adição de Nb sobre as propriedades mecânicas de aços C-Mn foram produzidas. Inicialmente, o aumento da resistência mecânica dos aços contendo este microligante foi associado ao refinamento de grão, cujo mecanismo ainda não estava claro à época. Entretanto, esta explicação não se aplicava a placas de aço com espessuras superiores a 12mm, uma vez que estas apresentavam aumento das propriedades mecânicas com a adição de Nb, sem que houvesse o refinamento de grão (MORRISON, 2009).

Estudos realizados na Universidade de Sheffield indicaram que aços ligados ao Nb não obedeciam a relação de Hall-Petch (MORRISON; WOODHEAD, 1963). Sendo assim, ficou comprovado que o efeito do Nb no aumento da resistência mecânica dos aços não estava necessariamente ligado ao refino de grão. A aplicação de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão permitiu que se comprovasse a existência de finos precipitados na microestrutura de aços ligados ao Nb, laminados a quente a altas temperaturas de austenitização, de modo a proporcionar a solubilização dos compostos de Nb, seguida de tratamento de normalização (MORRISON, 2009). A presença destes precipitados justificou o aumento das propriedades mecânicas através do endurecimento por precipitação, independentemente do mecanismo de refino de grão (MORRISON, 2009).

Ainda na década de 60, a British Iron and Steel Research Association investiu no estudo de técnicas de Laminação Controlada aplicadas aos aços ligados ao Nb. Os bons resultados obtidos com a laminação a quente de placas finas desses aços indicavam que a redução da taxa de recristalização de austenita deformada obtida a temperaturas de acabamento mais baixas produzia microestrutura de grãos refinados. A aplicação da Laminação Controlada aos aços ligados ao Nb foi um sucesso, uma vez que permitiu evitar as deformações na faixa de temperatura onde a recristalização da austenita é mais lenta, concentrando as deformações em temperaturas superiores ou inferiores. Assim, a microestrutura obtida apresenta grãos refinados uniformemente (MORRISON, 2009).

Nas técnicas modernas de Laminação Controlada, induz-se a formação de sítios de nucleação de ferrita nos contornos de grão da austenita, através da aplicação de deformação nos grãos de austenita, cuja recristalização deve ser evitada para obtenção de microestrutura refinada (BAKER, 2016). O Nb tem papel fundamental neste processo pois inibe a recristalização da austenita através da precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos de Nb nos primeiros estágios da Laminação Controlada (BAKER, 2016). Assim, é possível aplicar altas taxas de deformação, mesmo a temperaturas abaixo da temperatura de recristalização da austenita. O maior nível de deformação permite formação de maior número de sítios de nucleação de ferrita, resultando em microestrutura refinada após a reação de transformação de austenita em ferrita.

O Nb inibe crescimento de grão pela supressão da migração dos contornos de grão da austenita por efeito de *pinning* (travamento) exercido pela precipitação de carbonitretos de Nb nos contornos de grão (BAKER, 2016). Os precipitados também contribuem para as propriedades mecânicas da liga através do endurecimento por precipitação (HILLENBRAND et al., 2001).

Assim, pode-se dizer que os objetivos das adições de Nb aos aços produzidos por Laminação Controlada são de refino de grão através da inibição da recristalização da austenita, de crescimento de grão através do efeito de *pinning* e de endurecimento por precipitação através da formação de carbonetos, nitretos e carbonitretos deste elemento.

Um efeito deletério da adição de Nb em aços ARBL produzidos por Laminação Controlada é que os carbonitretos de Nb responsáveis pelo efeito de *pinning*, também promovem aumento da resistência à deformação da fase austenítica a altas temperaturas. Como a deformação de inclusões, tais como MnS, depende da relação de resistência à deformação entre a fase austenítica e as inclusões, o aumento da resistência da fase austenítica favorece o alongamento das inclusões de MnS durante a deformação. Inclusões alongadas de MnS favorecem o acúmulo de hidrogênio e consequente nucleação de trincas em suas extremidades. (LIOU et al, 1993)

3.2 FALHAS ASSOCIADAS A DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS API 5L

As falhas decorrentes de danos causados pelo hidrogênio geralmente se dão através de propagação de trincas catastróficas causando fraturas frágeis. Estes mecanismos de falhas são de difícil detecção, pois não promovem deformações que possam ser identificadas previamente, e têm em comum a interação do hidrogênio com a microestrutura do material como causa fundamental. Eles se diferenciam por características como o meio em que ocorrem, a presença ou não de tensões, a presença ou não de trincas e sua morfologia, entre outras. (KANE; CAYARD,1998)

A primeira falha de tubulação submarina associada ao hidrogênio ocorreu no Golfo Pérsico em 1972 (KUSHIDA et al. 1996), e desde então os mecanismos de falhas associadas ao hidrogênio são estudados para se aumentar a resistência das tubulações. Os mecanismos de falhas associadas ao hidrogênio mais recorrentes nos tubos API 5L utilizados na condução de óleo e gás são: o *Hydrogen Induced Cracking* (HIC), *Sulfide Stress Cracking* (SSC) e o *Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking* (SOHIC) (KUSHIDA et al., 1996). Por esta razão, este capítulo se restringirá à descrição destes três mecanismos em detrimento dos demais.

3.2.1 Mecanismo de difusão do H atômico através da microestrutura e influência do H₂S

Tanto no HIC como no SSC e no SOHIC o hidrogênio atômico é produzido nas paredes dos tubos devido a um processo corrosivo facilitado pela ação do H₂S em meio aquoso, o qual pode ser representado pela seguinte sequência de reações eletroquímicas: (KANE; CAYARD,1998)

O hidrogênio atômico produzido na reação 3.4 pode se recombinar na superfície do tubo formando uma molécula de $H_2(g)$, se desprendendo da superfície sem causar problemas adicionais ao material além do processo corrosivo que o originou. Entretanto o enxofre oriundo da dissociação do H_2S (reações 3.2 e 3.3) age como veneno catódico, retardando a cinética da reação de recombinação do hidrogênio atômico. Sendo assim parte do hidrogênio atômico formado pela reação 3.4 se difunde através da microestrutura do material (KANE; CAYARD, 1998).

É interessante ressaltar o papel duplo desempenhado pelo H_2S no processo de difusão do hidrogênio atômico, pois ele age tanto no sentido de aumentar a taxa de corrosão do aço, uma vez que reduz o pH do meio, como na alteração da cinética da reação de recombinação. Portanto o H_2S mostra-se fundamental para o processo de carregamento de hidrogênio nos materiais. (KANE; CAYARD, 1998).

3.2.2 Fratura Induzida por Hidrogênio - HIC

As falhas por HIC ocorrem a partir do surgimento de “separações” paralelas à superfície do material que se manifestam sob a forma de uma série de pequenos *blisters* (trincas) as quais surgem devido à formação de hidrogênio molecular (H_2) oriundo de reações de recombinação que ocorrem no interior do material (KANE; CAYARD, 1998). A reação de recombinação acontece preferencialmente em regiões de defeitos cristalinos tais como inclusões, que funcionam como *traps* de hidrogênio atômico. Nelas, o hidrogênio atômico que estava se movimentando através da microestrutura por difusão é aprisionado favorecendo a reação de recombinação.

O aumento da quantidade de hidrogênio molecular em regiões frágeis do material, como, por exemplo, as inclusões, gera um campo de tensões que promove a nucleação da trinca. O aumento da pressão exercida pelas bolhas é a força motriz que promove a nucleação e propagação da trinca. (LIOU et al., 1993). A Figura 9 apresenta um esquema do mecanismo de formação de trinca por HIC.

Figura 9 - Esquema de difusão de hidrogênio através do material e formação de trinca por HIC. (HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS, 2015)

As trincas por HIC geralmente se formam a temperaturas abaixo de 90°C, ocorrendo com maior severidade a temperatura ambiente. (HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS, 2015). Classicamente apresentam morfologia com aspecto de “degraus”, a qual se justifica pela interligação de uma série de pequenas trincas formadas pelo mecanismo descrito acima (KANE; CAYARD, 1998). A Figura 10 exemplifica o aspecto de uma trinca por HIC.

Figura 10 - Fratura induzida por hidrogênio em aço de tubo API5LX65 exposto a solução NACE A. (HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS, 2015)

3.2.3 Trinca induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão - SOHIC

Este tipo de dano causado pelo hidrogênio tem mecanismo similar ao HIC. Portanto, a nucleação da trinca se dá pela reação de recombinação de hidrogênio em regiões de defeitos cristalinos como inclusões, e consequente ação de campos de tensões devido à pressão exercida pelo hidrogênio molecular formado. Entretanto, no SOHIC existe a ação de uma tensão aplicada ou residual que orienta a disposição das trincas formadas. Em geral, estas apresentam um padrão de empilhamento ao longo da espessura do material. Tanto as falhas por HIC como por SOHIC ocorrem geralmente em placas e tubos de aço com limite de resistência inferior a 700 MPa (KANE; CAYARD, 1998). A Figura 11 apresenta o aspecto de uma trinca formada por SOHIC.

Figura 11 - Trinca formada por SOHIC em placa de aço ASTM A516-70. (KANE, CAYARD, 1998)

3.2.4 Corrosão sob tensão na presença de sulfeto - SSC

As falhas por SSC ocorrem devido à combinação entre tensão de tração (tensão residual ou aplicada) e meio corrosivo contendo H_2S . O hidrogênio atômico que não se recombina na superfície do tubo devido à ação do H_2S se difunde através da microestrutura do material, seguindo o mecanismo descrito anteriormente, se move através desta, mesmo a temperatura ambiente, e é ancorado em sítios onde há maior acúmulo de tensões internas, geralmente associados a heterogeneidades da microestrutura como contornos de grão, inclusões e regiões de tensão triaxial em entalhes (KANE; CAYARD, 1998). O hidrogênio atômico acumulado reduz as forças de coesão entre os átomos que compõem a rede cristalina do material de tal forma que uma tensão de tração localizada supera estas forças de coesão, nucleando uma trinca que se propaga causando a falha do material. (ORIANI, 1978).

As trincas ocasionadas por SSC podem ser transgranulares ou intergranulares. Entretanto, em aços de alta resistência mecânica e com alta resistência ao SSC as trincas transgranulares predominam. Nestes aços, tipicamente, a superfície de fratura apresenta uma trinca principal acompanhada de trincas secundárias intergranulares em regiões que, originalmente, eram contornos de grão de austenita. (KANE, CAYARD, 1998)

3.3 TRAPS DE HIDROGÊNIO E A CORRELAÇÃO COM A DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS

Traps (armadilhas) de hidrogênio são sítios na microestrutura tais como inclusões, precipitados, contornos de grão e discordâncias nos quais o hidrogênio que inicialmente se difundia pelo material estaciona em função de uma energia de ligação entre este sítio e o átomo de hidrogênio, chamada de *trapping energy*. (PRESSOUYRE, 1980). Os *traps* que possuem baixa energia de ligação com o hidrogênio são chamados de reversíveis uma vez que podem liberar o hidrogênio inicialmente aprisionado para que, sob condições favoráveis, se difunda para fora da microestrutura, ou então para que seja aprisionado por *traps* de maior energia de ligação. Estes últimos são chamados de *traps* irreversíveis uma vez que suas

energias de ligação com o hidrogênio são tão altas que o átomo só é liberado em condições de extrema energia (PRESSOUYRE, 1980). O valor de energia de ligação adotado como limite entre *traps* reversíveis e irreversíveis de hidrogênio é de 58 kJ.mol⁻¹. (POUND, 1990). São exemplos de *traps* reversíveis em aços de matriz ferrítica os átomos de titânio, contornos de grão de pequeno ângulo e discordâncias. Já os contornos de grão de grande ângulo, carbonitreto de titânio e de nióbio são exemplos de *traps* irreversíveis. (POUND, 1990).

Os diversos mecanismos de falhas associadas ao hidrogênio, discutidos na sessão 3.2 deste trabalho, convergem para o fato de que é necessário que se atinja uma concentração crítica de hidrogênio em sítios com potencial para formação de trincas para que a falha se inicie. Características relacionadas a estes sítios tais como forma, posição na microestrutura, se são ou não *traps* de hidrogênio e o estado de tensões em seu entorno são aspectos que influenciam diretamente a concentração crítica de hidrogênio para nucleação da trinca. (PRESSOUYRE, 1980). Para ilustrar a influência das características dos sítios na concentração crítica de hidrogênio, pode-se considerar o fato de inclusões alongadas de sulfeto de manganês apresentarem nucleação de trincas para concentrações de hidrogênio menores em comparação com inclusões de mesma composição, porém arredondas (PRESSOUYRE, 1980).

Assumindo a validade do conceito de concentração crítica de hidrogênio como uma componente para ocorrência dos fenômenos de fragilização, pode-se inferir que os *traps* influenciam na susceptibilidade de um material a este fenômeno seja como sítios de nucleação de trinca, seja alterando o fluxo de hidrogênio na microestrutura. (PRESSOUYRE, 1980)

Do ponto de vista do transporte de hidrogênio através da microestrutura, os *traps* irreversíveis, por definição, atuam de forma a se opor à movimentação de hidrogênio atômico, uma vez que interagem com o hidrogênio atômico de forma a impedir sua difusão através do reticulado. Já os *traps* reversíveis podem evitar a chegada de hidrogênio até outros *traps* ou, de forma antagônica, fornecer hidrogênio para *traps* de maior energia de ligação (atuando como fontes de hidrogênio) em suas adjacências, controlando localmente o fluxo de hidrogênio no material. (PRESSOUYRE, 1980)

As discordâncias apresentam dois papéis importantes do ponto de vista de susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. O primeiro reside na simples atuação como *trap* reversível no caso da difusão intersticial do hidrogênio através de um material. O outro é como meio de movimentação de hidrogênio através do material durante a deformação, ou seja, neste último mecanismo, o hidrogênio atômico aprisionado na discordância se movimenta juntamente com esta durante a deformação (ORIANI, 1978).

Do ponto de vista da entrada do hidrogênio atômico e sua difusão na microestrutura (mecanismo discutido na sessão 3.2), as discordâncias tendem a agir como barreiras para dificultar este processo, e não como fontes de hidrogênio para *traps* de maior energia. Desta forma, materiais que sofreram deformação e, conseqüentemente, apresentam maior concentração de discordâncias, exibem maior dificuldade para a entrada do hidrogênio atômico no reticulado através da superfície e posterior difusão quando submetidos a processos de carregamento de hidrogênio, na comparação com a condição não deformada. (PRESSOUYRE, 1980). Portanto, em princípio, estima-se que as discordâncias agem no sentido de diminuir a permeabilidade do hidrogênio nos materiais.

Entretanto, após a entrada do hidrogênio atômico na microestrutura do material, as discordâncias podem alterar seu caráter e passar a atuar também como fontes de hidrogênio para *traps* de maior energia. Desta forma, as discordâncias podem promover a chegada do hidrogênio atômico aos *traps* de maior energia, permitindo que o nível de concentração crítica seja atingido levando à nucleação de trincas (ORIANI, 1978).

3.4 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

Daynes (1920) estudou a passagem de hidrogênio através de membrana de material polimérico e definiu o termo permeabilidade da seguinte forma:

“The quantity (de hidrogênio) per second emitted in the steady state we shall call the permeability” (DAYNES, 1920) Portanto, a permeabilidade de hidrogênio é o fluxo de

hidrogênio no estado estacionário que atravessa a membrana de determinado material. A norma ASTM G148-97 (2003) define o fluxo de hidrogênio como o montante de hidrogênio que passa por uma amostra de metal por unidade de área em função do tempo, sendo expresso comumente através de concentração por unidade de área por unidade de tempo.

A difusividade aparente, ou coeficiente de difusão aparente, é uma constante de proporcionalidade entre o fluxo molar de um soluto devido à difusão molecular e o gradiente de concentração desta espécie. Portanto, a difusividade aparente de hidrogênio é um valor que pode ser interpretado como uma medida da facilidade com que esta espécie se difunde através de um solvente.

Devanathan e Stachurski (1962) desenvolveram uma técnica eletroquímica com o propósito de medir de forma precisa a taxa de permeação (permeabilidade) de hidrogênio eletrolítico através de membranas de paládio. Este método tem como premissa que a permeabilidade do hidrogênio é controlada por difusão. Para que isto seja verdadeiro, é necessário que o coeficiente de difusão seja independente da espessura da membrana e que a permeabilidade seja inversamente proporcional à espessura desta. (DEVANATHAN; STACHURSKY, 1972) Observa-se que esta premissa correlaciona-se com a 1ª Lei de Fick (equação 3.4.1)

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Equação 3.4.1}$$

Onde J é fluxo de átomos que atravessa a membrana, D é o coeficiente de difusão, Dc é a variação de concentração e dx é a variação da posição ao longo da espessura da amostra.

O método baseia-se no recobrimento de hidrogênio em uma das faces da membrana, que é mantida sob condição de polarização galvanostática catódica em uma solução com composição adequada, e na ausência total de hidrogênio recobrendo a outra face da amostra. Esta condição é obtida através da aplicação simultânea de uma polarização potencioestática anódica nesta última face, de modo que todo hidrogênio que se difunde (permeia) através da membrana é imediatamente oxidado. Pela lei de Faraday, a corrente obtida no circuito anódico é uma medida direta da taxa de permeação do hidrogênio através da membrana. (DEVANATHAN; STACHURSKY, 1972) O arranjo experimental utilizado por

Devanathan e Stachursky (1962), e repetido na norma ASTM G148-97 (2003), está exemplificado na Figura 12.

Figura 12 - Arranjo experimental proposto por Devanathan e Stachursky (1962) para ensaio de permeabilidade de hidrogênio, onde ET é o eletrodo de trabalho, ER é o eletrodo de referência e CE é o contra eletrodo. Adaptado da norma ASTM G148-97 (2003).

Observa-se na Figura 12 que a membrana do material a ser analisado é posicionada entre duas células não comunicantes. Na primeira, célula de carregamento, ocorrerá o recobrimento da superfície da membrana por hidrogênio atômico através da aplicação de corrente catódica. Já na célula de oxidação, a reação de oxidação do hidrogênio atômico é induzida pela aplicação de um potencial anódico. Os dois processos são controlados por potenciostatos. A corrente gerada no circuito anódico é registrada e é uma medida indireta da quantidade de hidrogênio que atravessou a membrana. (DEVANATHAN; STACHURSKY, 1962).

No procedimento originalmente descrito por Devanathan e Stachursky (1962) o eletrólito utilizado nas duas células do esquema da Figura 12 foi uma solução aquosa 0,1M NaOH desaerada. A norma ASTM G148-97 (2003) sugere que para obtenção de maiores valores de corrente seja utilizada como eletrólito, na célula de redução, uma solução aquosa acidificada de 0,5M NaCl. A norma determina ainda que o potencial aplicado no circuito anódico seja de +300mV (ECS).

O ensaio de permeabilidade tem início com a aplicação prévia de um potencial anódico no lado da descarga (célula de oxidação), com a célula de redução ainda vazia, de modo a eliminar todo o hidrogênio que eventualmente esteja aprisionado na microestrutura do material. A fase de carregamento de hidrogênio só deve ter início quando a corrente gerada por esta etapa inicial de descarregamento atingir um valor estacionário (próximo a $0,1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$). O valor de corrente obtido no estado estacionário é chamado de *background current* e deve ser descontado do valor da corrente referente à reação de oxidação do hidrogênio.

