DUBERNEY HINCAPIE LADINO

CORROSÃO, PERMEABILIDADE E DANOS PROVOCADOS POR
HIDROGÊNIO EM AÇOS MICROLIGADOS

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

São Paulo

2016

DUBERNEY HINCAPIE LADINO

CORROSÃO, PERMEABILIDADE E DANOS PROVOCADOS POR
HIDROGÊNIO EM AÇOS MICROLIGADOS

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Doutora Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo
2016

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

São Paulo, ____ de _____ de 2016

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Hincapie -Ladino, Duberney

CORROSÃO, PERMEABILIDADE E DANOS PROVOCADOS POR
HIDROGÊNIO EM AÇOS MICROLIGADOS / D. Ladino -- versão corr. -- São
Paulo, 2016.
144 p.

Tese (Doutorado) - 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.

Dedico este trabalho a meus pais, Cecilia e Arbey, e ao meu irmão Eduard que sempre me apoiaram.

Aos demais membros de minha família, especialmente meus tios Angelica, Ariel, Alirio, Berenice, Chela, Norley, Edilma, Argemiro, Dario, Dorance, a meus primos Fernando, Diego, Danilo, Julia, Janeth, Jenny, Fany, Soelia, Erminson, Efrain, Chistian, Ines, Carlos, Ruben, Robinson, Henrique, Federman, Marina, Hector, Mauricio, Adriana, Carlos A., dedicado também a Osvaldo, Jairo, Luz, Elisa, Gustavo M.

Aos meus queridos amigos de Pereira, Jhony A. Gaviria, Beto Arbelaez, Damaris, Sergio Tabares, Leidy J. Tabares, Diana M. Quintero, Diana Jaramillo.

A meus colegas e amigos, com os que vivi Momentos inesquecíveis, Wilmar, Carlos Mario, Maryori, Yoradis, Mariana Sierra, Livio, Anderson, Luis Armando, Bryane, Luis, Dany, Marcelo, Mario, Carolina Passanate, Juan, Lina, Adriana, Cristian, Rafael, Janeth, Reginaldo, Viviam, Camila, Marco, Alexandra, Mariana, Leonardo Pereira, Brunno Spinelli, Juliana, Juliana G., Sebastian, Adriano, Antonio C.

A os colegas e amigos, que de alguma forma participei de seus trabalhos de formatura, Bruno Nagle, André Granja, Samar, Guilherme, Bruno Kuriki, Giuliano, Ligia, Denny.

Aos professores Drs. Neusa Alonso-Falleiros, Rodrigo Magnabosco, Helio Goldenstein, Hercilio Gomes de Melo, Idalina Vieira Aoki, Stephan Wolynech, André P. Tschiptschin, por suas magníficas aulas e aportes.

Aos meus amigos do Lado B Estudio, Tatíe Batista, Rafael, André Bdois, Kinho, Maristela, André; foi uma experiência muito enriquecedora, esta história não seria a mesma sem vocês.

Dedicado às pessoas queridas que já partiram, Salomon Hincapie, Aurora Grisales, Sofia Hincapie, Libaniel Ladino.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora *Profa. Dra. Neusa Alonso Falleiros* que com sua dedicação foi fundamental para a realização deste trabalho.

A meu colega e amigo Dr. José Wilmar Calderón Hernández, pelas discussões e trabalho em equipe.

Aos técnicos Antonio Livio Nunes da Silva, José Verissimo Silva Dos Santos, por toda sua colaboração e boa disposição.

Aos professores Rodrigo Magnabosco, Helio Goldenstein, Hercilio Gomes de Melo, que com suas acertadas recomendações e questões permitiram melhorar este trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à CBMM pelo auxílio à pesquisa, e a Tenaris-Confab pela doação de uma das amostras, que viabilizaram este projeto.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é analisar e comparar o comportamento quanto à resistência à corrosão, permeabilidade de hidrogênio e sua relação com a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio de aços ARBL, em ambientes contendo H_2S , enfatizando a influência da microestrutura.

Foram realizados tratamentos térmicos de normalização e têmpera (em água) de dois tipos de tubos API 5L X65 para aplicação *sour service*, obtendo-se três condições com diferentes microestruturas para cada tubo. Assim, as duas amostras tais como recebidas apresentavam microestruturas de: ferrita/perlita e, o outro, ferrita/ferrita acicular; após tratamento de normalização os dois tipos de amostras apresentaram microestrutura de ferrita/perlita; e, por último, os aços que passaram por têmpera constituíram-se de martensita.