Após o descarregamento inicial, a norma ASTM G148-97 (2003) indica que a célula de redução pode então ser preenchida com o eletrólito previamente desaerado. A polarização catódica é realizada aplicando-se uma densidade de corrente de $1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ no circuito catódico, e a polarização anódica, utilizando o potencial de +300mV (ECS), como já destacado anteriormente. As duas polarizações são aplicadas simultaneamente, dando-se início ao registro da corrente correspondente à reação de oxidação de hidrogênio. Esta pode ser convertida em fluxo instantâneo de hidrogênio ($J(t)$), aplicando-se a lei de Faraday, conforme apresentado na Equação 3.4.2:

$$J(t) = \frac{I(t)}{A.F} \quad \text{Equação 3.4.2}$$

Onde $I(t)$ é o valor de corrente no estado estacionário registrado pelo circuito anódico, A é a área da membrana exposta ao eletrólito no compartimento de oxidação e F é a constante de Faraday.

A Figura 13 apresenta o comportamento típico de curvas de $J(t)$ x tempo obtidas pelo procedimento desenvolvido por Devanathan e Stachursky (1962).

Figura 13 - Comportamento típico de uma curva de fluxo em função do tempo obtida por ensaio de permeabilidade. Adaptado de Devanathan e Stachursky (1962).

Observa-se na Figura 13 que o fluxo instantâneo apresenta um primeiro transiente e depois atinge um estado estacionário. Removendo-se a polarização catódica um segundo transiente surge, a partir do qual é possível calcular o número de *traps* reversíveis (ASTM G148-97 (2003))

O tempo necessário para se iniciar o estado estacionário a partir do início do carregamento é chamado de t_{lag} e foi definido por Daynes (1920) durante modelamento matemático do processo de difusão de hidrogênio através de membrana de borracha (DAYNES, 1920). Devanathan e Stachursky (1962), após tratamento matemático, concluíram que este se dá quando o fluxo atinge 63% do valor no estado estacionário. Portanto t_{lag} pode ser lido diretamente a partir do gráfico do fluxo em função do tempo, conforme demonstrado na Figura 13.

A partir do t_{lag} a norma ASTM G148-97(2003) define a equação 3.4.3 para o cálculo da difusividade aparente de hidrogênio (D_{app}), onde L é a espessura da amostra:

$$D_{app} = \frac{L^2}{6.t_{lag}} \quad \text{Equação 3.4.3}$$

Utilizando a corrente no circuito anódico como medida da taxa de permeação instantânea de hidrogênio, pode-se calcular a difusividade aparente por vários métodos apresentados na literatura como *Breakthrough time* e *Decay Time*

Constant. (DEVANATHAN; STACHURSKY, 1962). Assim como na norma ASTM G148-97 (2003), este trabalho adotará o método do “ t_{lag} ” para determinação da difusividade aparente de hidrogênio (DAYNES, 1920).

Ainda segundo a norma ASTM G148-2003, admitindo-se a validade da 1ª Lei de Fick no transiente de permeação, a concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na face de entrada da amostra pode ser calculada pela equação 3.4.5:

$$C_0 = \frac{J_{ss} \cdot L}{D_{app}} \quad \text{Equação 3.4.4}$$

Onde, C_0 é a concentração subsuperficial de hidrogênio na face de entrada (carregamento) de hidrogênio na amostra de permeabilidade e J_{ss} é o fluxo no estado estacionário, calculado a partir da equação 3.4.2 aplica a um intervalo de tempo no qual o estado estacionário seja atingido.

A equação 3.4.3 pode ser deduzida a partir da 1ª Lei de Fick, considerando gradiente de concentração de hidrogênio linear, ou seja, $dC = C_0 - 0 = C_0$. Considerando ainda a espessura total da amostra tem-se $dx = L - 0 = L$. Substituindo-se estes valores de dC e dx na equação 3.4.1 chega-se a equação 3.4.4.

O número de *traps* (N_t) de hidrogênio pode ser estimado através da equação 3.4.5:

$$Nt = C_0 \cdot \left(\frac{Dl}{D_{app} - 1} \right) \quad \text{Equação 3.4.5}$$

Onde, Dl é o coeficiente de difusão do hidrogênio no material.

Diversos autores estudaram a permeabilidade de hidrogênio de aços ARBL através da metodologia desenvolvida por Devanathan e Stachursky (1962) e posteriormente consolidada pela norma ASTM G148-97 (2003) ou ainda por adaptações desta metodologia. Park et al. (2008) aplicaram ensaio de permeabilidade de hidrogênio em aços ARBL, classificados na norma API 5L como X65, com mesma composição química e diferentes microestruturas: ferrita/perlita degenerada, ferrita/ferrita acicular e ferrita/bainita, obtidas pela variação das temperaturas de resfriamento na Laminação Controlada. Para os aços estudados as demais variáveis microestruturais foram bastante semelhantes. Os ensaios foram conduzidos em soluções desaeradas de NaOH (célula de oxidação) e NACE A (NACE TM0284-96A)

saturada com H_2S (célula de carregamento). Os resultados obtidos estão compilados na tabela 3.4.1 (PARK et al. 2008).

Verificou-se que, para todos os casos estudados houve uma redução da difusividade em função da presença das fases secundárias, uma vez que a difusividade aparente do hidrogênio em ferro puro é aproximadamente de $1 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ (Park et al, 2008). Por sua vez, a menor D_{app} foi obtida para a microestrutura com ferrita acicular, atribuída à alta densidade de discordâncias ao redor desta fase, que atuam como *traps* reversíveis de hidrogênio, o que também aumenta o valor de C_0 e diminui J_{ss} .

Tabela 3.4.1 - Resultados de ensaio de permeabilidade em tubos API X65. Modificado de Park et al. (2008)

Amostra	Microestrutura	Teor de microestrutura secundária	D_{app} ($\times 10^{-10} m^2 s^{-1}$)	$J_{ss.L}$ ($\times 10^{-9} mol Hm^{-1} s^{-1}$)	C_0 (mol de $H.m^{-3}$)
1	F/PD	3,75	9,27	13,3	14,33
2	F/PD	3,93	9,38	12,9	13,79
3	F/FA	8,12	4,05	8,47	20,91
4	F/B	9,38	4,44	12	27,13

F: Ferrita; PD:Perlita degenerada; FA: Ferrita acicular; B: Bainita

Comparando-se os sítios de aprisionamento de hidrogênio da Bainita (B) com a perlita degenerada (PD), tem-se que na primeira as interfaces das finas camadas de cementita agem como traps dominantes, enquanto na segunda os traps dominantes são as interfaces entre as camadas lamelares de ferrita e cementita além dos próprios contornos de grão de perlita (Park et al. 2008). Como se observa nos dados da tabela 3.4.1, a bainita apresentou maior eficiência no aprisionamento de hidrogênio, uma vez que o aço com microestrutura F/B apresentou menor difusividade e permeabilidade, além de maior concentração de hidrogênio que o aço com microestrutura F/PD. Este resultado encontrado por Park et al. (2008) está de acordo com outros resultados encontrados na literatura (PARVATHAVARTHINI et al., 1999). Os autores (PARK et al. (2008) concluíram que, de acordo com a microestrutura, a eficiência no aprisionamento de hidrogênio se dá de forma crescente na seguinte ordem: perlita degenerada, bainita e ferrita acicular.

Haq et al, (2013) aplicaram ensaios de permeabilidade de hidrogênio em aços ARBL grau X70, sendo o primeiro uma liga padrão com 1,14%Mn e o segundo, contendo 0,5%Mn, considerado um aço com baixo teor manganês. Ambos apresentaram matriz ferrítica com perlita como microestrutura secundária. A diferença fundamental observada entre as microestruturas dos dois aços foi a ausência de bandeamento na região central do aço baixo Mn, enquanto o aço padrão apresentou bandeamento, ou seja, bandas de perlita formadas devido à segregação de Mn e C durante a etapa de resfriamento (NAYAK et al. 2008). As bandas de perlita são caminhos preferenciais para propagação de trincas nas falhas causadas por HIC (LIOU et al, 1993), por isso sua relevância quando se estudam danos causados por hidrogênio. A Figura 14 apresenta micrografias destes aços.

Figura 14 - Imagens de microscopia óptica: a) aço X70 padrão b) aço X70 baixo Mn na região da borda da chapa. Modificado de Haq et al. (2013).

As curvas de permeabilidade obtidas por Haq et al. (2013) são exibidas na Figura 15 na forma normalizada, onde o eixo das ordenadas apresenta o resultado do quociente entre o fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{ss}) e o fluxo instantâneo ($J_{(t)}$), e o eixo das abscissas apresenta o tempo na forma adimensional, calculado pela equação 3.3.4:

$$\tau = \frac{Dl.t}{L^2} \quad \text{Equação 3.3.4}$$

Onde D_I é o coeficiente de difusão do hidrogênio em ferro puro, que foi considerado pelos autores como $7,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, L é a espessura da amostra e t é o tempo registrado ao longo do ensaio.

Figura 15 - Curva de permeabilidade normalizada de amostras X70 padrão e X70 baixo manganês na região central da placa. Modificado de Haq et al. (2013).

Haq et al. (2013) observaram que o tempo para se atingir o estado estacionário nas amostras com baixo Mn é maior, consequentemente estas apresentam maior t_{lag} . Uma análise qualitativa da figura 15 permite inferir que a difusividade aparente de hidrogênio é menor nas amostras com baixo Mn, devido ao maior tempo para se atingir o estado estacionário, o que é geralmente causado pelo aumento do número de *traps* de hidrogênio no material. Desta forma, a partir da análise da Figura 15 também é possível supor que o número de *traps* na amostra com baixo Mn é maior.

A concentração sub-superficial de hidrogênio atômico, C_0 , é inversamente proporcional à difusividade, uma vez que quanto menor a difusividade, ou seja, menor a velocidade com que o hidrogênio atômico se desloca na microestrutura, maior a quantidade de hidrogênio que se acumula na região próxima à interface entre metal e meio, onde ocorre a entrada do hidrogênio no reticulado. Sendo assim,

a análise qualitativa da Figura 15 demonstra que C_0 é maior para o aço com baixo Mn, uma vez que já se observou que a difusividade é menor para este aço. Haq et al. (2013) calcularam os valores de D_{app} , J_{ss} e C_0 a partir das equações 3.4.2 a 3.4.5 e os resultados estão apresentados na Tabela 3.4.2. Os dados apresentados na tabela mostram que apesar do maior tamanho de grão médio do aço com baixo Mn sua difusividade aparente foi menor. A justificativa apresentada por Haq et al (2013) para este comportamento contraditório, já que devido ao aumento da densidade de contornos de grãos nos aços com grãos menores esperava-se maior difusividade aparente para o aço baixo Mn, está na presença de precipitados de carbonitretos de Nb e Ti que atuam como *traps* irreversíveis. Entretanto, é importante considerar que as diferenças encontradas pelos autores entre os dois aços, e destacadas na tabela 3.4.2, são bastante sutis, sendo em alguns casos, como no fluxo de permeação vezes a espessura, praticamente iguais se considerarmos o erro calculado. Portanto, as conclusões e observações dos autores devem ser consideradas porém com as devidas ressalvas em função da similaridade entre os resultados.

Tabela 3.4.2 Resultados dos parâmetros calculados a partir de ensaio de permeabilidade de aço X70 padrão e baixo Mn. Modificado de Haq et al.(2013).

Aço grau X70	D_{app}	$J_{ss.L}$	C_0	N_t
	$(\times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	$(\times 10^{-10} \text{ molHm}^{-1} \text{ s}^{-1})$	(molHm^{-3})	$(\times 10^{18} \text{ m}^{-3})$
Padrão	1,97+/-0,09	1,66+/-0,25	8,4+/-0,93	2,68+/-0,12
Baixo Mn	1,70+/-0,004	1,95+/-0,25	11,5+/-1,5	3,12+/-0,08

Na literatura, a diminuição da permeabilidade em aços ARBL tem sido frequentemente atribuída à presença de precipitados. Um estudo realizado em aços X70 padrão e baixo Mn, submetidos aos ensaios de permeabilidade, revelou que a densidade de precipitados de carbonitretos no aço baixo Mn é significativamente maior (HEJAZI et al, 2012). A razão indicada para esta maior densidade de precipitados está no maior teor de Ti, C e N do aço baixo Mn. A diminuição da

difusividade de hidrogênio em função do aumento da densidade de precipitados também foi observada por Koh et al em aços ARBL (KOH et al, 2012).

A Tabela 3.4.3 apresenta valores típicos de difusividade de hidrogênio apresentados na literatura para tubos API 5L, obtidos em diferentes meios e com diferentes metodologias de ensaio.

Tabela 3.4.3 - Valores de difusividade aparente de hidrogênio de aços ARBL com diferentes microestruturas apresentados na literatura. Adaptado de Haq et al. (2013)

Aço	Microestrutura	Eletrólito	Método	Revestimento	Deff ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
X52	F+P, FA+P	NACE	Breakthrough	Pd	0,15-0,24
X65	F+PD	NACE	Breakthrough	Pd	3,75-3,93
X65	F+P	NACE	Breakthrough	-	2,4
X65	F+P	NACE	Time lag	-	2,5
X70	F+AF	0,5M H_2SO_4 + 250mg/L NaAsO_2	Time lag	Ni	0,263
X70	F+P+M	0,1N NaOH	Time lag	Pd	0,73-0,79
X80	F+BF+M/A	0,5M H_2SO_4	Time lag	Pd	0,2
X100	F+B	0,5M H_2SO_4 + 250mg/L NaAsO_2	Time lag	Ni	0,263

F-Ferrita, P-Perlita, FA-Ferrita Acicular, PD-Perlita Degenerada, M-Martensita, B-Bainita
Deff-Difusividade aparente de hidrogênio

Observa-se que existem diferenças significativas entre os valores apresentados na tabela 3.3.4. A difusividade do hidrogênio pode ser afetada não só pelas diferenças microestruturais dos materiais analisados, mas também pelo eletrólito empregado, pela concentração do veneno catódico, pelo método utilizado para o cálculo (*time lag* ou *breakthrough*) e pelo recobrimento de Pd ou Ni na face de detecção (HAQ et al, 2013). Outro fator que pode influenciar no resultado é a densidade de corrente de carregamento aplicada no circuito catódico (SERNA et al., 2005). Assim a comparação direta entre os resultados obtidos em laboratório e os resultados apresentados na literatura torna-se complexa. Em geral estas variações oriundas da metodologia de ensaio devem ser consideradas.

3.5 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

Diversos autores estudaram o efeito das discordâncias geradas por deformação na difusividade do hidrogênio nos materiais através da aplicação de técnicas eletroquímicas (KURKELA; FRANKEL; LATINISION, 1982; HUANG et al, 2002; KIM et al, 2014).

Kurkela et al (1982) realizaram ensaio de permeabilidade utilizando metodologia semelhante à descrita na sessão 3.4 deste trabalho, porém aplicando carregamento mecânico simultâneo, de forma a se compreender o efeito da deformação sobre a permeabilidade de hidrogênio. Foi utilizado um aço Cr-Mo com microestrutura bainítica, empregado na fabricação de vasos de pressão. A Figura 16 mostra o efeito da deformação aplicada sobre a curva de permeabilidade, após o estágio estacionário ser atingido. Observa-se que a deformação no regime elástico não alterou o patamar de corrente do ensaio.

Figura 16 - Curva de permeabilidade de aço Cr-Mo com carregamento mecânico simultâneo. Modificado de KURKELA; FRANKEL; LATINISION, 1982.

Kurkela, Frakel e Latanision (1982) observaram que a deformação plástica diminuiu drasticamente o valor da corrente de permeação de hidrogênio. Esta redução foi atribuída pelos autores ao aumento da densidade de discordâncias causado pela deformação plástica. Conforme discutido no item 3.3 deste trabalho as discordâncias atuam como *traps* de hidrogênio dificultando a movimentação do hidrogênio atômico no material por difusão (PRESSOUYRE, 1980).

Por outro lado, Huang et al. (2002) observaram aumento da corrente de permeação em amostra de ferro puro submetida a carregamento estático simultâneo ao ensaio de permeabilidade. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos por Huang et al. (2002).

Figura 17 - Corrente de permeabilidade de hidrogênio em função da deformação. Modificado de Huang et al. (2002).

Huang et al. (2002) atribuíram o aumento da corrente de permeação com a deformação plástica à formação de sítios ativos na superfície do metal que favorecem a reação de redução do hidrogênio atômico e sua entrada no reticulado (HUANG et al., 2002). Os autores utilizaram este mesmo argumento para justificar o aumento da concentração sub-superficial de hidrogênio com aumento da deformação plástica, conforme observado na Figura 18.

Figura 18 - Concentração sub-superficial de hidrogênio atômico em função da deformação. Modificado de Huang et al, (2002).

Os resultados de difusividade aparente obtidos por Huang et al. (2002) estão indicados na Figura 19. A figura mostra que não houve alterações na difusividade de hidrogênio no regime de deformação elástica, e atribuíram este resultado ao fato de não haver geração de discordâncias durante o regime de deformação elástica. Já a deformação plástica reduziu significativamente a difusividade aparente, o que foi justificado pelos autores como consequência do aumento do número de *traps* de hidrogênio, em função das novas discordâncias geradas pela deformação plástica (HUANG et al. 2002). As discordâncias aprisionam o hidrogênio que inicialmente se movia por difusão através do reticulado diminuindo, portanto, a difusividade aparente.

Figura 19 - Efeito da deformação sobre a difusividade aparente em carregamento estático. Modificado de Huang et al. (2002).

Kim et al. (2014) realizaram ensaios de permeabilidade de hidrogênio com carregamento estático em amostras de aço de alta resistência ASTM516, tanto no regime de deformação elástica quanto plástica. As curvas de permeabilidade obtidas pelos autores estão apresentadas na Figura 20. Foi observada maior corrente de permeação para as amostras carregadas até 80% do limite de escoamento (LE), o que está de acordo com o observado por Huang et al. (2002) para o ferro puro no regime de deformação elástica (Figura 17). Kim et al. (2014), atribuíram este incremento da corrente no estado estacionário em regime de deformação elástica à expansão do reticulado cristalino, utilizando a mesma explicação apresentada por Huang et al. (2002), associando o aumento da energia do reticulado cristalino em função da tensão aplicada ao aumento da solubilidade de hidrogênio (KIM et al, 2014).

Figura 20 - Curva de permeação em diferentes tensões de carregamento mecânico em função do limite de escoamento (LE) do material. Modificado de KIM et al. (2014)

A curva correspondente à deformação de 95% do LE, embora esteja no regime elástico, não apresentou comportamento semelhante ao carregamento de 80% do LE, e exibiu valor em regime estacionário próximo à curva sem carregamento. Outro comportamento que chama a atenção é o aumento do tempo para se atingir o estado estacionário na curva com carregamento de 95% do LE na comparação com a curva da condição não carregada mecanicamente, o que demonstra alteração na difusividade aparente do hidrogênio. Os autores justificaram este comportamento pelo fato de a aproximação do limite entre os regimes de deformação elástica e plástica causar a formação de regiões localizadas de deformação plástica, onde há formação de novos *traps* de hidrogênio. A deformação do reticulado cristalino em regiões próximas a inclusões e precipitados forma um campo de tensões triaxiais localizado que não só promove a difusão do hidrogênio preferencialmente em direção a estas regiões como atuam como sítios de aprisionamento de hidrogênio (Kim et al, 2014).

A curva correspondente ao carregamento de 120% do LE apresentou corrente no estado estacionário ligeiramente inferior à condição não carregada mecanicamente. O tempo para se atingir o estado estacionário, a exemplo do que ocorreu com a

curva a 95% do LE, também foi maior, o que demonstra que houve alteração na difusividade aparente. Uma terceira característica que chama atenção é que o tempo de residência no valor mínimo de corrente, até que o transiente se formasse, chamado pelos autores de *breakthrough time* (b_t), foi bastante superior às demais condições de carregamento. Kim et al. (2014), atribuíram estas características da curva de permeabilidade à geração de novos *traps* de hidrogênio tanto pela formação de discordâncias oriundas da deformação plástica quanto pelos defeitos gerados pela deformação do reticulado cristalino no entorno de partículas de segunda fase, como precipitados e inclusões, que também se comportam como novos sítios de aprisionamento de hidrogênio (KIM et al, 2014).

3.5 CORROSÃO DE AÇOS ARBL EM MEIO CONTENDO H₂S

Os tubos de aço ARBL utilizados na condução de óleo e gás em águas profundas são expostos a meio corrosivo contendo H₂S (*sour*) com baixa concentração de oxigênio dissolvido que promove a corrosão por sulfeto de hidrogênio.

A reação global, representando o processo corrosivo ao qual o aço está submetido em meio *sour* é dada pela equação 3.5.1: (ERWING, 1955):

A corrosão em tubulações de óleo e gás é um problema não só pela redução da espessura de parede, que pode conduzir a falhas em operação, mas também pelo favorecimento da entrada do hidrogênio na microestrutura do material, que pode levar a falhas associadas ao hidrogênio, como HIC e SSC (KIM;KIM,2014).

Galvan-Martinez et al. (2013) compararam o comportamento eletroquímico de tubo API 5L X52 em meio não *sour* (sem H₂S) e *sour* (saturado com H₂S) de forma a verificar a influência do H₂S_(g) sobre o processo corrosivo do aço. A Figura 21 apresenta as curvas de polarização obtidas pelos autores em solução aquosa desaerada contendo 10,7% NaCl, 0,4% CaCl₂ e 0,2% MgCl₂ nas condições não *sour* e *sour*. (GALVAN-MARTINEZ et al., 2013).

Figura 21 - Curvas de polarização em solução aquosa contendo 10,7% NaCl, 0,4% CaCl₂ e 0,2% MgCl₂ desaerada: a) sem H₂S(g); b) saturada com H₂S(g) . Adaptado de Galvan-Martinez et al.(2013).

Na comparação entre as curvas para as condições não *sour* (Figura 21a) e *sour* (Figura 21b), observa-se que o potencial de corrosão neste último meio foi mais negativo: aproximadamente 0,05V inferior ao potencial de corrosão registrado no meio não *sour*. Galvan-Martinez et al. (2013) constataram que esta redução se deve à presença de H₂S. Outra diferença relevante são as maiores densidades de corrente apresentadas na curva em meio *sour*, demonstrando que a cinética da reação de corrosão é mais acelerada. Com base nos resultados apresentados na Figura 21, Galvan-Martinez et al. (2013) estimaram a taxa de corrosão do tubo na

solução não *sour* e *sour* em 0,00037 e 2,66678 mm/ano, respectivamente, o que os levou à conclusão de que o H₂S aumenta a taxa de corrosão dos aços ARBL.

Na análise da taxa de corrosão por ensaio de resistência à polarização, Galvan-Martinez et al. (2013) observaram uma redução da taxa em função do aumento do tempo de exposição das amostras tanto ao meio não *sour* como *sour*. Os autores atribuíram este fenômeno à formação de filmes oriundos do processo corrosivo na superfície das amostras, que reduzem a cinética das reações de corrosão. Analisando o filme formado sobre a superfície do metal em meio *sour* os autores concluíram que este era composto basicamente por sulfeto de ferro na forma de Macknawita (GALVAN-MARTINEZ et al, 2013).

Cervantes-Tobón et al. (2014) realizaram ensaios de resistência à polarização para avaliar a taxa de corrosão de aços API X52 e API X65 em meio *sour* e não *sour* sob efeito de agitação. Os autores introduziram a agitação com auxílio de um eletrodo cilíndrico rotativo para simular uma condição mais próxima à de trabalho em linhas de óleo e gás, uma vez que o fluido nestas tubulações apresenta fluxo contínuo. A Figura 22 mostra as curvas correspondentes às taxas de corrosão em diferentes níveis de rotação, em solução de água do mar contendo 10% de querosene sem H₂S (não *sour*) e saturada com H₂S (*sour*).

Figura 22 - Taxas de corrosão dos aços X52 e X65 em função da taxa de rotação em solução de água do mar contendo 10% de querosene: a) não sour; b) sour. Modificado de Cervantes-Tobón et al. (2014)

Observa-se na Figura 22 que para a condição estática as taxas de corrosão dos dois aços foram significativamente maiores no meio *sour*. Este resultado corrobora com os resultados apresentados nos parágrafos anteriores, obtidos por Galvan-Martinez et al. (2013). Cervantes-Tobón et al. (2014), constataram que para os dois aços estudados as taxas de corrosão aumentam em função da rotação. Os autores atribuíram este comportamento ao aumento da quantidade de espécies redutoras

(H^+) que chegam até a superfície do metal bem como ao afastamento de espécies oxidantes promovida pelo fluxo do meio. Outros fatores que corroboram para a aceleração da corrosão, segundo os autores, são a erosão da superfície e a remoção da camada protetiva de sulfeto de ferro.

No caso da corrosão em meio *sour*, a formação de filme sobre a superfície do metal se dá pela precipitação de sulfeto de ferro que ocorrerá quando o produto de solubilidade $[Fe^{2+}][S^{2-}]$ exceder o limite de solubilidade. Em meio ácido, a concentração de íons Fe^{2+} é muito maior que a de S^{2-} , portanto os íons S^{2-} na proximidade da região anódica reagem com os íons Fe^{2+} formados nesta região, depois que estes já saíram da superfície do metal, precipitando na forma de sulfeto de ferro. A frente de precipitação de sulfeto se dá na solução e não na superfície de metal, sem causar prejuízo à reação anódica. Já em meios onde o pH é maior, a concentração de íons S^{2-} é superior à de íons Fe^{2+} . Sendo assim, os íons Fe^{2+} gerados nas regiões anódicas reagem rapidamente com os íons S^{2-} em excesso nas proximidades desta região, causando a precipitação de sulfeto de ferro na superfície do metal (EWING, 1953). Este precipitado forma um filme que age de forma a dificultar a ocorrência da reação anódica, diminuindo a taxa de corrosão. (GALVAN-MARTINEZ et al., 2003). Assim, a aderência ou não do filme de sulfetos formado pela reação de corrosão sobre a superfície do metal pode ser considerada como fator controlador da taxa de corrosão por sulfeto de hidrogênio (EWING, 1953)

O filme de sulfeto de ferro formado na superfície do aço em decorrência da corrosão afeta a reação de evolução de hidrogênio ($H^0 + H^0 = H_2$) seja atuando como barreira contrária à difusão do hidrogênio atômico, seja atuando no sentido de favorecer a reação de redução do hidrogênio aumentando a quantidade de hidrogênio atômico na superfície do metal. A presença de poros (aumento de área interfacial da camada de sulfeto) e a boa condutividade elétrica dos filmes de sulfeto são características que favorecem a reação de redução do hidrogênio (KIM; KIM, 2014). A Figura 23 apresenta curvas de polarização de aço ARBL em solução NACE TM0284-96A saturada com H_2S , em diferentes tempos de imersão. Observa-se que com o aumento do tempo de exposição ao eletrólito há uma despolarização (deslocamento no sentido de maiores densidades de corrente) do trecho catódico, correspondente à reação de redução do hidrogênio.

Figura 23 - Curvas potenciodinâmicas de aço ARBL utilizado em vaso de pressão em solução NACETM0284-96A saturada com H₂S, em diferentes tempos de imersão. Modificado de KIM e KIM, 2014.

3.6 USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O ESTUDO DE PROCESSOS ASSOCIADOS AO CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO

Alguns autores utilizaram recentemente a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para estudar a nucleação e a propagação de trincas associadas ao fenômeno de corrosão sob tensão. Aparentemente, mudanças no espectro de impedância nas regiões de baixa frequência podem ser relacionadas ao surgimento de trincas e modelos foram propostos baseados nesta observação (OSKUIE et al., 2012).

Amokrane et al. (2007) combinaram as técnicas de permeabilidade de hidrogênio e de EIE aplicadas na superfície de carregamento de hidrogênio com o objetivo de verificar a influência da ação de dois inibidores de corrosão, tiouréia (TU) e

benzotriazol (BTA), nas reações químicas na superfície de entrada da amostra e, consequentemente, na permeabilidade de hidrogênio. As curvas de permeabilidade nas diferentes concentrações de TU, obtidas por Amokrane et al. (2007), estão apresentadas na Figura 24. Os autores constataram um aumento na densidade de corrente no estado estacionário em função do aumento da concentração de TU. Observaram também que para concentrações superiores a $1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ o efeito da TU sobre a permeabilidade parece se aproximar de um valor limite.

Figura 24 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio em ferro puro com diferentes concentrações de Tioureia. Modificado de Amokrane et al. 2007

Os diagramas de Nyquist da Figura 25, obtidos através da aplicação de um sinal AC de 10mV de amplitude na faixa de frequência de 63 kHz à 10 mHz, mostra o efeito das diferentes concentrações de TU sobre a impedância na face de entrada de hidrogênio da amostra de ferro puro, transcorridas 2h de estado estacionário (AMOKRANE et al, 2007). Os autores atribuíram o aumento no diâmetro dos arcos capacitivos à ação da TU como veneno catódico, produzindo um efeito de inibição da reação de recombinação do hidrogênio. Conforme já mencionado na sessão 3.2.1 deste trabalho, ao retardar a cinética da reação de recombinação parte do hidrogênio atômico formado pela reação 3.4 se difunde através da interface da

amostra (KANE; CAYARD, 1998). A TU, portanto, aumenta a quantidade de hidrogênio atômico que recobre a superfície do metal, favorecendo à difusão deste. Esta maior quantidade de hidrogênio que entrou no material é responsável pelo aumento de corrente no estado estacionário, observado no gráfico da Figura 24, justamente para as concentrações de TU que produziram maior impedância.

Figura 25 - Diagramas de Nyquist obtidos na face de entrada de hidrogênio na amostra no estado estacionário com diferentes concentrações de TU. Modificado de Amokrane et al, 2007.

As Figuras 26 e 27 apresentam, respectivamente, os resultados de permeabilidade e de EIE em meio contendo diferentes concentrações de BTA.

Figura 26 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio em ferro puro com diferentes concentrações de Benzoatriazol. Modificado de Amokrane et al. 2007.

Figura 27 - Diagramas de Nyquist obtidos na face de entrada no estado estacionário com diferentes concentrações de BTA. Modificado de Amokrane et al, 2007.

Na Figura 26 observa-se que o aumento da concentração de BTA dificultou a difusão de hidrogênio através da interface da amostra, o que levou à redução de corrente no estado estacionário com o aumento da concentração de BTA. Os autores atribuíram o aumento da impedância (aumento do diâmetro dos arcos capacitivos) com o aumento da concentração de BTA, observado na Figura 27, à inibição da reação de evolução do hidrogênio. Diferentemente da TU, o BTA age nos estágios iniciais da reação de evolução do hidrogênio diminuindo a quantidade de hidrogênio atômico na superfície da amostra tanto para recombinação e formação de $H_{2(g)}$ como para difusão através da interface. Como consequência uma menor quantidade de hidrogênio se difunde através da amostra reduzindo a corrente de oxidação na célula de detecção.

Outros autores utilizaram a impedância combinada a outros ensaios como análise de curvas de polarização, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para estudar a susceptibilidade de aços ARBL à corrosão por sulfeto de hidrogênio. Conforme mecanismo descrito na sessão 3.4 deste trabalho, a corrosão por sulfeto de hidrogênio promove a formação de filme composto essencialmente por ferro e enxofre que pode aderir à superfície do metal e alterar a taxa de corrosão. O ensaio de impedância permite a verificação da resistência do filme de sulfeto formado quanto à corrosão. (GALVAN-MARTINEZ, 2003; PENG PENG et al., 2015)

A Figura 28 apresenta diagramas de Nyquist obtidos para uma amostra de aço API grau X52 imersa em solução aquosa contendo 5% de NaCl, desaerada e saturada com $H_{2S(g)}$ com diferentes tempos de exposição. Nesta Figura estão apresentados os valores de impedância diretamente medidos, e também os ajustes realizados com auxílio do software ZSimpWin. Observa-se nos diagramas que o aumento do tempo de exposição ocasionou aumento da impedância, o que pode ser associado ao espessamento do filme e produtos de corrosão sobre a superfície do aço (PENG PENG et al., 2015).

Figura 28 - Diagramas de Nyquist para aço API grau X52 em solução aquosa 5% de NaCl saturada com H₂S(g) para diferentes tempos de exposição. Adaptado de Pengpeng et al. (2015)

Como se observa, a aplicação de EIE para entendimento dos fenômenos relacionados à permeabilidade de hidrogênio e as falhas associadas ao hidrogênio já se encontra citada na literatura especializada (OSKUIE et al., 2012; AMOKRANE et al., 2007; GALVAN-MARTINEZ, 2003; PENG PENG et al., 2015). Um dos objetivos deste trabalho é o de utilizar essa técnica para contribuir no entendimento dos efeitos da deformação plástica sobre as reações de superfície que podem afetar a permeabilidade do hidrogênio em aços ARBL.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de dois tubos API 5L X65 com composições químicas distintas. A Tabela 4.1.1 apresenta a nomenclatura dos tubos adotada neste trabalho bem como as características dimensionais destes, e a Tabela 4.1.2 apresenta suas composições químicas.

Tabela 4.1.1 - Identificação dos tubos API 5L X65

Identificação	Tipo de material	Espessura (mm)	Diâmetro externo (mm)	Observação
TX65LMn	Tubo	16	812	Tubo API 5L X65 baixo Mn
TX65C	Tubo	19	812	Tubo API 5L X65 comercial

Tabela 4.1.2 - Composição química dos tubos estudados (% em peso)

Identificação	C	Mn	Cr	Si	S	P	Ni
TX65LMn	0,038	0,390	0,420	0,139	0,001	0,009	0,011
TX65C	0,04	1,37	0,03	0,35	0,001	0,009	0,07

	Al	Cu	Mo	Ti	Nb	V
TX65LMn	0,085	0,280	0,010	0,011	0,085	0,003
TX65C	0,04	0,06	0,02	0,02	0,05	0

O tubo TX65C é comercializado no mercado, fabricado pela empresa Salzgitter. Já o tubo TX65LMn é um projeto de liga metálica da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM), que apresenta uma redução do teor de Mn em relação aos

tubos de mesma classificação presentes no mercado. Para atingir as propriedades mecânicas de um tubo API X65 houve incremento no teor de elementos de liga como Cr e Cu e de elementos microligantes como Nb e V.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para caracterização microestrutural, foram preparadas amostras dos tubos TX65LMn e TX65C embutidas em baquelite e com a face transversal ao sentido de laminação exposta.

A face exposta foi lixada até lixa de granulometria 1200 mesh e polida com pasta de diamante até pano de polimento de 1 μ m para análise de inclusões. As amostras utilizadas para análise de distribuição de fases e tamanho de grão, além das etapas de lixamento e polimento descritos acima, foram atacadas por aproximadamente 30 segundos utilizando nital 2% (solução de 2% de ácido nítrico e 98% de álcool etílico). Foram realizadas análises em microscópio óptico (MO) (marca Olympus modelo BX60M) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (marca JEOL- JBM modelo 7401F).

Foram utilizadas imagens em MO em regiões distintas das amostras com aumento de 500x para determinação do tamanho médio de grão seguindo o método do intercepto estabelecido na norma ASTM E112-13.

4.3 LEVANTAMENTO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Para verificação do comportamento eletroquímico das duas ligas estudadas foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em eletrólito isento de H₂S_(g) e em eletrólito saturado com H₂S(g) (meio *sour*). Desta forma pretendeu-se verificar se as diferenças microestruturais e de composição química das ligas influenciam na sensibilidade dos materiais ao meio *sour* do ponto de vista de resistência à corrosão.

O eletrólito utilizado para o levantamento das curvas foi a solução A da norma NACE TM0284-2011 composta de solução aquosa contendo 5% NaCl e 0,5% CH₃COOH. Para a condição desaerada borbulhou-se gás N₂ por 2h na solução A antes do início do ensaio. Para a condição saturada com H₂S_(g) a solução A foi inicialmente desaerada por 2h e posteriormente foi borbulhada H₂S_(g) por 1h para se garantir a saturação do eletrólito.

De acordo com a norma NACE TM0284-2011, o procedimento de preparo da solução A desaerada e sua subsequente saturação com H₂S_(g) promove pH (antes ou depois do contato com H₂S) entre 2,6 e 2,8. Durante os ensaios eletroquímicos o pH pode chegar a 4,0 mas não deve exceder este valor.

Como o preparo da solução A seguiu expressamente as orientações contidas na norma NACE TM0284-2011, a medição do pH foi considerada desnecessária. É importante ressaltar que a medição do pH em solução saturada com H₂S exige arranjo apropriado devido à toxicidade deste gás.

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas até granulometria 600 mesh e posicionadas em uma célula do tipo balão. Utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um fio de platina como contra eletrodo.

As curvas de polarização foram obtidas após colocar o tempo de estabilização (15min) do potencial de circuito aberto (PCA) e obtidas a partir de uma sobretensão catódica de aproximadamente 250 mV até a sobretensão anódica de aproximadamente 400 mV, ambas as sobretensões em relação ao PCA. A taxa de varredura foi de 1 mV/s. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research (PAR) modelo 273A.

4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Foram realizados ensaios de tração para determinar as propriedades mecânicas dos dois aços e determinar o percentual de deformação plástica a ser empregado para a

obtenção das amostras deformadas. Para levantamento do comportamento mecânico foi utilizado procedimento estabelecido pela norma ASTM A370-14. A norma estabelece que os corpos de prova devem possuir forma de gravata (Figura 29) e com as dimensões indicadas na Tabela 4.4.1. As amostras de material para confecção dos corpos de prova de tração foram retirados a partir do eixo longitudinal dos tubos, conforme indicado na Figura 30, que corresponde à seção que sofre à deformação plástica na produção das tubulações.

Figura 29 - Esquema de corpo de prova de tração do tipo “gravata” (norma ASTM A370-14).