O eletrólito empregado foi a solução A (ácido acético contendo cloreto de sódio) da norma NACE TM0284-2011, saturado com H_2S . Os materiais foram submetidos a: ensaios de polarização linear para determinação da Resistência de Polarização (R_p), ensaios de permeabilidade de hidrogênio – baseado na ASTM G148-2003 - e ensaios de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) segundo a norma NACE TM0284-2011; exames em microscópio óptico e eletrônico de varredura para caracterização microestrutural, da morfologia da corrosão e do trincamento.

Após os ensaios de polarização linear, foi observada uma diferença pequena dos valores de R_p entre as diferentes amostras estudadas, entre $120 \Omega.cm^2$ e $210 \Omega.cm^2$; dentro desta faixa, as microestruturas de martensita (aços temperados) apresentaram a menor resistência à corrosão. Foi realizado o tratamento dos dados obtidos por polarização linear com a metodologia desenvolvida por Mansfeld (1973) para cálculo da taxa de corrosão, observando mudanças nos declives de Tafel evidenciando a formação de produtos de corrosão. Apesar da formação destes produtos a taxa de corrosão não foi afetada, já que estes produtos são dissolvidos na solução A, oferecendo uma baixa proteção contra à corrosão.

Nos ensaios de permeabilidade de hidrogênio foi utilizada uma célula modificada tipo Devanathan-Stachurski, com a solução A, com injeção de H_2S no lado de geração de hidrogênio e 0,2M NaOH no lado de detecção. Foi realizado o tratamento dos dados com o método t_{lag} , calculando a difusividade aparente, concentração de hidrogênio no metal e quantidade de sítios de ancoramento de hidrogênio. Também foi utilizado um método de ajuste da curva experimental com a equação obtida a partir da segunda lei de Fick para calcular a difusividade aparente. Foram comparados os valores obtidos com os dois métodos, obtendo-se resultados similares de difusividade aparente. As amostras temperadas foram as que apresentaram menor difusividade aparente, maior concentração de hidrogênio e maior número de sítios de ancoramento.

Após o ensaio de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio os exames em microscópio óptico mostraram que as amostras de tubos API 5L X65 como recebidas e normalizadas não apresentaram trincamento, já as amostras que passaram por tratamento de têmpera apresentaram trincas.

A realização dos ensaios e tratamento dos dados permitiram observar a relação entre a quantidade de interface e a taxa de corrosão: assim a microestrutura martensítica apresenta a maior taxa de corrosão devido a maior quantidade de interfaces. A difusividade de hidrogênio também é afetada por esta mesma microestrutura, por ter maior quantidade de interface e maior número de discordâncias, apresentando menor difusividade aparente, maior concentração de hidrogênio e maior quantidade de sítios de ancoramento, tem-se que a microestrutura de martensita apresenta maior susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio. A nucleação e propagação das trincas nesta microestrutura depende de vários mecanismos que atuam simultaneamente: (i) nucleação das microtrincas, (ii) formação de H_2 nas microcavidades com aumento da pressão local e (iii) migração de átomos de hidrogênio até a ponta da trinca diminuindo a força coesiva do reticulado facilitando a propagação.

No entanto, esta relação entre microestrutura e HIC não pode ser generalizada, pois a susceptibilidade ao trincamento depende tanto da quantidade de sítios de ancoramento, como de sua energia de ligação, localização microestrutural e

tamanho destes sítios. Outro fator importante é a presença de regiões de pouca ductilidade onde as trincas nucleadas tenham maior facilidade para sua propagação.

Este trabalho contribuiu para o melhor entendimento dos mecanismos que levam à fragilização e danos provocados pelo hidrogênio, mostrando a relação entre microestrutura, corrosão, difusão e trincamento. Permitiu ampliar o conhecimento sobre os testes utilizados para avaliar o desempenho de aços microligados para aplicações em ambientes severos.

Palavras-chave: Aços ARBL, Microestrutura, Ácido Sulfídrico (H_2S), Resistência à Corrosão, Permeabilidade de Hidrogênio, Difusividade Aparente, Sítios de Ancoramento de Hidrogênio, Trinca Induzida por Hidrogênio.