Tabela 4.4.1 – Dimensões dos corpos de prova de tração

Legenda	Dimensões (mm)
G	50 $\pm$ 0,1
W	12
T	Espessura de parede do tubo
R	13
L	270
A	60
B	50
C	50

Fonte: Norma ASTM A370-14

Figura 30 – Esquema representando: a) corte da seção longitudinal do tubo a partir da qual foram usinados os corpos de prova de tração e os cortes para ensaio de permeabilidade; b) corpos de prova de tração usinados a parte do corte anterior (item a); c) corte de seção transversal utilizada para ensaio de permeabilidade (condição não deformada)

Estes ensaios foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos da Escola Senai Nadir Dias de Figueiredo-Osasco-SP em uma máquina de tração com capacidade de carga de 60 toneladas da marca Emic modelo DL60000 comandada pelo *software* Tesc versão 3.01. O equipamento trabalha com extensômetro acoplado para determinação do alongamento.

Através da análise das curvas do ensaio de tração, apresentadas na Figura 30, foram estabelecidos dois percentuais de alongamentos dentro do regime plástico

para análise da permeabilidade do hidrogênio das amostras deformadas. Os percentuais foram escolhidos de forma a se garantir que haveria uma diferença entre a densidade de discordâncias entre eles, uma vez que um dos objetivos do trabalho é estudar a influência da densidade de discordâncias na difusividade do hidrogênio, e sem que houvesse risco de ruptura dos corpos de prova durante a produção das amostras sob condição máxima de deformação. Os percentuais escolhidos para estudo com base na análise das curvas foram determinados em 1 e 6% de alongamento. Uma vez que estes valores se encontram entre os limites de escoamento e de resistência.

As propriedades mecânicas dos dois tubos, fornecidas pelo software, estão apresentadas na Tabela 4.4.2.

Tabela 4.4.2 Propriedades mecânicas dos tubos TX65LMn e TX65C.

Tubo	LE (MPa)	LR (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)
TX65LMn	496	580	34
TX65C	479	570	30

LE: Limite de Escoamento; LR: Limite de Resistência;

$\epsilon_{\max}$: alongamento máximo; E: módulo de elasticidade.

Para obtenção das amostras deformadas plasticamente, corpos de prova produzidos com a geometria e dimensões indicadas, respectivamente, na Figura 29 e na Tabela 4.4.1 foram tracionados até que se atingissem os valores de alongamento pré-estabelecidos (1 ou 6%). Ao final do tracionamento de cada corpo de prova o alongamento foi conferido com base no deslocamento dos traços previamente executados em cada um deles, conforme estabelecido pela norma ASTM A370-14. Os corpos de prova de tração deformados até alongamento de 1 e 6% foram então utilizados para obtenção das amostras para os ensaios de permeabilidade cujo procedimento está descrito no tópico seguinte.

Para levantamento do comportamento mecânico o ensaio de tração foi conduzido até a ruptura dos corpos de prova. Já para obtenção dos corpos de prova deformados que seguiram para os ensaios de permeabilidade os ensaios de tração

foram conduzidos até que se atingissem os valores de alongamento pré-estabelecidos: 1 e 6%.

4.5 ENSAIO DE PERMEABILIDADE

Para execução dos ensaios de permeabilidade ao hidrogênio foi utilizada metodologia desenvolvida no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da Escola Politécnica da USP. Nesta metodologia utiliza-se uma célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky, Figura 31, que permite que uma amostra com espessura de aproximadamente 1mm tenha suas faces expostas a dois compartimentos não comunicantes. De um lado da célula é promovida a reação de redução do hidrogênio na presença de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ que atua como veneno catódico. No outro compartimento da célula a reação de oxidação do hidrogênio é induzida a partir de aplicação de um potencial de eletrodo de 200mV(Ag/AgCl). Para evitar a ocorrência da reação de oxidação do ferro, a amostra recebe um revestimento de níquel na face que é exposta ao compartimento de oxidação. (DOYAMA, 2013).

A Figura 31 apresenta o esquema de montagem da célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky com as indicações das disposições da amostra (eletrodo de trabalho), do eletrodo de referência e do contra eletrodo bem como das entradas e saídas de gases.

Figura 31 - Esquema de montagem de célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky para execução de ensaio de permeabilidade.

Na Figura 31, a letra “A” indica o compartimento de oxidação do hidrogênio atômico (H), na qual se aplica o potencial de +200 mV (Ag/AgCl); A letra “B” indica o compartimento de geração de H (carregamento), que é mantida no potencial de circuito aberto; 1 é a amostra que será analisada, com área exposta a cada um dos compartimentos de 0,89 cm²; 2 é o eletrodo de referência (Ag/AgCl); 3 é o contra-eletrodo de platina; E1 e E2 são, respectivamente, as entradas de gases da célula de oxidação e de geração de H; S1 e S2 são, respectivamente, as saídas de gases da célula de oxidação e de geração de H.

Para execução do ensaio, inicialmente corta-se uma amostra com aproximadamente 1mm de espessura utilizando serra de precisão da marca Buhler, modelo Isomet 1000, Figura 32. A seguir a amostra foi lixada em uma das faces até lixa de granulometria 600 mesh e até lixa de granulometria 1200 mesh na outra face. A face lixada até 600 mesh foi então coberta com filme plástico e a amostra seguiu para um banho de sulfeto de níquel para que a face lixada até granulometria 1200 mesh fosse niquelada. O eletrólito utilizado na niquelação foi uma solução aquosa contendo 15%NiSO₄.7H₂O, 1,5%NH₄Cl e 1,5%H₃BO₃.

Figura 32 - Serra de precisão marca Buhler, modelo Isomet 1000. b) Corte de amostra para ensaio de permeabilidade com aproximadamente 1mm de espessura.

O arranjo para niquelação, mostrado na Figura 23a, apresenta, além do eletrólito e da amostra já citados, um contra eletrodo de níquel e um eletrodo de referência de calomelano saturado. É aplicado um potencial de eletrodo com auxílio de um potenciostato da marca Princeton Applied Research, modelo PAR 273A, Figura 33b, de modo a se induzir uma densidade de corrente catódica na amostra de 1 mA/cm^2 por 10min. Os cátions de níquel em solução tendem a se reduzir formando uma camada de níquel sobre a superfície do substrato de aço, conforme demonstrado na Figura 33c. A espessura da camada de níquel varia de 3 a $6 \mu\text{m}$.

Figura 33 - a) Arranjo experimental para niquelação. b) Potenciostato marca EG&G Instruments, modelo 362 c) Amostra niquelada. CT: contra eletrodo de níquel; ER: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e ET: eletrodo de trabalho.

A norma ASTM G148-97 (2003), que trata de ensaio de permeabilidade, sugere que o revestimento da amostra na face exposta à oxidação seja de paládio ou níquel. Devido à maior conveniência do revestimento de níquel em função do arranjo experimental e de consumíveis já disponíveis no laboratório, adotou-se a niquelação como procedimento padrão de revestimento. Finalizada a niquelação, a amostra é

fixada entre os dois compartimentos da célula eletroquímica do tipo Devanathan–Stachursky, conforme Figura 34, com a face niquelada voltada para o compartimento de oxidação. O eletrodo e contra eletrodo são posicionados em seus respectivos compartimentos e as mangueiras para injeção/retirada de gases e eletrólitos são posicionadas na célula. A conexão entre o potenciostato e o eletrodo de trabalho (amostra) e o contra eletrodo é estabelecida por fios condutores. A solução desaerada de NaOH 0,2 mol/L, é então injetada no compartimento de oxidação de modo a cobrir toda a superfície da amostra. Após o preenchimento do compartimento com solução de NaOH é borbuhlado $N_{2(g)}$ na solução dentro do compartimento por 15 min para eliminar a contaminação com oxigênio durante a injeção do eletrólito.

Figura 34 - Célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky para ensaio de permeabilidade. CE: Contra eletrodo; ER: Eletrodo de referência; E/S: entradas e saídas de solução e gás; ET: Eletrodo de trabalho.

Após esta última etapa de desaeração no compartimento de oxidação aplica-se o potencial de eletrodo de +200mV(Ag/AgCl), com o compartimento de redução ainda vazio, para que ocorra a oxidação (descarregamento) do hidrogênio inicialmente presente na microestrutura do material. Este procedimento é conduzido até que o

potenciostato registre corrente constante de aproximadamente 1 μA . Para aplicação do potencial de eletrodo utilizou-se um potenciostato da marca Princeton Applied Research, modelo PAR 273, Figura 35, controlado pelo software PowerCORR-2.47. Este equipamento também foi utilizado nos demais procedimentos onde foi necessário o controle do potencial.

Figura 35 - Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research.

Finalizada a etapa de descarregamento de hidrogênio realiza-se a injeção da solução A na célula de redução. Segue-se o borbulhamento de $\text{N}_{2(g)}$ por 15 min no interior do compartimento de redução para eliminação de possível contaminação com oxigênio. A seguir, inicia-se a injeção de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ com pressão suficiente para se garantir a saturação do eletrólito e, simultaneamente, aplica-se novamente um potencial de eletrodo de 200mV (Ag/AgCl) (Doyama, 2013) à face da amostra niquelada exposta ao comportamento de oxidação. O fluxo de H_2S é mantido controlado com auxílio de um fluxímetro e mantido constante ao até o final do experimento. O potencial de 200mV (Ag/AgCl) é aplicado até a estabilização do valor da corrente em um patamar (estado estacionário), quando o ensaio é então interrompido e a curva de corrente x tempo obtida segue para análise. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.6 ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Para realização dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) utilizou-se a mesma célula de Devanathan-Stachursky descrita anteriormente. Entretanto o compartimento de geração de hidrogênio atômico (B) possui além das aberturas para entrada e saída de gases e solução, uma abertura para receber eletrodo de referência Ag/AgCl (4) e outra para um contra eletrodo de platina (5), utilizados pelo potenciostato para registrar o sinal de impedância. Um esquema da célula de Devanathan-Stachursky adaptada para realização de ensaios de EIE está representado na Figura 36.

Figura 36 - Esquema de montagem de célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky adaptada para ensaio de EIE. Em relação ao esquema apresentado na Figura 31, na célula de geração (B), foi introduzida uma abertura para o eletrodo de referência (4) e outra para o contra-eletrodo (5)

Na Figura 36, a letra “A” indica o compartimento de oxidação do hidrogênio atômico (H), na qual se aplica o potencial de +200 mV (Ag/AgCl); a letra “B” indica o compartimento de geração (redução) de H (carregamento), onde serão tomadas as medidas de OCP e EIE, que é mantida no potencial de circuito aberto inicialmente; 1 é a amostra que será analisada, com área exposta a cada um dos compartimentos de 0,47 cm²; 2 e 4 são eletrodos de referência (Ag/AgCl); 3 e 5 são contra-eletrodos de platina; E1 e E2 são, respectivamente, as entradas de gases da célula de

oxidação e de geração de H; S1 e S2 são, respectivamente, as saídas de gases da célula de oxidação e de geração de H.

Para os ensaios de EIE nas amostras no patamar de permeabilidade dois potenciostatos são utilizados, um conectado ao compartimento A e outro ao compartimento B. Ambos são conectados a amostra. Inicialmente o ensaio de permeabilidade é realizado conforme procedimento descrito na sessão 4.5, com o potenciostato conectado ao compartimento B desligado. Foi determinado intervalo de tempo de 75 min para realização do ensaio de permeabilidade, de modo a garantir que as amostras (deformadas ou não deformadas) atingissem necessariamente o patamar de corrente estacionária. Após este intervalo, desliga-se o potenciostato conectado ao compartimento A e o potenciostato conectado ao compartimento B inicia estabilização do sistema, registrando o potencial de circuito aberto (PCA), por 1h. Finalizado o PCA inicia-se o registro da impedância na superfície da amostra exposta ao compartimento B aplicando-se um sinal AC de 10mV de amplitude na faixa de frequência de 10kHz a 10mH.

Também foram realizados ensaios de EIE com a amostra não carregada com hidrogênio, ou seja, fora do patamar de permeabilidade. Neste caso o compartimento A foi mantido vazio ao longo de todo o experimento e apenas um potenciostato foi ligado ao compartimento B. Para garantir que a face exposta ao compartimento B fosse submetida às mesmas condições do ensaio conduzido com carregamento de hidrogênio, borbulhou-se $H_{2S(g)}$ na solução NACE A desaerada utilizada para preencher o compartimento B por 75min (mesmo tempo utilizado para se conduzir o ensaio de permeabilidade no caso anterior). Após este período iniciou-se o OCP por 1h para estabilizar o sistema e, em seguida, o ensaio de EIE utilizando os mesmos parâmetros descritos anteriormente. Desta forma tanto nos ensaios de EIE com carregamento de hidrogênio como sem carregamento, a face da amostra foi exposta à mesma solução saturada com $H_{2S(g)}$ pelo mesmo intervalo de tempo.

A Figura 37 mostra em detalhes a montagem da célula de Devanathan Stachursky utilizada para realização dos ensaios de permeabilidade e de EIE.

Figura 37 - Célula de Devanathan Stachursky adaptada para realização de ensaio de permeabilidade e de EIE na face de redução (entrada) de hidrogênio. CE: Contra eletrodo; ER: Eletrodo de referência; E/S: entradas e saídas de solução e gás; ET: Eletrodo de trabalho.

A Figura 38 mostra o arranjo geral do experimento, com o potenciostato utilizado para aplicação do potencial de oxidação e registro da corrente no carregamento de hidrogênio (ensaio de permeabilidade) e com o potenciostato utilizado no compartimento de geração de hidrogênio para aplicação dos ensaios de OCP e EIE. Os dois equipamentos foram conectados a um único computador, sendo o potenciostato da marca Princeton Applied Research, modelo PAR 273, Figura 35, controlado pelo software PowerCORR-2.47 e potenciostato da marca Metrohm, modelo AUTOLAB PGSTAT30, Figura 39, controlado pelo software Nova 1.0.

Figura 38 - Visão geral do arranjo experimental utilizado para ensaio de permeabilidade, OCP e EIE, com potenciostato da marca Princeton Applied Research utilizado para a oxidação do hidrogênio (compartimento A da Figura 36).

Figura 39 - Potenciostato Metrohm AUTOLAB PGSTAT30 utilizado para medidas de OCP e EIE no compartimento de geração (redução) do H. (Compartimento B da Figura 36).

5 RESULTADOS

Inicialmente serão apresentados os resultados das análises microestruturais e, em seguida, os resultados dos ensaios eletroquímicos (curvas de polarização), de permeabilidade de hidrogênio e de EIE. Desta forma objetiva-se correlacionar a influência da microestrutura no comportamento eletroquímico e na difusividade do hidrogênio atômico.

5.1 EXAME MICROESTRUTURAL

O exame das imagens, obtidas em microscópio óptico, para os tubos TX65C e TX65LMn, Figuras 40a e 40b, indica microestrutura constituída por dois microconstituintes e sem bandeamento. Na matriz observam-se grãos de ferrita e as regiões escuras correspondem à perlita, conforme demonstraram as imagens por microscopia eletrônica de varredura executadas posteriormente.

É possível observar, qualitativamente, maior quantidade de perlita na amostra TX65C. Esta observação é corroborada pelas medidas de área de interface (SV) entre os microconstituintes ferrita e perlita, apresentadas Tabela 5.1.1. Estas medidas foram obtidas utilizando três campos de imagens de MO com aumento de 500x e uma grade medindo 150mm de largura, 100mm de comprimento com espaçamento entre linhas de 10mm. O valor de SV foi calculado a partir das equações 5.1.1 e 5.1.2. O comprimento linear, que é a somatória do comprimento das linhas da grade é de 2750mm, que ajustando com a escala da micrografia, corresponde a 3437,5 μ m na amostra.

$$NL = \frac{\text{número de interceptos}}{\text{Comprimento linear}} \quad \text{Equação 5.1.1}$$

$$SV = 2.NL \quad \text{Equação 5.1.2}$$

Tabela 5.1.1 – Valores médios de medida de área de interface (SV)

Tubos	SV médio (μm^{-1})	Desvio padrão (μm^{-1})
TX65LMn	5,62E-3	1,46E-3
TX65C	1,12E-2	2,99E-3

Conforme mencionado na seção 3.1.2.1 a formação da perlita pode ser suprimida aumentando-se a velocidade de resfriamento. (HILLENBRAND et al., 2001). Além do resfriamento, outro fator relevante para a nucleação e crescimento da perlita são os elementos de liga. Ridley et al. (1973) chegaram à conclusão que o manganês diminui a energia de ativação do mecanismo de crescimento da perlita (RIDLEY et al., 1973). Esta é uma possível explicação para a maior quantidade de perlita presente no tubo TX65C, cujo teor de manganês é bastante superior ao do tubo TX65LMn.

Figura 40 - Imagens obtidas em microscópio óptico após ataque com nital 2%: a) TX65LMn; b) TX65C.

Utilizando as imagens em MO foi possível calcular o tamanho médio de grão dos dois materiais aplicando a metodologia definida pela norma ASTM E112-13 e com auxílio do software analisador de imagens *Image J*. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 5.1.2 a seguir. Observa-se que o tamanho médio de grão é maior para a amostra TX65LMn. Este resultado é um forte indício de que pode haver diferenças quanto à difusividade aparente de hidrogênio entre os materiais.

Como já destacado na revisão de literatura (item 3.3), os contornos de grão atuam como *traps* de hidrogênio, limitando a movimentação do hidrogênio atômico por difusão através do reticulando diminuindo, portanto, sua difusividade aparente (PRESSOUYRE, 1980). Para microestrutura com tamanho médio de grão acima de 45μm, os contornos de grão podem atuar como caminhos livres, facilitando o mecanismo de difusão (HAQ et al., 2013). Entretanto para tamanho médio de grão inferior a 45μm, como no caso dos aços estudados neste trabalho, os contornos de grão atuam com *traps* reduzindo a difusividade aparente (HAQ et al, 2013).

Tabela 5.1.2 - Tamanho médio de grão dos tubos TX65LMn e TX65C, utilizando procedimento determinado pela norma ASTM E112-13 e com auxílio de software analisador de imagens *Image J*.

Tubos	Tamanho médio de grão (μm)	Desvio padrão (μm)
TX65LMn	6,93	0,49
TX65C	5,22	0,34

Do exame das imagens obtidas por elétrons secundários, Figuras 41 (TX65LMn) e 42 (TX65C), foi possível confirmar a presença de matriz ferrítica com fase secundária perlita em estágio degenerado nos dois aços. A análise qualitativa das Figuras 41 e 42 permite concluir que a quantidade de perlita distribuída na matriz é menor para o tubo TX65LMn, corroborando com as análises previamente realizadas por MO.

Figura 41 - Microestrutura do tubo TX65LMn. Matriz de ferrita com perlita em contorno de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%.

Figura 42 - Microestrutura do tubo TX65C. Matriz de ferrita com perlita em contorno de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%.

Observa-se nas imagens 43 e 44, obtidas, respectivamente, para os aços TX65LMn e TX65C, que a perlita encontra-se em estágio degenerado. A perlita degenerada diferencia-se da perlita convencional pelo fato de não apresentar o padrão bandeado (estrutura lamelar) bem definido. Este primeiro tipo de perlita é formado para taxas de resfriamento superiores às utilizadas na formação da perlita convencional. Desta forma, o tempo disponibilizado para difusão do carbono durante o resfriamento não é suficiente para a formação de estrutura lamelar típica da cementita (PARK et al., 2008).

Figura 43 - Microestrutura do tubo TX65LMn. Detalhe da perlita em estágio degenerado. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%.

(a)

(b)

(c)

Figura 44 - Microestrutura do tubo TX65C. Detalhe da perlita em estágio degenerado (grãos esbranquiçados). Imagem de elétrons secundários com diferentes aumentos. Ataque: nital 2%.

Na Figura 44(c) a seta 1 indica região da perlita onde ainda é possível se observar estrutura lamelar (ferrita e cementita). Já a seta 2 indica região em maior estado de

degeneração, onde não é possível identificar a estrutura lamelar característica da perlita.

Examinando as imagens de microscopia óptica das amostras sem ataque, Figura 45, notam-se densidade de inclusões bastante semelhantes, sendo os dois aços classificados como Nível D1 da norma ASTM E45-13.

Figura 45 - Microscopia óptica das superfícies polidas e sem ataque. (a) TX65LMn; (b) TX65C.

As análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Figuras 46 e 47, demonstraram a presença inclusões de óxidos complexos contendo Al, Mg e Ca para o tubo TX65LMn (Figura 46) e Mg, Ca, Mn, S e Ti para o tubo TX65C (Figura 47). Estas inclusões podem levar a um aumento localizado da dureza, atuando como

sítios preferenciais para a nucleação de trincas aumentando, portanto, a susceptibilidade ao HIC (MOHTADI et al., 2016).

Nos dois tubos o Ca foi encontrado nas inclusões. Este elemento é adicionado às ligas para controle do formato das inclusões (KUSHIDA et al., 1996). Isto porque produz inclusões de alta dureza e que não deformam durante a laminação. Como pode ser observado nas imagens, as inclusões nestes materiais apresentam formato arredondado, o que diminui a concentração de tensões nas regiões próximas a estas (KUSHIDA et al., 1996).

Outra função importante da adição de cálcio ao aço é sua ação dessulfurante expressa pela reação 5.5.1:

Desta forma evita-se a formação de FeS, que pode levar a fragilização a quente durante processos de conformação realizados a temperaturas superiores a 1000°C (GORNÍ et al, 2009) e de inclusões de MnS, apontadas como elemento facilitador de falhas associadas ao hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980). Não foram encontradas inclusões de MnS em nenhum dos aços analisados.

Figura 46 - Análise por EDS e imagem de elétrons retroespalhados de inclusão no tubo TX65LMn. Principais elementos: Mg, Ca, Al, Fe e S.

Figura 47 - Análise por EDS e imagem de elétrons retroespalhados de inclusão no tubo TX65C. Principais elementos: Ca, S, Fe, Mn, Ti e Mg.

5.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização dos tubos TX65C e TX65LMn em meio não *sour* e *sour*, levantadas conforme procedimento descrito na sessão 4.3, são apresentadas na Figura 48. Observa-se que os tubos apresentaram comportamento bastante semelhante entre si em cada um dos meios analisados. O ramo catódico se deve à reação de hidrogênio, uma vez que o eletrólito, nas duas condições, está desaerado. Por sua vez, o trecho anódico se deve à reação de oxidação do Fe.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) apresentaram valores de -0,578V/ECS (TX65LMn) e -0,590 V/ECS (TX65C) para o meio não *sour*, e valores de -0,642 V/ECS (TX65C) e -0,643 V/ECS (TX65LMn) para o meio *sour*. Portanto os potenciais de corrosão são mais negativos em meio *sour* (diferença de aproximadamente 50mV). A diminuição do potencial de corrosão para o meio *sour* também foi observado por Galvan-Martinez et al. (2013), ao levantarem as curvas de polarização de aço X52, conforme descrito na sessão 3.5 deste trabalho (Figura 21).

A redução dos potenciais de corrosão em meio *sour* nas curvas da Figura 48 pode ser correlacionada à despolarização da reação anódica, observada pela comparação com o trecho anódico das curvas no meio não *sour*. Esta despolarização pode ser atribuída ao aumento da cinética da reação de oxidação do Fe, portanto aumento da taxa de corrosão. Esta tendência também está de acordo com os resultados encontrados por Galvan-Martinez et al. (2013) e Cervantes-Tobón et al. (2014).

Não se observou efeito protetivo da camada de precipitados de FeS. Muito provavelmente o tempo de exposição de aproximadamente 1h não foi suficiente para formação de filme com espessura e aderência necessárias para se reduzir a taxa de corrosão.

Ainda sobre os trechos anódicos, observa-se tanto em meio não *sour* quanto em meio *sour* aspecto inicialmente linear e polarização por concentração em sobretensões mais elevadas, tendendo à densidade de corrente limite.

Quanto ao trecho catódico, observa-se que as curvas se encontram muito próximas tanto para o meio não *sour* quanto para o meio *sour*, não sendo possível identificar diferenças significativas na cinética de reação de redução do hidrogênio, seja pelas diferenças de composições químicas dos tubos seja pela presença de H₂S e, possivelmente, pH do meio.

Figura 48 - Curvas de polarização dos tubos TX65LMn e TX65C em meio sour e não sour.

Aplicando-se o método de extrapolação das retas de Tafel, na região controlada por ativação das curvas de polarização é possível encontrar os valores de densidade de corrente de corrosão. A Figura 49 apresenta o método de extrapolação aplicado para a curva do tubo TX65LMn em meio não sour.

Figura 49 – Representação do método da extrapolação da reta de Tafel aplicado a curvas de polarização experimental do tubo TX65LMn em meio não sour.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) determinados a partir das curvas apresentadas na Figura 48 são apresentados na Tabela 5.2.1. Observa-se que, para os dois aços, i_{corr} foi superior no meio sour, e que, independentemente do meio o aço TX65C apresentou maior i_{corr} .

Tabela 5.2.1 – Ecorr e icorr calculados a partir das curvas de polarização dos tubos TX65LMn e TX65C em meio *sour* e não *sour*.

Tubos/meio	Meio	Ecorr (V)	icorr (A/cm ²)
TX65LMn	Sour	-0,643	7,348 E-5
	Não sour	-0,578	3,672 E-5
TX65C	Sour	-0,642	1,311 E-4
	Não sour	-0,59	5,015 E-5

5.3 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE TUBO NÃO DEFORMADAS

Foram realizados ensaios de permeabilidade de hidrogênio em amostras não tracionadas dos dois tubos para verificação da influência das diferenças de composição química e da microestrutura na permeabilidade do hidrogênio, conforme metodologia descrita na sessão 4.5.

As Figuras 50 e 51 trazem, respectivamente, as curvas de permeabilidade como geradas pelo potenciostato (densidade de corrente em função do tempo) e normalizadas conforme procedimento descrito na norma ASTM G148-97 (2003), respectivamente. O procedimento de normalização consiste em substituir os valores de corrente pelo fluxo de hidrogênio instantâneo dividido pelo fluxo no estado estacionário ($J(t)/J_{ss}$) no eixo das ordenadas e apresentar no eixo das abscissas o produto do tempo pelo coeficiente de difusão do hidrogênio no reticulado cristalino dividido pela espessura da amostra. Desta forma permite-se eliminar o efeito oriundo de pequenas variações na espessura das amostras sobre os resultados, facilitando a comparação entre os transientes obtidos.

Figura 50 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio não normalizadas para os dois aços em amostras não tracionadas

Figura 51 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio normalizadas para os dois materiais em amostras não tracionadas.

Observa-se na Figura 50 que a corrente de permeação de hidrogênio no estado estacionário é ligeiramente superior para o tubo TX65C na comparação com o tubo TX65LMn. Deduz-se que o fluxo de hidrogênio que atravessa a amostra TX65C é, portanto, maior. Por outro lado, em uma análise qualitativa das curvas das Figuras 50 e 51 é possível notar que a curva referente à amostra TX65LMn está deslocada

para a direita e apresenta inclinação menor que a curva TX65C. Estas diferenças sugerem que o fluxo de hidrogênio leva mais tempo para atingir o estado estacionário na amostra TX65LMn, portanto a difusividade aparente deve ser menor neste material na comparação com o TX65C.

Para a determinação quantitativa dos parâmetros referentes à permeabilidade do hidrogênio nos aços estudados, foram aplicadas as equações apresentadas na norma ASTM G148-97 (2003). O t_{lag} pode ser lido diretamente no gráfico da Figura 50, já que corresponde ao tempo necessário para se atingir 63% da corrente de saturação ou corrente no estado estacionário (I_{sat}). O fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário (J_{ss}), a difusividade aparente do hidrogênio atômico (D_{app}) e a concentração subsuperficial de hidrogênio atômico (C_0) na face de entrada foram calculados conforme as equações 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4, respectivamente. O número de *traps* por unidade de volume (N_t) foi calculado utilizando a equação 3.4.5.

Para os aços estudados, como a matriz é ferrítica, considerou-se para os cálculos o coeficiente de difusão como sendo $1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sugerido por Dong et al. (2009) como representativo para a difusão do hidrogênio em tal fase. Os valores calculados estão apresentados nas Tabelas 5.3.1 e 5.3.2 para as amostras TX65LMn e TX65C, respectivamente.

Tabela 5.3.1 – Parâmetros calculados a partir dos ensaios de permeabilidade do hidrogênio para amostras de aço TX65LMn.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65LMn_1	7,16E-05	1,10E+03	1,20E-06	8,90E-02	9,28E-10	6,87E-05	1,45E+21
TX65LMn_2	6,13E-05	9,78E+02	1,42E-06	9,13E-02	7,94E-10	5,10E-05	9,12E+20
TX65LMn_3	8,16E-05	9,33E+02	1,50E-06	9,16E-02	1,06E-09	6,46E-05	1,09E+21
Média	7,15E-05	1,00E+03	1,37E-06	9,06E-02	9,26E-10	6,14E-05	1,15E+21
Desvio	1,02E-05	8,59E+01	1,54E-07	1,42E-03	1,32E-10	9,25E-06	2,76E+20

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Tabela 5.3.2 - Parâmetros calculados a partir dos ensaios de permeabilidade do hidrogênio para amostras de aço TX65C.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65C_1	8,23E-05	3,73E+02	5,66E-06	1,13E-01	1,07E-09	2,12E-05	9,19E+19
TX65C_2	6,84E-05	3,75E+02	4,21E-06	9,74E-02	8,86E-10	2,05E-05	1,21E+20
TX65C_3	7,81E-05	3,19E+02	4,05E-06	8,80E-02	1,01E-09	2,20E-05	1,35E+20
Média	7,63E-05	3,56E+02	4,64E-06	9,93E-02	9,88E-10	2,12E-05	1,16E+20
Desvio	7,13E-06	3,20E+01	8,87E-07	1,24E-02	9,24E-11	7,47E-07	2,20E+19

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Para facilitar a comparação, os valores médios de difusividade aparente, permeabilidade de H atômico, concentração máxima de H atômico e número de *traps* por unidade de volume foram plotados nos gráficos das Figuras 52, 53, 54 e 55, respectivamente.

Figura 52 - Difusividade aparente (D_{app}) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para o hidrogênio atômico nos tubos de aço TX65LMn e TX65C.

A literatura apresenta valores típicos de D_{app} do hidrogênio em aços grau X65 com microestrutura ferrita/perlita calculados a partir de metodologia análoga à usada neste trabalho que variam entre $2,5 \times 10^{-6}$ cm²/s (ADENNA; TORELLA, 1995) e $9,4 \times 10^{-6}$ cm²/s (PARK et al., 2008). Os valores de difusividade apresentados nas Tabelas 5.3.1 e 5.3.2 de $1,37 \times 10^{-6}$ e $4,64 \times 10^{-6}$ para os aços TX65LMn e TX65C, respectivamente, mostram-se, portanto, coerentes com a literatura.

Figura 53 - Permeabilidade do hidrogênio atômico (J_{ss}) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para os aços TX65LMn e TX65C.

Observa-se que a permeabilidade do hidrogênio atômico é menor para as amostras TX65LMn. Esta constatação está em acordo com os resultados de difusividade aparente, uma vez que para as amostras TX65LMn a difusividade também foi menor. Entretanto, é importante destacar que embora a difusividade aparente do hidrogênio seja várias vezes menor para o tubo TX65LMn, os valores de permeabilidade se aproximam no limite dos desvios na comparação entre os dois materiais.

A Figura 54 mostra que a concentração subsuperficial de hidrogênio (C_0) é maior para as amostras TX65LMn. Dado a menor D_{app} nestas amostras é de se esperar que, para uma mesma condição de carregamento, haja maior concentração de hidrogênio atômico na superfície de entrada (PRESSOUYRE, 1980). Portanto, os valores obtidos para C_0 estão coerentes com os valores de D_{app} .

Figura 54 - Concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na superfície de entrada (C_0) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para os tubos TX65LMn e TX65C.

Na comparação entre o número de *traps* por unidade de volume (Figura 55), observa-se maior quantidade na amostra TX65LMn. Este resultado também está de acordo com os valores de D_{app} obtidos. Quanto maior a quantidade de *traps*, maior será a dificuldade do hidrogênio em se difundir através da microestrutura, portanto menor será a D_{app} .

Figura 55 - Número de traps de hidrogênio por unidade de volume (N_t) determinado a partir dos ensaios de permeabilidade para os aços TX65LMn e TX65C.

5.4 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

Para verificação da influência das discordâncias na permeabilidade de hidrogênio foram realizados os ensaios de permeabilidade nas condições não deformada e deformada até 1% e 6% de alongamento para os tubos TX65C e TX65LMn. Conforme procedimento descrito na sessão 4.4.

5.4.1 Resultados para o tubo TX65C

As Figuras 56 e 57 apresentam as curvas de permeabilidade para o aço TX65C sem deformação e com deformação no regime plástico de 1% e 6% nas condições não normalizadas e após a normalização, respectivamente.

Figura 56 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio não normalizadas para as amostras de tubo TX65C nas condições não tracionada e deformada até 1% e até 6% de alongamento.

Figura 57 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio normalizadas para as amostras de tubo TX65C nas condições não deformada e deformada até 1% e até 6% de alongamento.

Observa-se no gráfico da Figura 56 que o patamar de corrente no estado estacionário para as amostras deformadas a 1% e 6 % é bastante próximo. Por outro lado, a corrente no estado estacionário para a amostra não deformada é superior, o que indica maior fluxo de hidrogênio (permeabilidade) atravessando a amostra não deformada. Este comportamento das amostras deformadas na região plástica está em acordo com os resultados obtidos por Kim et al. (2014) e apresentados na Figura 20, uma vez que os autores observaram redução da corrente no estado estacionário para amostras deformadas a 120% do limite de escoamento na comparação com amostras não deformadas.

Uma análise qualitativa das Figuras 56 e 57 permite dizer que há diferenças tanto no tempo em que o transiente começa a aumentar quanto na inclinação do transiente. Aparentemente, a deformação diminuiu a difusividade do hidrogênio, uma vez que as curvas para as amostras deformadas estão deslocadas para a direita e apresentaram inclinações inferiores em relação à amostra não deformada. Este comportamento também foi o mesmo observado por KIM et al. (2014) em ensaio semelhante e indica que houve redução da difusividade aparente com a aplicação de deformação plástica.

Aplicando o procedimento descrito anteriormente no item 5.3, baseado na norma ASTM G148-97 (2003), calcularam-se os valores de D_{app} , J_{ss} , C_0 e N_t utilizando-se as

equações 3.4.2 a 3.4.5 para as amostras TX65C deformadas. Estes valores estão apresentados nas Tabelas 5.4.1.1 e 5.4.1.2 para as amostras com 1% e 6% de alongamento, respectivamente. Os valores para a amostra TX65C não deformadas foram apresentados anteriormente na Tabela 5.3.2.

Tabela 5.4.1.1 - Parâmetros calculados a partir dos ensaios de permeabilidade do hidrogênio para amostras de aço TX65C deformadas até 1% de alongamento, região de deformação plástica.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65C_TRC1%_1	6,65E-05	8,50E+02	2,11E-06	1,04E-01	8,62E-10	4,23E-05	5,06E+20
TX65C_TRC1%_2	5,41E-05	6,35E+02	1,82E-06	8,33E-02	7,01E-10	3,20E-05	4,44E+20
TX65C_TRC1%_3	4,91E-05	8,91E+02	2,08E-06	1,05E-01	6,36E-10	3,23E-05	3,92E+20
Média	5,66E-05	7,92E+02	2,01E-06	9,57E-02	7,33E-10	3,55E-05	4,47E+20
Desvio	8,96E-06	1,38E+02	1,58E-07	1,23E-02	1,16E-10	5,87E-06	5,67E+19

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Tabela 5.4.1.2 - Parâmetros calculados a partir dos ensaios de permeabilidade do hidrogênio para amostras de aço TX65C deformadas até 6% de alongamento, região de deformação plástica.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65C_TRC6%_1	6,45E-05	1,08E+03	1,78E-06	1,07E-01	8,36E-10	5,04E-05	7,18E+20
TX65C_TRC6%_2	6,20E-05	1,52E+03	1,16E-06	1,03E-01	8,03E-10	7,14E-05	1,57E+21
TX65C_TRC6%_3	6,17E-05	1,39E+03	1,56E-06	1,14E-01	7,99E-10	5,85E-05	9,54E+20
Média	6,27E-05	1,33E+03	1,50E-06	1,08E-01	8,13E-10	6,01E-05	1,08E+21
Desvio	1,54E-06	2,29E+02	3,15E-07	5,64E-03	1,99E-11	1,06E-05	4,41E+20

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Os valores médios para permeabilidade e concentração máxima de H atômico e número de *traps* por unidade de volume para as amostras do tubo TX65C não deformadas e deformadas estão agrupados na Tabela 5.4.1.3.

Tabela 5.4.1.3 - Média dos parâmetros calculados a partir dos ensaios de permeabilidade do hidrogênio para as amostras do tubo TX65C não deformadas e deformadas até 1 e 6 % de alongamento. Deformação na região plástica.

Amostra	D_{app} (cm ² /s)	σ	J_{ss} (mol/s.cm ²)	σ	C_0 (mol/cm ³)	σ	N_t (traps/cm ³)	σ
TX65C	4,64E-6	8,87E-7	9,88E-10	9,24E-11	2,12E-5	7,47E-7	1,16E+20	2,20E+19
TX65C_TRC_1%	2,01E-6	1,58E-7	7,33E-10	1,16E-10	3,55E-5	5,87E-6	4,47E+20	5,67E+19
TX65C_TRC_6%	1,50E-6	3,15E-7	8,13E-10	1,99E-11	6,01E-5	1,06E-5	1,08E+21	4,41E+20

Para melhor visualização as propriedades foram plotadas separadamente nos gráficos das Figuras 58, 59, 60 e 61.

Na Figura 58, observa-se que a difusividade aparente foi maior para a amostra não deformada na comparação com as amostras que sofreram deformação. Esta observação é coerente com o que se esperaria observar, uma vez que as discordâncias atuam como *traps* reversíveis de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980) dificultando a difusão deste através da microestrutura. Ao aplicar a deformação no material ocorre o aumento da densidade de discordâncias levando a um maior número de *traps* de hidrogênio.