ABSTRACT

Pipelines produced from High Strength Low Alloy steels (HSLA) are a safe and cheap way to transport large quantities of petroleum and gas. HSLA steels offers mechanical and economic advantages. When HSLA steels are exposed to environments containing hydrogen sulphide (H_2S), the steel can corrode and generate atomic hydrogen in the surface which can diffuse and trapped, leading loss of mechanical properties and subsequent failures. The infrastructure to transport oil and gas represent a high cost investment, in addition, they must be free from degradation processes that can causes severe health and environmental impacts. For this reason, the development of materials with high performance in aggressive environments is required.

The aim of this study is to analyze and compare the corrosion behavior, hydrogen permeability and its relation with the susceptibility to Hydrogen Induced Cracking (HIC) of HSLA steels in environments containing H_2S , with emphasis on the influence of microstructure.

Normalizing and quenching heat treatments were applied in two different API 5L X65 pipelines for sour service. Three conditions were obtained (as received, normalized and quenched). The as received has a microstructure of ferrite / pearlite and ferrite / acicular ferrite, respectively; the microstructure of normalized specimens consist of ferrite / pearlite and finally quenched steels presented a microstructure of martensite.

Solution A (acetic acid containing sodium chloride), according to NACE TM0284-2011 standard and saturated with H_2S was used. The materials were tested by linear polarization technique, hydrogen permeability and Hydrogen Induced Cracking test (HIC). HIC tests were performed according to NACE TM0284-2011 standard. Optical microscope and scanning electron microscope were used for microstructural, corrosion and cracking characterization.

R_p values show a slight difference between the different samples studied ($120 \Omega.cm^2$ e $210 \Omega.cm^2$); the martensite microstructure (quenched) showed the lower corrosion resistance. Mansfeld (1973) method was used to calculate the corrosion rates from polarization curves. The Tafel slopes are different

between samples making evident the formation of corrosion products. Despite the growth of those corrosion products, the corrosion rate was not affected, since these products are dissolved in the solution A, providing a low corrosion protection.

A modified Devanathan-Stachurski cell was used for the hydrogen permeability tests. It was used the solution A, with injection of H_2S in the charging cell, and 0.1M NaOH solution on the oxidation cell. The hydrogen effective diffusivity, sub-surface concentration of atomic hydrogen at the charging side and number of hydrogen-trap sites were calculate by t_{lag} method. Moreover, the experimental data were fitted using an equation derived from Fick's second law, in order to determinate the diffusion coefficient. The diffusion coefficient obtained from both methods were compare showing similar results. The quenching samples showed the lower diffusion coefficient, higher hydrogen concentration and number of trap sites. The steels in the as received and normalized conditins did not show cracks in Hydrogen Induced Cracking test; in the other hand, quenched samples presents cracks.

The results shoed the relationship between the amount of interface and the corrosion rate. Being the martensitic microstructure the one with the higher corrosion rate. The diffusion coefficient in the martensitic microstructure, is a result of the high amount of interfaces and high dislocation density, leading to a lower diffusion coefficient, higher hydrogen concentration and number of trap sites. In the Hydrogen induced Cracking test the martensitic microstructure has shown the lower resistance to crack.

The nucleation and propagation of the cracks in martensite depend of mechanisms that may act simultaneously: (i) nucleation of micro-cracks in preferential sites, (ii) formation of H_2 in micro-cavities, with increase the local pressure, and (iii) hydrogen migration to the tip of the crack, decreasing the cohesive force in the lattice.

However, the relationship between microstructure and Hydrogen Induced Cracking can not be generalized, since the susceptibility to cracking depends of several factors, like number of trap sites, binding trap energy, microstructural

distribution and trap sizes. In addition, the presence of regions of low ductility can result in easy cracks nucleation and propagation.

This thesis contributed to the understanding of the mechanisms that lead to hydrogen embrittlement and hydrogen damage, showing the relationship between microstructure, corrosion rate, diffusion and cracking, increasing the scientific knowledge about the standard tests actually used to evaluate the performance of microalloyed steels in sour environments.

Keywords: HSLA Steel, Microstructure, Hydrogen sulfide (H_2S), Corrosion resistance, Hydrogen permeability, Effective diffusion, Hydrogen traps, Hydrogen induced cracking.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	JUSTIFICATIVA	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL)	4
3.2	ESPECIFICAÇÕES DA AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API - PARA TUBULAÇÕES PARA AMBIENTES SOUR GAS	5
3.3	METALURGIA DOS AÇOS MICROLIGADOS	8
3.3.1	Conceito de microliga	10
3.3.2	Processo de laminação controlada	16
3.4	DANOS DEVIDO AO HIDROGÊNIO EM TUBULAÇÕES PARA TRANSPORTE DE PETRÓLEO E GÁS	19
3.5	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS MICROLIGADOS EM MEIOS CONTENDO H ₂ S	21
3.6	PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM AÇOS	26
3.6.1	Estudos para determinação do fluxo de hidrogênio no aço	28
3.6.2	Integração e análise da Segunda Lei de Fick	29
3.6.3	Coeficiente de difusão e quantidade de sítios de ancoramento de hidrogênio	35
3.6.4	Coeficiente de difusão do hidrogênio em aços	40
3.7	FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO (HYDROGEN INDUCED CRACKING - HIC)	44
4	OBJETIVOS	51
5	MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1	MATERIAIS	51

5.2	MÉTODOS	52
5.2.1	Tratamentos térmicos	53
5.2.2	Ensaio de polarização linear	54
5.2.3	Ensaio de permeabilidade de hidrogênio	60
5.2.4	Ensaio de trincamento induzido por hidrogênio	64
5.2.5	Caracterização microestrutural	69
6	RESULTADOS	70
6.1	ANÁLISE DAS INCLUSÕES	70
6.1.1	Tubo API 5L X65A	70
6.1.2	Tubo API 5L X65D	73
6.2	EXAMES MICROESTRUTURAIS	74
6.2.1	Tubo API 5L X65A tal como recebido (X65A)	75
6.2.2	Tubo API 5L X65D tal como recebido (X65D)	77
6.2.3	Amostras do Tubo API 5L X65A Normalizadas (AN)	79
6.2.4	Amostras do Tubo API 5L X65D Normalizado (DN)	80
6.2.5	Amostras do Tubo API 5L X65A Temperado (AT)	82
6.2.6	Amostras do Tubo API 5L X65D Temperado (DT)	83
6.2.7	Medidas de microdureza	85
6.3	POLARIZAÇÃO LINEAR	88
6.3.2	Morfologia da corrosão	98
6.4	PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	100
6.4.1	Tratamentos dos dados	101
6.5	TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO – HIC	113
7	DISCUSSÃO	119
8	CONCLUSÕES	129
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Desenvolvimento de aços microligados (Adamczyk, 2009). Modificado.	5
Figura 2 Fratura induzida por hidrogênio em função do limite de escoamento e do teor de Mn. Os aços com teores menores que 0,6%Mn contêm em sua composição química teores de Nb entre 0,03 a 0,09%. (GRAY, 2012). Modificado.	13
Figura 3 (a) Precipitação de carbonitretos num aço microligado (b) fração molar de Nb, V e Ti em M(C,N) (LAGNEBORG et al., 1999). Modificado.	14
Figura 4 Efeito do Nb no processo de laminação controlada (refino de grão e precipitação) (NISHIOKA; ICHIKAWA, 2012). Modificado.	15
Figura 5 Representação esquemática dos processos de laminação para a produção de aços microligados destinados à fabricação de tubulações. Ra: resfriamento acelerado; Ar: resfriamento ao ar; Ar3: temperatura de transformação austenita em ferrita e Tnr: Temperatura de não recristalização (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2006). Modificado.	17
Figura 6 Efeito da utilização de uma (a) e duas (b) etapas no processo de resfriamento acelerado (0,04C-1,3Mn-0,04Nb) (HILLENBRAND; GRÄF; KALWA, 2001). Modificado.	18
Figura 7 Taxa de corrosão (CR) de um aço 1020 a 90°C na presença de H ₂ S (TANG et al., 2010). Modificado.	22
Figura 8 Produtos de corrosão (Fe _{1+x} S) na superfície de um aço grau X70, após 24 horas de imersão numa solução 3,5% NaCl, saturada com H ₂ S (ARZOLA et al., 2006).	23
Figura 9 Taxa de corrosão para diferentes concentrações de H ₂ S e temperaturas de 20 e 60°C (ARZOLA; GENESCA, 2005). Modificado.	24
Figura 10 Superfície de tubo API 5L X65 após ensaio de resistência de polarização. a) Solução A, pH 3,3 b) Solução B, pH 5. Imagem gerada através do sinal de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (HINCAPIE-LADINO, 2012).	25
Figura 11 Superfície de um tubo API 5L X80 exposto à solução 0,5% CH ₃ COOH, saturada com H ₂ S. a) Corrosão generalizada e localizada. b)	