Figura 58 - Difusividade aparente média (D_{app}) do hidrogênio atômico determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformadas e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformação na região plástica.

Outro fator que pode ser observado é que o aumento da deformação aplicada (maior alongamento) levou a uma diminuição da difusividade aparente. Aumentando a deformação plástica do material espera-se que a densidade de discordâncias também aumente o que leva a um maior número de *traps*, atuando de forma a diminuir a difusividade de hidrogênio.

O gráfico da Figura 59 indica que as deformações reduziram a permeabilidade do hidrogênio atômico. Este resultado está em acordo com o resultado de difusividade encontrado, uma vez que a maior difusividade do hidrogênio nas amostras não deformadas tende a facilitar a permeação do hidrogênio através da microestrutura. Portanto, uma quantidade maior de hidrogênio atômico chega à superfície do metal onde ocorre a oxidação. Entretanto, não foi observada uma relação de proporcionalidade entre deformação e permeabilidade como a verificada no caso da difusividade. Assim, as amostras com deformação 6% apresentaram permeabilidade média ligeiramente superior às amostras com deformação de 1%. Uma possível explicação para este comportamento está na formação de sítios ativos na superfície deformada do metal que favorecem a reação de redução do hidrogênio. Outra explicação possível é a formação de *pipe diffusion*, tubos formados pela combinação de discordâncias em linha, com diâmetro da ordem de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ que facilitam localmente a difusão de hidrogênio (TURNBULL; HOFFMAN, 1954). A difusividade de hidrogênio em regiões onde se formam *pipe diffusion* pode ser significativamente superior à difusividade no reticulado cristalino o que pode causar aumento global do fluxo de hidrogênio, portanto da permeabilidade. Estas hipóteses serão melhor discutidas na sessão 6.2.

Figura 59 - Permeabilidade de hidrogênio atômico (J_{ss}) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformada e deformada até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.

Os resultados de concentração subsuperficial de hidrogênio atômico apresentados na Figura 60 estão coerentes com os resultados de difusividade aparente, uma vez que apresentam correlação inversamente proporcional. Novamente a formação de sítios ativos na superfície do metal com deformação plástica também justificam a maior C_0 nas amostras deformadas.

Figura 60 - Concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na superfície de entrada (C_0) determinada a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.

Os valores do número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume, apresentados na Figura 61, também estão coerentes com os valores de difusividade aparente, uma vez que apresentam correlação inversamente proporcional entre si. Como indicado na revisão bibliográfica, as discordâncias atuam como *traps* reversíveis de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980). Assim quanto mais severa a deformação maior será a quantidade de discordâncias e, portanto, espera-se que maior seja o número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume. Este raciocínio com base na teoria confirmou-se nos resultados experimentais uma vez que houve um aumento do número de *traps* com aumento da deformação.

Figura 61 - Número de traps de hidrogênio por unidade de volume (N_t) determinado a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65C não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.

5.4.2 Resultados para o tubo TX65LMn

Devido a espessura de parede inferior (16mm) do tubo TX65LMn em relação ao tubo TX65C, foi necessária uma redução da área exposta ao ensaio de permeabilidade de $0,89\text{cm}^2$ para $0,54\text{cm}^2$. Para evitar a influência da diferença de área de exposição das amostras na comparação entre os resultados foram realizados novos ensaios para condição não deformada utilizando a área de exposição de $0,54\text{cm}^2$. Assim todos os resultados a seguir referem-se a mesma área de exposição no ensaio de permeabilidade.

As Figuras 62 e 63 apresentam as curvas de permeabilidade não normalizadas e após a normalização, respectivamente.

Figura 62 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio não normalizadas para as amostras de tubo TX65LMn nas condições não deformada, deformada até 1% e até 6% de alongamento.

Figura 63 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio normalizadas para as amostras de tubo TX65LMn nas condições não deformada, deformada até 1% e até 6% de alongamento.

Observa-se na Figura 62 que diferentemente do que ocorreu para os tubos TX65C (Figura 56), a amostra deformada até 1% apresentou corrente no estado estacionário superior às demais. Já a amostra deformada até 6% apresentou corrente no estado estacionário inferior a amostra não deformada. Este comportamento já se aproxima do comportamento da amostra do tubo TX65C também deformada até 6%. Esta diferença no comportamento das amostras deformadas até 1% será discutida mais profundamente na sessão 6.2.

Analizando-se qualitativamente o gráfico da Figura 63 é possível observar que as amostras deformadas atingem o patamar de corrente para tempos normalizados maiores em relação a amostra não deformada. Também é possível observar que a amostra com maior nível de deformação (6%) apresenta início do transiente após intervalo de tempo superior às demais amostras, indicando que a deformação provavelmente dificultou a difusão do hidrogênio através da microestrutura (KIM et al., 2014)

Assim como na sessão anterior, o gráfico da Figura 63 foi construído seguindo as orientações da norma ASTM G148-97 (2003) de forma a se eliminar o efeito da variação dimensional das amostras na análise dos resultados do ensaio de permeabilidade. É possível se confirmar o fato de a amostra sem deformação atingir o estado estacionário antes das demais, o que permite inferir que a difusividade de hidrogênio é maior nestas amostras (KIM et al., 2014). As amostras deformadas atingiram o patamar de corrente em intervalos próximos, entretanto, observa-se que a amostra com deformação de 1% o transiente está deslocado para esquerda em relação à amostra com 6% de deformação. Podemos inferir que a difusividade do hidrogênio é maior para a amostra com 1% de deformação na comparação com a amostra deformada a 6%.

Os valores de D_{app} , J_{ss} , C_0 e N_t , foram calculados através das equações 3.4.2 a 3.4.5 para as amostras TX65LMn não deformadas, deformadas até 1% e 6% de alongamento e estão apresentados nas tabelas 5.4.2.1, 5.4.2.2 e 5.4.2.3, respectivamente.

Tabela 5.4.2.1 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65LMn não deformadas.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65LMn_1	2,55E-05	5,99E+02	3,87E-06	1,18E-01	5,67E-10	1,73E-05	1,11E+20
TX65LMn_2	2,18E-05	5,02E+03	3,94E-06	1,09E-01	4,86E-10	1,34E-05	8,49E+19
TX65LMn_3	1,93E-05	5,13E+03	3,97E-06	1,11E-01	4,30E-10	1,20E-05	7,50E+19
Média	2,21E-05	5,98E+02	3,71E-06	1,14E-01	4,93E-10	1,54E-05	1,07E+20
Desvio	2,53E-06	1,27E+02	4,34E-07	5,28E-03	5,63E-11	3,28E-06	3,60E+19

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Tabela 5.4.2.2 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65LMn deformadas até 1% de alongamento.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65LMn_TRC1%_1	3,39E-05	5,35E+02	2,48E-06	8,92E-02	8,89E-10	3,20E-05	3,24E+20
TX65LMn_TRC1%_2	3,37E-05	5,72E+03	2,29E-06	8,86E-02	7,50E-10	2,91E-05	3,21E+19
TX65LMn_TRC1%_3	3,82E-05	5,62E+03	2,63E-06	9,42E-02	8,51E-10	3,04E-05	2,91E+19
Média	3,73E-05	5,56E+02	2,47E-06	9,07E-02	8,30E-10	3,05E-05	3,12E+21
Desvio	3,20E-06	1,95E+01	1,74E-07	3,07E-03	7,13E-11	1,43E-06	1,86E+29

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Tabela 5.4.2.3 - Resultados do ensaio de permeabilidade para amostras do tubo TX65LMn deformadas até 6% de alongamento.

Amostra	I_{sat} (A/cm ²)	t_{lag} (s)	D_{app} (cm ² /s)	L (cm)	J_{ss} (mol/s.cm ²)	C_0 (mol/cm ³)	N_t (traps/cm ³)
TX65LMn_TRC6%_1	1,65E-05	2,14E+03	1,22E-06	1,25E-01	3,68E-10	3,78E-05	7,88E+20
TX65LMn_TRC6%_2	1,45E-05	1,24E+03	1,69E-06	1,12E-01	3,22E-10	2,14E-05	3,21E+20
TX65LMn_TRC6%_3	1,89E-05	1,21E+03	1,53E-06	1,05E-01	4,21E-10	2,90E-05	4,80E+20
Média	1,86E-05	1,51E+03	1,47E-06	1,13E-01	4,14E-10	3,26E-05	5,86E+20
Desvio	4,30E-06	4,35E+02	1,98E-07	8,41E-03	9,57E-11	9,27E-06	2,24E+20

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Os valores médios obtidos para difusividade aparente, permeabilidade do H atômico, concentração máxima de H atômico e número de *traps* por unidade de volume para as amostras não deformadas e deformadas estão agrupados na Tabela 5.5.4.

Tabela 5.5.4 - Média dos resultados calculados a partir dos ensaios de permeabilidade para as amostras do tubo TX65LMn não deformadas e deformadas até 1 e 6 % de alongamento. Deformação na região plástica

Amostra	D_{app} (cm ² /s)	σ	J_{ss} (mol/s.cm)	σ	C_0 (mol/cm ³)	σ	N_t (traps/cm ³)	σ
TX65LMn	3,93E-6	5,25E-8	4,95E-10	6,88E-11	1,42E-5	2,74E-6	9,04E+19	1,87E+19
TX65LMn_TR_1%	2,47E-6	1,74E-7	8,30E-10	7,13E-11	3,05E-5	1,43E-6	3,12E+20	1,86E+19
TX65LMn_TR_6%	1,48E-6	2,40E-7	3,70E-10	4,91E-11	2,94E-5	8,18E-6	5,30E+20	2,38E+20

I_{sat} : Corrente de saturação; D_{app} : Difusividade aparente; L: Espessura da amostra; J_{ss} : Fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário; C_0 : concentração subsuperficial de hidrogênio atômico; N_t : Número de *traps* por unidade de volume

Para melhor visualização as propriedades foram plotadas separadamente nos gráficos das Figuras 64, 65, 66 e 67.

Em conformidade com a análise qualitativa sobre os transientes das figuras 62 e 63, os dados da figura 64 mostram que a difusividade aparente foi maior para a amostra não deformada na comparação com as amostras que sofreram deformação. Como mencionado na seção anterior, as discordâncias oriundas do processo de deformação atuam como *traps* reversíveis de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980) se opondo à difusão do hidrogênio, portanto, diminuindo a difusividade aparente. A amostra com maior deformação 6% e conseqüentemente maior densidade de discordâncias, apresentou menor difusividade em relação à amostra com 1% de deformação.

Figura 64 - Difusividade aparente média (D_{app}) do hidrogênio atômico para as amostras do tubo TX65LMn não deformadas e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformação na região plástica.

O gráfico da figura 65 apresenta redução do fluxo de hidrogênio na comparação entre as amostras não deformadas e deformadas até 6%. Esta redução do fluxo pode ser associada a menor difusividade aparente de hidrogênio para amostra deformada até 6%. Entretanto, a amostra com deformação intermediária (1%) apresentou fluxo superior às demais amostras, se opondo ao comportamento apresentado pelo tubo TX65C conforme pode ser observado na Figura 59. Uma possível explicação pode ser atribuída a uma maior relevância dos sítios ativos que favorecem a reação de redução de hidrogênio em relação ao efeito de *trap* das discordâncias formadas. Assim como observado na análise dos resultados de permeabilidade do tubo TX65C, outra explicação para o incremento do fluxo de permeação para a amostra deformada até 1% é a ocorrência de *pipe diffusion*, em função das discordâncias geradas pela deformação plástica. Já o ação de *trap* das discordâncias na amostra deformada até 6% foi mais significativa que a possível ocorrência de *pipe diffusion*, o que levou a redução da permeabilidade de hidrogênio.

Novamente, esta explicação será discutida mais detalhadamente na sessão 6.2.

Figura 65 - Permeabilidade de hidrogênio atômico (J_{ss}) para as amostras do tubo TX65LMn não deformada e deformada até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.

O resultado de concentração subsuperficial de hidrogênio atômico da amostra não deformada mostra-se coerente com a difusividade. A maior difusividade aparente da amostra não deformada em relação às amostras deformadas permite uma menor concentração de hidrogênio atômico na face de entrada desta amostra. Os resultados de concentração subsuperficial para as amostras deformadas até 1% foram ligeiramente superiores às amostras deformadas até 6%. Isto reforça a ideia de que algum fenômeno na interface das amostras deformadas até 1% promoveu a entrada de maior quantidade de hidrogênio atômico, uma vez que esta apresenta menor quantidade de discordâncias que atuam como *traps*.

Figura 66 - Concentração subsuperficial de hidrogênio atômico na superfície de entrada (C_0) para as amostras do tubo TX65LMn não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.

Os resultados da Figura 67 mostram-se coerentes com a difusividade aparente uma vez que apresentam correlação inversamente proporcional. Esta correlação também foi observada para os tubos TX65C. A densidade de discordâncias, que acompanha a intensidade da deformação das amostras justifica o comportamento crescente do número de *traps* com o aumento da deformação. Isto pois as discordâncias atuam como *traps* reversíveis de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980).

Figura 67 - Número de traps de hidrogênio por unidade de volume (N_t) para as amostras do tubo TX65LMn não deformada e deformadas até 1% e 6% de alongamento. Deformações na região plástica.

5.5 Resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist, Bode e de ângulo de fase dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) realizados nas amostras de tubo TX65C serão apresentados nesta sessão. Estes diagramas referem-se a amostras nas condições não deformada (Nd), deformada até 1%(TR1%) e 6%(TR6%) de alongamento. Os ensaios de impedância foram aplicados em duas condições sendo a primeira com exposição da face não niquelada a solução A da norma NACE TM0284-96 saturada com $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ por 4500s e a segunda após ensaio de permeabilidade de hidrogênio conduzido por 4500s (nestes casos as curvas foram indicadas com a letra “p”), onde a curva de permeabilidade encontrava-se no patamar de corrente, ou seja, condição na qual os *traps* de hidrogênio estão saturados. Os ensaios foram conduzidos conforme procedimento descrito na sessão 4.5. Foram realizados ensaios em apenas uma amostra em cada uma das três condições de deformação e em cada meio. Portanto os resultados devem ser interpretados no sentido de validação da técnica aplicada e como uma medida preliminar de eventuais tendências no comportamento das reações de superfície na face de carregamento de hidrogênio das amostras. Os resultados dos ensaios de OCP estão indicados na Figura 68.

Figura 68 – Variação do potencial de circuito aberto (OCP) em solução NACE A saturado com $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ por 1 hora para amostras de aço XXXX não deformadas e deformadas plasticamente. Na legenda o índice _p refere-se a curvas registradas no patamar de permeação.

Observa-se do gráfico da Figura 68 que o potencial registrado se estabiliza entre -650mV e -600mV. Um alto nível de ruído é observado nas curvas das amostras TR6%_p e TR1%_p o que pode prejudicar os resultados obtidos nos gráficos de impedância.

Imediatamente após o ensaio de OCP, as amostras foram submetidas ao ensaio de impedância, com propósito de se verificar possíveis alterações na reação de evolução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Conforme observado nos ensaios de permeabilidade, as diferenças na deformação plástica das amostras do tubo TX65C promoveram diferenças nas concentrações subsuperficiais de hidrogênio. Espera-se, portanto, que alterações na superfície do metal que levaram as diferenças em C_0 também tenham afetado a reação de evolução de hidrogênio e que a EIE tenha sensibilidade suficiente para medir estas alterações. Os resultados dos ensaios de EIE estão apresentados no diagrama de Nyquist da Figura 69.

Figura 69 - Diagrama de Nyquist de amostras de tubo TX65C nas condições: não deformada (ND), deformada até 1% (TR1%) e deformada até 6%(TR6%). A letra “p” indica ensaio de impedância nas amostras submetidas ao patamar de permeabilidade. O meio é solução NACE A saturada com $H_2S_{(g)}$.

Observa-se na Figura 69 que os arcos capacitivos característicos do diagrama de Nyquist, conforme descrito na sessão 3.6, foram obtidos com baixo nível de ruído.

Também se observa a presença de apenas um arco (*single loop*) para cada amostra, assim como os resultados apresentados por Amokrane et al. (2007).

Os semicírculos do diagrama de Nyquist se correlacionam a reação de evolução do hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$) de tal forma que um aumento da impedância registrada, ou seja, aumento do diâmetro do arco, significa inibição da reação de evolução do hidrogênio (AMOKRANE et al., 2007).

Com exceção dos resultados obtidos para as amostras TR6%_p e TR1%, os arcos capacitivos apresentaram comportamento muito semelhante ao longo de toda a faixa de frequência analisada (10kHz a 10mHz). As duas amostras com maiores valores de impedância tiveram deformações distintas (1% e 6%) e estavam em condições também distintas, uma vez que a amostra TR1% não foi submetida ao patamar de permeabilidade e amostra TR6%_p foi.

A Figura 70 mostra o diagrama de Bode construído a partir dos resultados dos ensaios de impedância. Estas curvas confirmam o comportamento apresentado nos diagramas de Nyquist.

Figura 70 - Diagrama de Bode de amostras de tubo TX65C nas condições: não deformada (ND), deformada até 1% (TR1%) e deformada até 6%(TR6%). A letra “p” indica ensaio de impedância nas amostras submetidas ao patamar de permeabilidade. O meio é solução Nace A saturada com $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$.

A Figura 71 apresenta o diagrama de ângulo de fase em função do logaritmo da frequência, obtido nos ensaios de impedância. Observa-se a presença de apenas uma constante de tempo no intervalo de frequência investigado, confirmando a ocorrência de apenas uma constante de tempo.

Figura 71 - Ângulo de fase em função do logaritmo da frequência de amostras de tubo TX65C nas condições: não deformada (ND), deformada até 1% (TR1%) e deformada até 6%(TR6%). A letra “p” indica ensaio de impedância nas amostras submetidas ao patamar de permeabilidade. O meio é solução Nace A saturada com $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$.

6 DISCUSSÃO

Este capítulo correlaciona os resultados dos exames microestruturais com os ensaios eletroquímicos apresentados no capítulo 5.

6.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS TUBOS TX65LMn E TX65C

A análise dos resultados das curvas de polarização da Figura 48 (sessão 5.2) indicaram ocorrência de despolarização do trecho anódico em meio *sour* para os dois tubos. A despolarização da reação anódica, ocasionada pela aceleração da reação de oxidação do Fe pela presença do S^{2-} (PENG PENG et al, 2015) provoca um aumento na quantidade de hidrogênio gerado na superfície, o que deve favorecer a difusão deste elemento para o interior da microestrutura do metal em meio *sour*.

Galvan-Martinez et al. (2013) calcularam a taxa de corrosão de tubo de aço X52 exposto a meio *sour* e não *sour* e concluíram que o H_2S acelerou a reação de corrosão do aço. Os autores atribuíram este fato a um aumento da agressividade do meio causado pelo H_2S . Cervantes-Tobón et al. também constataram aumento da taxa de corrosão de tubos de aço X52 e X60 em meio *sour*. Assim, a despolarização da reação anódica do Fe encontrada como resultado das curvas de polarização levantadas para os tubos TX65C e TX65LMn e apresentadas na Figura 48 encontra respaldo na literatura.