Detalhe da corrosão localizada ocorrida ao redor de inclusão (MIGLIACCIO; ALONSO-FALLEIROS, 2009).....	26
Figura 12 Arranjo experimental da célula de Devanathan-Stachurski. ET: Eletrodo de trabalho, ER: Eletrodo de referência; CE: Contra-eletrodo. (ASTM G148-97). Modificado.....	28
Figura 13 Condições de contorno para a integração da segunda lei de Fick para uma membrana de espessura L , no tempo $t = 0$	30
Figura 14 Perfis de concentração para tempos crescentes; cada curva corresponde a um valor do adimensional $Dt.L^{-2}$, que é proporcional ao aumento do tempo.	30
Figura 15 Determinação do t_{lag} através da extrapolação do trecho linear da equação 9. A equação 9 corresponde a linha cheia completa; enquanto que a equação 10 corresponde ao trecho linear. (KRANK, 1975). Modificado.....	32
Figura 16 Método de obtenção do t_{lag} , t_b : <i>breakthrough time</i> e t_r : <i>relaxation time</i> , a partir de curva de permeação experimental. (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962). Modificado.....	33
Figura 17 Resposta de um sistema de primeira ordem da função degrau unitário (OGATA, 1998). Modificado.	34
Figura 18 Difusividade aparente do hidrogênio em aços com estrutura ferrítica. D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) e T (K), as letras indicam diferentes aços (ORIANI, 1967).....	35
Figura 19 Níveis de energia ao redor dos sítios de ancoramento de hidrogênio, modelo de: a) ORIANI, 1970, b) LEE; LEE, 1984, c) YANG et al., 1988. G_L : energia livre no reticulado; G_T : energia livre no <i>trap</i> ; ΔG : diferença entre G_T e G_L ; E_d : energia de ativação para difusão; E_a : energia de ativação para movimentar o H do <i>trap</i> até o reticulado; E_s : energia de ativação nas vizinhanças do <i>trap</i> (notar que E_s pode ser maior, menor ou igual à E_d). Modificado.....	37
Figura 20 Curva de permeabilidade normalizada e seu ajuste (RAMUNNIA; COELHO; MIRANDA, 2006). Modificado.	39
Figura 21 Morfologias da falha por HIC. Os retângulos brancos representam regiões de acúmulo de hidrogênio, com nucleação das trincas; as linhas finas representam a propagação das trincas. a) Bolhas na superfície da tubulação. b) Uma bolha apresentando SSC. c) Fratura ao longo da região	

central da tubulação. d) Fratura ao longo da região central com a fratura emergindo até a superfície. e) Fratura próxima da superfície da tubulação. f) Fratura emergindo até a superfície a qual tem morfologia de corrosão localizada (PALMER; KING, 2004). Modificado.	45
Figura 22 (a) Superfície de um tubo API 5L X65 apresentando bolhas provocadas por hidrogênio. (b) Seção transversal de uma das bolhas apresentadas em (a) (HINCAPIE-LADINO; ALONSO-FALLEIROS, 2015).	46
Figura 23 Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65, teste NACE TM0284 Solução A, aumento: 100X, polimento: 1µm, sem ataque metalográfico, microscopia óptica (HINCAPIE-LADINO, 2012).	46
Figura 24 Mecanismo da fratura induzida por hidrogênio em ambiente contendo H ₂ S (HINCAPIE-LADINO; ALONSO-FALLEIROS, 2015).	47
Figura 25 Propagação da trinca induzida por hidrogênio sobre uma banda de segregação de um tubo API 5L X65. Imagem gerada através do sinal de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (HINCAPIE-LADINO, 2012).....	50
Figura 26 Esquema de uma curva de polarização linear para a obtenção da resistência de polarização (Rp).....	56
Figura 27 Superfície a ser examinada nos ensaios de polarização linear: seção transversal do tubo.....	58
Figura 28 Corpo de prova antes do ensaio.	58
Figura 29 (a) Célula eletrolítica utilizada nos ensaios de polarização linear. (b) Recipiente onde é feita a primeira desaeração.	59
Figura 30 Arranjo experimental utilizado no levantamento das curvas de polarização linear (determinação de Rp).....	60
Figura 31 Arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição de níquel. (a) Amostras, superfícies lixada até #1200 e, oposta, com filme plástico adesivo; (b) célula ligada ao potenciostato.	61
Figura 32 Esquema das ligações da célula de permeabilidade de hidrogênio. ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência, CE: contra-eletrodo. Todo o arranjo experimental se encontra dentro da capela de gases disponível no LabH ₂ S do PMT-USP.	62