Conforme abordado na sessão 3.5, a corrosão na superfície dos aços ARBL promove a formação de um filme de sulfeto de ferro (especialmente na forma de Macknawita). (EWING, 1953; GALVAN-MARTINEZ et al., 2003; PENG PENG et al., 2015). Estes filmes podem atuar como camada protetiva diminuindo a intensidade da reação de corrosão (GALVAN-MARTINEZ et al., 2003). Este efeito protetivo não foi observado nos resultados obtidos neste trabalho. Pengpeng et al. (2015), realizaram ensaios de imersão de amostras de tubo X52 em meio *sour* seguida de análise por DRX para verificação dos produtos de corrosão na superfície da

amostra. Os autores observaram que após 5 horas de imersão, os resultados de DRX apresentaram apenas picos de Fe na composição. Concluíram que para este período de imersão a camada de sulfeto de ferro é extremamente fina e pouco aderente. Como as curvas de polarização levantadas neste trabalho e apresentadas na Figura 48 foram tomadas após 1h de exposição ao meio *sour*, pode-se concluir que não houve tempo suficiente para formação de uma camada de produtos de corrosão suficientemente espessa e aderente de forma a diminuir as densidades de correntes registradas no trecho anódico. Caso o tempo de exposição ao meio *sour* fosse aumentado para 24h, por exemplo, possivelmente o trecho anódico das curvas de polarização estariam deslocados na direção de menores densidades de corrente, conforme curva levantada por Kim e Kim (2014) e apresentada na Figura 23.

Não foram observadas alterações significativas no trecho catódico das 4 curvas de polarização apresentadas na Figura 48. Desta forma pode-se inferir que as alterações nas composições químicas do aço TX65LMn não afetaram a cinética da reação de redução do hidrogênio na superfície da amostra. Para se confirmar esta suposição, sugere-se como trabalho futuro a aplicação da técnica de EIE aos dois tubos, uma vez que esta técnica apresenta maior sensibilidade na avaliação de reações de superfície. Neste trabalho foram realizados ensaios de EIE de forma exploratória apenas no tubo TX65C.

Do ponto de vista microestrutural, os resultados das micrografias obtidas tanto por MO como por MEV confirmaram microestrutura de matriz ferrítica com perlita como fase secundária, esperada para tubos API 5L X65 (HILLENBRAND *et al.*, 2001). Entretanto, conforme já destacado em análise qualitativa na apresentação dos resultados, a quantidade de perlita distribuída é significativamente maior no tubo TX65C. Esta diferença é relevante uma vez que perlita afeta diretamente a difusividade aparente de hidrogênio e número de *traps* de hidrogênio (PARK *et al.*, 2008). Considerando apenas a difusividade, Park *et al.* (2008) concluíram que tanto as interfaces entre cementita e ferrita no interior da perlita degenerada como a própria interface entre os grãos de perlita degenerada e a matriz agem como *traps* de hidrogênio, diminuindo a difusividade. Sendo assim, considerando a diferença na quantidade de perlita degenerada na microestrutura dos dois tubos, é de se esperar que o tubo TX65C apresente menor difusividade aparente de hidrogênio, uma vez que apresenta maior teor de perlita que o tubo TX65LMn. No entanto, os resultados

dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio, apresentados nas tabelas 5.3.1 e 5.3.2 e no gráfico da Figura 52, mostraram que a difusividade aparente do tubo TX65C é maior.

Outra diferença microestrutural relevante entre os tubos é o maior tamanho de grão do tubo TX65LMn, conforme destacado na Tabela 5.1.2. A densidade de contornos de grão é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão, e os contornos de grão agem como *traps* reversíveis de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980). Deste modo, a diminuição do tamanho médio de grão deve provocar diminuição da difusividade de hidrogênio, uma vez que aumentam o número de *traps* reversíveis na forma de contornos de grão (ICHIMURA et al., 1991). Essa relação foi confirmada em aços com matriz ferrítica para tamanho médio de grão inferior a 45 μm (YAZDIPOUR et al., 2012).

As duas características microestruturais discutidas nos parágrafos anteriores (quantidade de perlita degenerada dispersa na matriz e tamanho médio de grão) apontam para menor difusividade de hidrogênio em função da maior quantidade de *traps* de hidrogênio nos tubos do aço TX65C, uma vez que este tem maior quantidade de perlita e menor tamanho de grão. Entretanto, ao compararmos os valores de difusividade aparente de hidrogênio para os dois tubos, apresentados nas tabelas 5.3.1 e 5.3.2, e também no gráfico da Figura 52, observa-se o oposto do que os exames das microestruturas sugerem. A média da difusividade do hidrogênio no tubo TX65C ($4,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) é maior que para o tubo TX65LMn ($1,37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

A análise dos resultados do número de *traps* de hidrogênio, apresentados nas Tabelas 5.3.1 e 5.3.2 e no gráfico da Figura 55, conforme já apontado anteriormente, estão coerentes com os resultados de difusividade e indicam que o número de *traps* de hidrogênio é de fato menor para o tubo TX65C. Sendo assim, outro fenômeno microestrutural deve prevalecer sobre o tamanho médio de grão e a quantidade de perlita degenerada de modo a justificar o maior número de *traps* e a menor difusividade aparente de hidrogênio para o tubo TX65LMn. Pound (1990) sugere que definir os tipos de *traps* de hidrogênio dominantes na microestrutura do aço é fundamental para se determinar a susceptibilidade a falhas associadas ao hidrogênio de um material, propondo inclusive um modelo baseado em ensaios eletroquímicos para determinação destes *traps* dominantes (POUND, 1990).

Uma terceira característica microestrutural que influencia diretamente na difusividade do hidrogênio através da microestrutura são os precipitados de C e N. Conforme discutido no capítulo 3.2.3, diversos autores (PRESSOUYRE, 1980; POUND, 1990; YUAN et al., 2007) apontam que precipitados de carbeto, nitreto e carbonitretos, tais como TiC, TiN, NbC, Ti,Nb(C,N), são *traps* irreversíveis de hidrogênio com alta energia de ligação. Conforme mencionado no item 3.1.2.2 estes precipitados estão presentes nos aços ARBL para conferir as propriedades mecânicas necessárias ao aço (HILLENBRAND et al., 2001). A literatura (KOH et al., 2004) indica que, para aços de matriz ferrítica, a fração de precipitados de carbonitretos pode ter efeito dominante na difusividade de hidrogênio em relação a outras características microestruturais. Sendo assim uma maior fração volumétrica de carbonitretos nas amostras do tubo TX65LMn pode justificar a menor difusividade e maior número de *traps* de hidrogênio nestes aços. A identificação de carbonetos e nitretos, em aços ARBL, depende de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão.

Haq et al. (2013) encontraram problema semelhante ao comparar resultados de permeabilidade de hidrogênio em aços grau X70 com diferentes teores de Mn. Assim como os resultados aqui apresentados, estes autores obtiveram menores valores de difusividade para o aço com menor teor de Mn embora este tenha apresentado maior tamanho médio de grão (HAQ et al., 2013). Haq et al. (2013) utilizam o trabalho de Hejazi et al. (2012) para explicar esse comportamento. Hejazi et al. (2012) encontraram maior densidade de carbonitretos nos aços grau X70 com menor teor de Mn. Estes carbonitretos eram constituídos principalmente de Ti(C,N) e de Nb(C,N) e apresentaram diâmetro médio de 0,8 μ m (HEJAZI et al., 2012). Extrapolando estas considerações para o presente trabalho, é razoável assumir que o tubo TX65LMn, que apresenta menor teor de Mn e maior teor de elementos microligantes (Ti+Nb) na comparação com o aço do tubo TX65C, apresente maior quantidade de carbonitretos de Nb e Ti. Para se confirmar esta hipótese de que o tubo TX65LMn possui maior quantidade de carbonitretos de Ti e Nb que o tubo TX65C, sugere-se, como trabalho futuro, a realização de análise de precipitados baseados em técnica de microscopia de transmissão e extração de réplica.

Os carbonitreto de Ti e Nb devem desempenhar papel dominante como *traps* de hidrogênio, e atuam de tal forma que o tubo TX65LMn apresente menor difusividade aparente e maior número de *traps* de hidrogênio conforme observado nos resultados experimentais deste trabalho. Por possuírem tamanho muito pequeno (aproximadamente 0,8 μ m) (HEJAZI et al., 2012), estes carbonitreto não são identificados nos exames de imagem associados às análises por EDS apresentados no capítulo 5.

Aparentemente as diferenças microestruturais não impactaram de forma significativa a permeabilidade de hidrogênio uma vez que os valores de permeabilidade apresentados no gráfico da Figura 53 são bastante próximos. O valor levemente superior de permeabilidade para o tubo TX65C pode ser justificado pela maior difusividade de hidrogênio.

A maior concentração de hidrogênio atômico subsuperficial nos tubos TX65LMn também pode ser atribuída ao maior número de *traps* causado, como sugerido anteriormente, pela maior quantidade de precipitados de carbonitreto de Ti e Nb neste tubo na comparação com o tubo TX65C.

6.2 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SOBRE A PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO

Conforme observado nos gráficos das Figuras 58 e 64, referentes aos tubos TX65C e TX65LMn, respectivamente, a difusividade de hidrogênio diminui em função do aumento da deformação. Estes resultados corroboram com aqueles apresentados na literatura (KURKELA, LATANISION, 1982; HUANG et al, 2002; KIM et al., 2014). O gráfico da Figura 19, adaptado do trabalho de Huang et al. (2002), apresenta de maneira bastante clara a diminuição da difusividade em função do aumento da deformação plástica em amostra de ferro puro. A justificativa para este comportamento está na geração de novas discordâncias em função da deformação plástica. Estas discordâncias atuam como *traps* reversíveis, limitando a movimentação do hidrogênio atômico por difusão e diminuindo, portanto, a difusividade aparente do hidrogênio atômico (PRESSOUYRE, 1980).

Considerando-se os dados apresentados na Tabela 5.4.1.3 para tubo TX65C, a redução de difusividade da amostra não deformada para a amostra deformada até 1% foi de 57% e da amostra não deformada para a amostra deformada a 6% foi de 68%. O mesmo cálculo aplicado ao tubo TX65LMn, cujos resultados foram apresentados na Tabela 5.5.4 nos dão redução 37,2% e 62,3%, na comparação da amostra não deformada com as amostras deformadas a 1% e 6%, respectivamente. Deste cálculo é possível supor que a amostra de tubo TX65C é mais sensível à deformação de baixo alongamento (1%) uma vez que apresentou redução de difusividade mais acentuada em relação à amostra TX65LMn. Uma hipótese que pode justificar esta diferença está no fato de o tubo TX65LMn apresentar maior tenacidade que o tubo TX65C uma vez que seu alongamento máximo é maior conforme resultados apresentados na Tabela 4.4.2. Esta diferença no comportamento mecânico pode ser atribuída ao maior teor de perlita (microconstituente mais rígido) do tubo TX65C. Conforme explicado na sessão 5.1 a maior quantidade de perlita pode ser atribuída ao maior teor de Mn do tubo TX65C (RIDLEY, 1973). Assim para atingir alongamento de 1% pode-se inferir que o número de discordâncias gerado no tubo TX65LMn é menor que no tubo TX65C. Devido ao menor número de discordâncias geradas, portanto, menor quantidade de novos *traps* de hidrogênio gerados pela deformação, menor é a redução da difusividade aparente quando se deforma a amostra TX65LMn até 1%. Para a deformação de 6%, a redução na difusividade foi bastante semelhante para os dois tubos analisados.

Observando a corrente no estado estacionário dos tubos TX65C e TX65LMn, nas curvas de permeabilidade das Figuras 56 e 62, observa-se que houve redução da corrente em função da deformação até 6% nos dois casos. Esta tendência também se observa na análise dos valores médios de fluxo de permeação (J_{ss}) indicados nas tabelas 5.4.3 e 5.5.4. Kim et al (2014) também observaram a redução no valor da corrente no estado estacionário das curvas de permeabilidade de amostras deformadas plasticamente, conforme Figura 18. Outra característica em comum entre as curvas de permeabilidade das Figuras 56 e 62 e da curva obtida por Kim et al. (2014) (Figura18) é o aumento do tempo em que a corrente se mantém no valor mínimo antes do valor de corrente do transiente começar a aumentar. Este tempo foi chamado por Kim et al. (2014) de *breakthrough time*. Este aumento do tempo até

que a corrente de oxidação de hidrogênio comece a aumentar pode ser associado ao maior tempo que o hidrogênio leva para atingir a face de oxidação em função da redução da difusividade aparente já discutida anteriormente. A redução no fluxo de hidrogênio no estado estacionário (permeabilidade de hidrogênio) foi atribuída por Kim et al. (2014), não só ao aumento da quantidade de discordâncias (que atuam como novos *traps* de hidrogênio) como também à formação de campos de tensões triaxiais em função da expansão do reticulado cristalino em regiões próximas a inclusões e precipitados. Estas regiões também atuam como *traps* de hidrogênio (KIM et al, 2014).

Comparando-se agora os valores de corrente de saturação (I_{sat}) e fluxo de permeação no estado estacionário (J_{ss}) das amostras deformadas até 1% com as amostras não deformadas, observa-se da análise da Figura 56 que houve redução de I_{sat} para o tubo TX65C com a deformação de 1% enquanto houve aumento de I_{sat} para o tubo TX65LMn. Os valores de J_{ss} (Figuras 59 e 65) também apresentaram a mesma tendência. Novamente a redução de I_{sat} e de J_{ss} para o tubo TX65C pode ser atribuída ao aumento da densidade de discordâncias que agem como *traps* de hidrogênio. Já o aumento de I_{sat} e J_{ss} no tubo TX65LMn é o oposto ao que se esperaria com o aumento da densidade de discordâncias.

Huang et al. (2002) observaram aumento de I_{sat} e consequentemente aumento de J_{ss} com aumento da deformação sob carregamento estático, conforme Figura 17. Os autores atribuíram este comportamento à formação de sítios ativos na superfície do metal que favorecem as reações de redução do hidrogênio e a entrada de hidrogênio atômico no reticulado (HUANG et al, 2002). Os autores demonstraram que este fenômeno aumenta não só J_{ss} como também C_0 . Esta explicação pode ser utilizada para se compreender o comportamento das amostras dos tubos TX65LMn deformadas até 1%. Das Figuras 65 e 66 observa-se que tanto J_{ss} como C_0 foram maiores nas amostras deformadas até 1% na comparação com as amostras não deformadas, mesmo resultado observado por Huang et al. (2002).

Outro conceito que pode ser utilizado para se compreender os resultados de J_{ss} é a presença de *pipe diffusion* na microestrutura, ou seja, “tubos” formados pelas discordâncias em linha geradas pela deformação plástica que favorecem localmente a difusão de hidrogênio, podendo aumentar o fluxo de hidrogênio através das

amostras. O incremento da difusividade causado por *pipe diffusion* depende fundamentalmente da orientação e distribuição das discordâncias. (TURNBULL; HOFFMAN, 1954). Como a distribuição de discordâncias é afetada pelo teor de Mn e o teor de Mn dos tubos TX65C e TX65LMn é diferente, os dois tubos apresentariam respostas distintas quanto à formação de *pipe diffusion* com a deformação plástica. Sendo assim, o aumento do fluxo de hidrogênio para o tubo TX65LMn para deformação de 1% indica que a formação de *pipe diffusion* é mais significativa para este tubo na comparação com o tubo TX65C onde o efeito de *trap* das discordâncias foi mais significativo, diminuindo o fluxo de hidrogênio na comparação com a amostra não deformada.

Aparentemente dois efeitos concorrentes e antagônicos oriundos da deformação atuam sobre a permeabilidade de hidrogênio. O primeiro trata-se da redução da permeabilidade devido ao aumento da densidade de discordâncias que atuam como *traps* de hidrogênio. Exemplos deste efeito estão nos trabalhos de Kurkela, Frankel e Latanision (1982) (Figura 16) e Kim et al. (2014) (Figura 20). O segundo é o de aumento da permeabilidade de hidrogênio em função seja de sítios ativos formados na superfície do metal que favorecem a reação de redução do hidrogênio e entrada do material no reticulado, conforme observado no trabalho de Huang et al. (2002) (Figura 17) ou então pela formação de *pipe diffusion*, conforme descrito no parágrafo anterior.

Para o tubo TX65LMn a deformação de 1%, embora esteja no regime plástico pode não ter gerado quantidade de discordâncias suficiente para que o efeito de redução da permeabilidade em função do aumento de *traps* de hidrogênio supere o efeito de aumento da permeabilidade em função da formação de sítios ativos que favorecem a redução e entrada do hidrogênio no reticulado (HUANG et al., 2002). Já para o tubo TX65C o número de discordâncias geradas pela deformação até 1% pode ter sido suficiente para superar o efeito dos sítios ativos gerados na superfície. Conforme já mencionado em parágrafo anterior, a maior ductilidade do tubo TX65LMn, o que leva a formação de um menor número de discordância para o mesmo alongamento na comparação com o tubo TX65C, pode ser utilizada como argumento para suportar a hipótese de que o efeito das discordâncias atuando como *traps* seja mais significativo nas amostras de tubo TX65C (menor ductilidade) que nas amostras de tubo TX65LMn.

Da equação 3.3.3, reescrita a seguir, observa-se que a concentração subsuperficial de hidrogênio na face de entrada (C_0) correlaciona-se de forma diretamente proporcional ao fluxo de permeação no estado estacionário (J_{ss}) e à difusividade aparente de hidrogênio (D_{app}) e inversamente proporcional à espessura da amostra.

$$C_0 = \frac{J_{ss} \cdot L}{D_{app}} \quad \text{Equação 3.3.3}$$

O gráfico da Figura 60, que apresenta os dados de C_0 para o tubo TX65C, demonstra uma forte correlação entre C_0 e D_{app} (Figura 58) com o aumento da deformação. Conforme discutido anteriormente a redução em D_{app} com aumento da deformação deve-se à formação de discordâncias que agem como traps. A redução de D_{app} faz com que haja um aumento da quantidade de hidrogênio na face de entrada da amostra devido à redução na mobilidade de hidrogênio atômico (PRESSOUYRE, 1980). Portanto observa-se um aumento em C_0 com o aumento da deformação plástica. Este resultado também foi encontrado por Huang et al. (2002), conforme Figura 18.

Para o tubo TX65LMn esta correlação entre C_0 e D_{app} não se mostra tão evidente uma vez que, apesar de D_{app} diminuir com o aumento da deformação plástica, C_0 para a deformação de 1% foi ligeiramente superior na comparação com a deformação de 6%, conforme Figura 66. Novamente, a formação dos sítios ativos que favorecem a reação de redução e entrada de hidrogênio atômico no reticulado (HUANG et al., 2002) justifica este resultado. Townsend (1970) também utilizou a mesma explicação para argumentar a maior C_0 em amostras de ferro puro, sem, contudo, apresentar evidências da formação destes sítios ativos (TOWNSEND, 1970). Sendo assim, os resultados para concentração subsuperficial de hidrogênio obtidos neste trabalho acompanharam a tendência apresentada na literatura.