Figura 33 Esquema da célula de Devanathan-Stachurski modificada para uso de H ₂ S. ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência; CE contra-eletrodo.	63
Figura 34 (a) Primeira desaeração das soluções antes do ensaio de permeabilidade. b) Arranjo experimental do ensaio de permeabilidade de hidrogênio.	63
Figura 35 Imagem esquemática dos corpos de prova para o ensaio de trincamento induzido por hidrogênio.	65
Figura 36 Disposição dos corpos de prova dentro da célula, de acordo com a norma NACE TM0284-2011. Modificado.....	66
Figura 37 Esquema do sistema de injeção de H ₂ S construído no interior da capela de gases especiais disponível no LabH ₂ S do PMT-USP.	67
Figura 38 Detalhe da célula durante o período de imersão dos corpos de prova no eletrólito contendo H ₂ S.....	68
Figura 39 (a) Amostras cortadas do corpo de prova ensaiado. (b) Amostras embutidas para exames de MO e MEV.....	69
Figura 40 Distribuição das inclusões no tubo API 5L X65A. Seção longitudinal do tubo. Polimento 1 µm, sem ataque. Classificação das inclusões: nível D1. Aumento: 100X. MO.	70
Figura 41 Imagem de elétrons secundários de uma inclusão do tubo API 5L X65A, seção longitudinal. (a) Morfologia da inclusão. Aumento 5000X, MEV. (b) Análise química por EDS da inclusão: Mg, Ti, Ca, Mn e S.	71
Figura 42 Imagem de elétrons secundários de precipitado encontrado no tubo API 5L X65A, seção longitudinal. (a) Morfologia do precipitado. Aumento 10000X. (b) Análise química por EDS: Ti, Nb.	72
Figura 43 Distribuição das inclusões no tubo API 5L X65D, seção longitudinal. Classificação das inclusões: nível D1. Polimento: 1 µm, sem ataque. Aumento: 100X. MO.....	73
Figura 44 Imagem de elétrons secundários de inclusão encontrada no tubo API 5L X65D. (a) Aspecto da inclusão. Aumento 5000X. (b) Análise química por EDS da inclusão: Al, Ca, Ti, Mn e S.....	74
Figura 45 Microestrutura típica do tubo API 5L X65A na região próxima da borda externa: microestrutura de ferrita e perlita. A borda interna apresenta	

igual microestrutura. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	75
Figura 46 Micrografia evidenciando a presença de perlita degenerada e partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.....	76
Figura 47 Microestrutura do tubo API 5L X65A na região central: microestrutura de ferrita e perlita, sem presença de bandeamento. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	76
Figura 48 Microestrutura do tubo API 5L X65A, na região central, evidenciando a presença de perlita lamelar e partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.....	77
Figura 49 Microestrutura do tubo API 5L X65D. Microestrutura de ferrita e ferrita acicular. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	78
Figura 50 Micrografia evidenciando a presença de microconstituente M/A (indicados pelas setas). Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.....	78
Figura 51 Microestrutura representativa das amostras AN. Microestrutura de ferrita e perlita (indicada pelas setas). Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	79
Figura 52 Micrografia evidenciando perlita e partículas de cementita nos contornos de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.....	80
Figura 53 Microestrutura representativa das amostras DN. Microestrutura de ferrita e perlita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	81
Figura 54 Detalhe da micrografia anterior, evidenciando perlita lamelar. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.....	81
Figura 55 Microestrutura representativa das amostras AT. Observa-se estrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	82