Pode-se afirmar ainda que o efeito das discordâncias como *traps* de hidrogênio e, portanto, barreiras que favorecem o aumento de C_0 em função da diminuição da difusividade aparente de hidrogênio, mostrou-se mais relevante nos tubos TX65C nos dois níveis de deformação analisados. Já nos tubos TX65LMn, o efeito dos sítios ativos, que segundo a literatura (HUANG et al. 2002; TOWNSEND. 1970), favorecem as reações de redução de hidrogênio e, conseqüentemente, a entrada do hidrogênio na microestrutura mostraram-se mais relevantes que o efeito das

discordâncias na difusividade, para as amostras deformadas até 1%, o que levou a um aumento de C_0 na comparação com as amostras deformadas até 6%.

Analisando-se os dados de número de *traps* de hidrogênio nas Tabelas 5.4.1.3 e 5.5.4, para os tubos TX65C e TX65LMn, respectivamente, observa-se que houve um aumento do número de *traps* em função do aumento da deformação para os dois tubos. Mais uma vez este comportamento se correlaciona com o aumento da densidade de discordâncias, que atuam como novos *traps* de hidrogênio (PRESSOUYRE, 1980). O que chama a atenção é que para o tubo TX65C a deformação de 1% causou aumento de 285% no número de *traps* por unidade de volume (N_t) na comparação com a amostra não deformada e a deformação de 6% causou um aumento de 142% em N_t na comparação com a amostra deformada até 1%. Já para o tubo TX65LMn estes aumentos foram de 245% e 70%, respectivamente. Observa-se que o aumento de N_t com a deformação plástica é menos agressivo no tubo TX65LMn que no tubo TX65C. Novamente, este resultado pode ser atribuído à maior ductilidade do tubo TX65LMn em função do menor teor de Mn, que leva a um menor número de discordâncias formadas em função da deformação plástica.

6.3 APLICAÇÃO DE EIE NA SUPERFÍCIE DE CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO DURANTE ENSAIO DE PERMEABILIDADE

A aplicação de EIE na superfície de carregamento de hidrogênio da amostra durante ensaio de permeabilidade atingiu o objetivo inicial, uma vez que o arranjo experimental desenvolvido, descrito na sessão 4.5, foi capaz de registrar arcos capacitivos com boa nitidez e baixo nível de ruído, conforme observado na Figura 69. Cada ensaio registrou apenas um arco capacitivo, o que está de acordo com o observado na literatura, em ensaio de EIE aplicado em condições semelhantes às deste trabalho, como pode ser observado nas Figura 25 e 27 (AMOKRANE et al., 2007).

Os resultados de OCP, apresentados na Figura 68, entretanto, mostraram alto nível de ruído em algumas curvas, o que demonstra a necessidade de aprimoramento do

arranjo. A instabilidade do sistema, demonstrada em algumas curvas de OCP, pode afetar significativamente os resultados dos ensaios de EIE.

Os ensaios foram conduzidos apenas em amostras do tubo TX65C em diferentes níveis de deformação e em duas condições. A primeira, sem carregamento de hidrogênio, ou seja, sem aplicação de potencial anódico para estimular a permeação de hidrogênio e a segunda após o ensaio de permeabilidade atingir o estado estacionário. Esperava-se identificar uma tendência nos arcos capacitivos seja pela influência do estado de deformação, seja pela difusão do hidrogênio e consequente aumento de C_0 . Embora o número de ensaios tenha sido bastante restrito (apenas 1 amostra em cada condição), não foi possível se estabelecer uma tendência capaz de contribuir com uma análise das reações na superfície da amostra. Houve incremento do diâmetro do arco capacitivo nos ensaios conduzidos em amostra deformada até 1% fora do patamar do estado estacionário e amostra deformada até 6% no patamar do estado estacionário. As demais condições apresentaram arcos com diâmetros bastante próximos. Amokrane et al. (2007), atribuíram aumento do diâmetro do arco à inibição da reação de evolução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- = H_2$).

Para que se possa fazer uma análise da eficácia da técnica de EIE para o estudo do comportamento das reações de superfície na difusão do hidrogênio através da interface, faz-se necessário o aprimoramento do arranjo no sentido de garantir estabilidade do sistema após OCP além de um maior número de ensaios para que se possa ter clareza de uma eventual tendência no comportamento dos arcos capacitivos. Outro fator que pode ser considerado é a utilização de amostras com espessuras mais finas que a utilizada neste trabalho de forma a se aumentar a relevância das reações superficiais no processo de permeação em detrimento da difusão. Esta abordagem, que visou manter as reações de superfície como etapa controladora do processo de permeação, foi utilizada por Amokrane et al., para produzir os resultados discutidos na sessão 3.6 deste trabalho (AMOKRANE et al. 2007).

7 CONCLUSÕES

As diferenças na composição química dos tubos TX65C e TX65LMn, em especial nos teores de Mn e de microligantes (Nb e Ti), associadas ao tratamento termomecânico, produziram diferenças microestruturais que alteraram além do comportamento mecânico, a permeabilidade e a difusividade aparente de hidrogênio nestes tubos.

O aumento do teor de precipitados de carbonitretos de Nb na matriz aumentou o número de *traps* de hidrogênio na microestrutura, uma vez que os precipitados atuam como *traps* irreversíveis. Este aumento do número de *traps* levou a redução da difusividade aparente do hidrogênio na comparação com aço com menor teor de microligantes e consequentemente de precipitados de carbonitretos na matriz.

A deformação plástica afetou a permeabilidade, a difusividade aparente, a concentração subsuperficial e o número de *traps* de hidrogênio, em função da formação de novas discordâncias e da formação de sítios ativos na superfície que favorecem a reação de redução e a entrada de hidrogênio atômico no reticulado (HUANG et al., 2002).

As diferenças microestruturais dos tubos produziram respostas diferentes à permeabilidade do hidrogênio após deformação plástica. Deformação de 1% promoveu aumento na permeabilidade de hidrogênio do tubo TX65LMn e redução no tubo TX65C. A deformação até 6% diminuiu a permeabilidade de hidrogênio nos dois tubos. A deformação plástica causa a formação de novas discordâncias que agem como *traps* reversíveis diminuindo a difusividade aparente do hidrogênio e consequentemente a quantidade de hidrogênio que atravessa a amostras (permeabilidade), como observado nas amostras deformadas até 6% dos dois tubos e na amostra deformada até 1% do tubo TX65C.

A quantidade de discordância produzidas pela deformação até 1% na amostra do tubo TX65LMn provavelmente não foi suficiente para superar o aumento da quantidade de hidrogênio que entra através da superfície da amostra causado pela formação de sítios ativos na superfície que favorecem a reação de redução de hidrogênio e formação de hidrogênio atômico. Assim o fluxo de hidrogênio

(permeabilidade) que atravessou a amostra do tubo TX65LMn deformada até 1% foi maior que na amostra não deformada (HUANG et al., 2002; KIM et al, 2014).

O tubo TX65LMn mostrou menor susceptibilidade a alteração da difusividade aparente e do número de *traps* em função da deformação plástica. Esse comportamento se deve provavelmente a sua maior ductilidade do tubo TX65LMn, o que permite a formação de um menor número de discordâncias (*traps* de hidrogênio) para um mesmo nível de deformação na comparação com o tubo TX65C. A maior ductilidade do tubo TX65LMn pode ser atribuída ao menor teor de perlita na matriz de ferrita. A redução do teor de Mn certamente contribuiu para que o tubo TX65LMn apresentasse microestrutura com menor fração de perlita na comparação com o tubo TX65C. O arranjo experimental desenvolvido para aplicar técnica de EIE durante ensaio de permeabilidade mostrou-se bem-sucedido, no sentido de que foi capaz de gerar arcos capacitivos com nitidez. Faz-se necessário aprimoramento do arranjo e maior número de ensaios para que se possa utilizar a técnica como ferramenta de análise das reações superficiais durante ensaio de permeabilidade de hidrogênio.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os ensaios de permeabilidade de hidrogênio podem ser complementados com ensaios de HIC e SSRT (Slow Strain Rate Test). Assim pode-se verificar como as diferenças quanto a permeabilidade e difusividade aparente de hidrogênio detectadas entre os dois tubos afeta a susceptibilidade às falhas associadas ao hidrogênio.

A avaliação do teor de precipitados de carbonitretos de microligantes (Nb e Ti) por microscopia eletrônica de transmissão pode confirmar a hipótese proposta neste trabalho de que o tubo TX65LMn apresenta maior teor de precipitados, o que justifica a menor difusividade aparente de hidrogênio na comparação com o tubo TX65C.

Outro ponto que pode ser explorado futuramente é a aplicação da técnica de EIE, através de metodologia desenvolvida neste trabalho, para avaliação das reações de superfície que afetam a entrada de hidrogênio na microestrutura. Esta metodologia, se aprimorada, pode representar uma ferramenta importante para se compreender possíveis influências de microestrutura e composição química dos aços nas reações de redução na superfície do metal que promovem a entrada de hidrogênio atômico no reticulado.

9 REFERÊNCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API specification 5L. Specification for Line Pipe, Washington, DC. Forty-Fifth edition, 2013

AMOKRANE, N.; GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA L. Effect of organic additives on hydrogen permeation into an iron membrane studied by frequency analysis techniques. *Electrochimica Acta*, v.53, p.1962-1971, 2007

ASTM Standard A370-14. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. ASTM INTERNATIONAL 2013.

ASTM Standard E112-13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM INTERNATIONAL 2013.

ASTM Standard E45. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. ASTM INTERNATIONAL 2011.

ASTM Standard G148-97. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, ASTM INTERNATIONAL 2003.

BAKER, T. N. Microalloyed steels, *Ironmaking & Steelmaking*, 2016. 43:4, 264-307

BEZERRA P.S.A, Jôia C.J.B.M., Assunção F.C.R., Proceedings of 18 Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, , ABRACO, Rio de Janeiro, nov.1995

CERVANTES-TOBON, A.; GODINEZ-SALCEDO, J.G.; GONZALEZ-VELAZQUEZ, J.L.; DIAZ-CRUZ, M. CORROSION RATES OF API 5L X52 AND X65 STEELS IN SYNTHETIC BRINES AND BRINES WITH H₂S AS A FUNCTION OF RATE IN A ROTATING CYLINDER ELECTRODE. *International Journal of Electrochemistry*. sci.9, p.2454-2469, 2014

DAYNES H. A. The Process of Diffusion through a Rubber Membrane. *Proc. R. Soc. Ser A*. 97, p 286-307, 1920.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. Proc. R. Soc. London, Ser. A, V. 270, p. 90–102, 1962.

DONG, C.F.; LIU, Z.Y.; LI, X.G.; CHENG, Y.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. International journal of hydrogen energy V. 34, p. 9879–9884, 2009.

DOYAMA, L. H., Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP, Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiro de Materiais, 2013.

EWING, S.P. Electrochemical Studies of the Hydrogen sulfide corrosion mechanism. Houston: NACE, p. 497-501, 1953

GALVAN-MARTINEZ, R.; GENESCA-LLONGUERAS, J. Effects of turbulent flow on the corrosion kinetics of x52 linepipe steel, in aqueous solutions containing H₂S. Houston: NACE, 2003

GALVAN-MARTINEZ, R.; SALAZAR, M.; OROZCO-CRUZ, R.; MORALES-CABRERA, M.A.; CONTRERAS, A. Corrosion study of pipeline steel weld immersed in sour solution. Journal of Petroleum Science Research, v.2, i.4, 2013

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J.H.D.; REIS, J. S. S. Aços microligados na fabricação de tubos soldados com grande diâmetro. Tubo e Cia, set, p. 52 a 63, 2009

HAQ, A. J., MUZAKA, K., DUNNE, D. P., CALKA, A., PERELOMA, E. V. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels International Journal of Hydrogen Energy, v.38 (5), p. 2544-2556, 2013

HEJAZI, D.; HAQ A.J.; YAZDIPOUR N.; DUNNE, D.P.; CALKA, A.; BARBARO, F. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of pipeline steel to hydrogen cracking. Materials Science and Engineering A; 551:40e9, 2012

HILLENBRAND, H. G., GRÄF, M. K.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, Orlando (EUA), 2001

HINCAPIE-LADINO, D. Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5LX65 [Dissertação Mestrado]. São Paulo:

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. ed. rev. 2012.

HINCAPIE-LADINO, D.; FALLEIROS, N. A. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v.12, n.1, 2015.

HUANG,Y.; NAKAJIMA, A.; NISHIKATA, A.;TSURU, T. Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in Iron. *ISIJ International* v.43 n.4 p. 548-554, 2002

HUANG, F., LI, X. G., LIU, J., QU, Y. M., JIA, J., DU, C. W. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. *Materials. Science.* v. 46, p. 715-722, 2010.

ICHIMURA,M.;SASAJIMA Y.;IMABAYASHI M.. Grain boundary effect on diffusion of hydrogen in pure aluminum. *Materials Transaction JIM*,V.32,P.1109-1114,1991

KANE, R. D.; CAYARD, M.S. Roles of H₂S in the behavior of engineering alloys: a review of literature and experience. Houston: *InterCorr - CL1 International*, Inc., 1998

KIM, S. J.; YUN, D. W.; JUNG, H. G.; KIM, K.Y. Determination of hydrogen diffusion parameters of ferritic steel eletrochemical permeation measurement under tensile loads. *Journal of Electrochemical Society* v.161 p.E173-E181, 2014

KIM, S.J.; KIM, K. Y.; A REVIEW OF CORROSION AND HYDROGEN DIFFUSION BEHAVIORS OF HIGH STRENGTH PIPE STEEL IN SUR ENVIRONMENT. *Journal of Welding and Joining.* v.32, nº5, 2014

KOH, S.U.; KIM, J.S.; YANG B.Y.; KIM, K.Y. Effect of line pipe steel microstructure on susceptibility to sulfide stress cracking. *Corrosion Science*;60:244e54, 2004

KURKELA, M.; FRANKEL, G. S.;LATANISION, R. M. Influence of plastic deformation on hydrogen transport in 2 ¼ Cr-IMo steel. *Scripta METALLURGICA*, v.16 p.455-459 1982

KUSHIDA, T.; HIGUCHI, Y.; NUMATA, M.; YAMAMOTO, A.; OHNISHI K.; TERTAGUCHI, A.; FUJINO, J. Advanced Technologies of High Strength Linepipe for Sour Service, *The Sumitomo Search* ,Nº 58, sep, p. 24-31, 1996

LACOMBE, P.; AUCOUTURIER, M.; CHEN, J Hydrogen Trapping and Hydrogen embrittlement. Some recent results on the direction observation of hydrogen trapping in metals and its consequence on embrittlement mechanisms. *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, 1984

LIOU, H. Y.; SHIEH, R. I.; WEI, F. I.; WANG, S. C. Roles of Microalloying elements in hydrogen induced cracking resistant property of HSLA steels. CORROSION, 1993.v.49(5) p.389-398

MOHTADI-BONAB, M.A.; ESKANDARI, M.; RAHMAN, K.M.M.; OUELLET,R.;SZPUNAR, J.A. An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy.v.41,i.7,p.4185-4197,2016

MORRISON, W. B. Microalloy steels – the beginning. Materials Science and Technology, 2013. 25:9, 1066-1073

MORRISON, W.B.; WOODHEAD J.H. Journal of Iron Steel Institute. 201,43,1963
NACE Standard TM0284-2011. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE INTERNATIONAL, 2011.

NACE Standard TM0177-2005. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. NACE INTERNATIONAL, 2005.

NAYAK, S.S; MISRA, R. D. K.; HARTMANN, J.; SICILIANO, F.; GRAY, J.M. Microstructure and properties of low manganese and niobium containing HIC pipeline steel. Materials Science and Engineering A. v.494,p.456-463, 2008

ORIANI, R. A. Hydrogen embrittlement of steels. Annual Review of Materials Research, Pensilvania (EUA), p.327-357, 1978

OSKUIE, A.A.; SHAHRABI T. , SHSHRIARI A.; SAEBNOORI E. Eletrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution. Corrosion Science v61. P.111-122, 2012

PARK, G. T.; KOH, S. U.; JUNG, H. G.; KIM, K. G. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. Corrosion Science V.50, p. 1865–1871, 2008.

PARVATHAVARTHINI, S.;SAROJA, S.; DAYAL, R.K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr 1%Mo ferritic steel Journal of Nuclear Materials. v. 264, i.1, p. 35, 1999.

PENGPENG, B.; ZHENG, S.; CHANGFENG, C. Electrochemical characteristics of the early corrosion stages of API X52 steel exposed to H₂S environments. *Materials Chemistry and Physics*, 149-150 p.295-301, 2015

PLAUT, R.L.; GORNI, A.A.; NAKASHIMA, J.T.; PEREIRA, M.M. & SILVEIRA, J.H.D. *Estudo das Propriedades Mecânicas do Aço API X70 Produzido Através de Laminação Controlada*. 45º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Ipojuca/Porto de Galinhas, Outubro 2008, 723-733.

POUND, B. G. Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys, *Acta metall mater*, Vol 38, Nº12, p.2373-2381,1990

PRESSOUYRE, G. M. Trap theory of hydrogen embrittlement. *Acta metallurgica* V. 28 p 895-911, 1980.

RIDLEY, N.; BROWN, D.; MALIK, H. Effect of some alloy additions on the kinetics of pearlite growth. *Londres: Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, The Iron and Steel Institute, p. 268-271, 1973

RUSSO, G., *Influência da Permeabilidade de Hidrogênio Sobre a Resistência à Fragilização de Aços para Tubos API 5L X65 e X80*, Trabalho de Formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014.

SERNA, S.; MARTINEZ, H.; LOPEZ, S.Y.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G., ALBARRAN, J.L. Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30:1333e8.

TOWNSEND, H.E. Hydrogen Sulfide Stress Corrosion Cracking of High Strength Steel Wire *Corrosion*, Vol. 28, No. 1, p. 39-45, 1972,

TURNBULL, D.; HOFFMAN, R. E. The effect of relative crystal and boundary orientations on grain boundary diffusion rates, *Acta*, v.2, i.3, p.419 -426, 1954

VERVYNCKT, S.; VERBEKEN, K.; LOPEZ, B.; JONAS, J. J. Modern HSLA steels and role of non-recrystallisation temperature, *Int. Mater. Rev.*, 2012. 57, 187–207.

ZHANG ZHI; LI CHANGJIN; ZHANG JIYIN; ZENG DEZHI; ZHANG LIEHUI; SHI TAIHE. Hydrogen Permeation Behaviors of X52 Pipeline Steel in NACE A Solution with Saturated H₂S/CO₂. 2012.
Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Aug.2012

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1st ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, v. 1., 2003

YAZDIPOUR N., HAQ, A.J.; MUZAKA, K., PERELOMA, E.V. 2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel. Computational Materials Science, 56:49e57, 2012

YIN, Z.F.; ZHAO, W.Z.; BAI, Z.Q.; FENG, Y.R.; ZHOU, W.J. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂. Electrochimica Acta, 53, p. 3690–3700, 2008

YUAN X. Precipitates and hydrogen permeation behavior in ultra-low carbon steel. Materials Science and Engineering A. p.452-453:116e20, 2007