Figura 56 Detalhe da micrografia anterior, evidenciando a estrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.	83
Figura 57 Microestrutura representativa das amostras DT. Microestrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.	84
Figura 58 Detalhe da micrografia anterior, evidenciando a estrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.	84
Figura 59 Medidas de microdureza ao longo da espessura das amostras (dos tubos).	86
Figura 60 Indentação de dureza realizada nos tubos em sua condição tal como recebida. (a) X65A; (b) X65D. Polidas até 1 μ m, nital 2%. MO.	87
Figura 61 Indentação de dureza realizada nos tubos após tratamento de normalização. (a) AN; (b) DN. Polidas até 1 μ m, nital 2%. MO.	87
Figura 62 Indentação de dureza realizada nos tubos após tratamento de têmpera. (a) AT; (b) DT. Polidas até 1 μ m, nital 2%. MO.	87
Figura 63 Exemplo de curva de polarização linear para a amostra X65A. Rp: 214,3 Ω .cm ² e Ecorr: -626,4 mV,Ag/AgCl.	88
Figura 64 Valores obtidos para a resistência de polarização e respectivos desvios padrão. Valores médios de 3 ensaios para cada condição, com 7 levantamentos de polarização linear, distribuídos num intervalo de 1 hora de imersão. Portanto, média e desvio padrão calculados com 21 pontos para cada condição.	89
Figura 65 Valores de saída após o ajuste da curva $2,303.R_p.\Delta i$ em função de $\Delta E = E - E_{corr}$. Amostra X65A, num tempo de 10 min após saturação com H ₂ S. Programa Originpro 8®. A curva teórica e a experimental são praticamente coincidentes.	91
Figura 66 Curvas de polarização construídas a partir de valores experimentais e resultados obtidos por iteração. (a) Curvas a partir de i_o até o cruzamento anódico-catódico. (b) Detalhe do cruzamento anódico-catódico mostrando as diferentes i_{corr} . Amostra X65A, dados da Tabela 13.	96
Figura 67 Valores obtidos para a perda de espessura em mm.ano ⁻¹ e respectivos desvios padrão.	97

Figura 68 Corpo de prova após ensaio de polarização linear, apresentado a camada escura de produtos de corrosão. Detalhes das regiões I e II estão apresentados nas Figura 69 a Figura 72.....	98
Figura 69 Morfologia da corrosão das amostras tal como recebidas na região I. Corrosão uniforme e corrosão localizada. (a) X65A; (b) X65D. Aumento: 100X. MO.....	99
Figura 70 Morfologia da corrosão das amostras normalizadas na região I. Corrosão uniforme e corrosão localizada. (a) AN; (b) DN. Aumento: 100X. MO.	99
Figura 71 Morfologia da corrosão das amostras temperadas e revenidas na região I. Corrosão uniforme e corrosão localizada. (a) AT; (b) DT. Aumento: 100X. MO.....	99
Figura 72 Morfologia da corrosão da amostra X65A na região II. Corrosão uniforme e corrosão localizada sem as manchas produzidas pelos produtos de corrosão; todas as amostras apresentaram este mesmo aspecto na região II. Aumento: 100X. MO.	100
Figura 73 Curva de permeabilidade, amostra AT.....	101
Figura 74 Difusividade aparente do hidrogênio atômico calculada para cada condição, através do método t_{lag}	105
Figura 75 Concentração máxima de hidrogênio atômico para cada condição de tratamento térmico e material.....	106
Figura 76 Número de sítios de ancoramento (<i>traps</i>) por unidade de volume.	106
Figura 77 Curvas normalizadas do transiente de permeação.	110
Figura 78 Curva de permeabilidade normalizada e seu ajuste para um dos ensaios da condição AT.....	111
Figura 79 Seção transversal de uma bolha num corpo de prova AT. MO. Sem ataque. Polimento 1 μ m.	113
Figura 80 Trinca no aço AT. Vale mencionar que a trinca não foi iniciada na superfície externa do corpo de prova, pois suas duas pontas de crescimento encontram-se no interior do material metálico. MO. Sem ataque. Polimento 1 μ m.	114
Figura 81 Trinca encontrada num corpo de prova DT, trinca perto da borda superior. MO. Sem ataque. Polimento 1 μ m.	114

Figura 82 Esquema mostrando a disposição do trincamento dos corpos de prova temperados após ensaio de HIC.....	115
Figura 83 Trincamento num corpo de prova AT, seguindo os contornos da antiga austenita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.....	117
Figura 84 Trinca numa amostra AT. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 6000X. MEV.....	117
Figura 85 Trincamento num corpo de prova DT. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 2000X. MEV.....	118
Figura 86 Trincamento de um corpo de prova DT. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 6000X. MEV.....	118
Figura 87 Imagem de elétrons secundários do material DT apresentando trincamento. Ataque nital 2%, 12000X, e esquema do mecanismo de propagação da trinca através da migração de átomos de hidrogênio inicialmente ancorados nas discordâncias ($\perp$) até a ponta da trinca.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Designações para tubulações PSL 2 (API 5L, 2008). Modificado.	6
Tabela 2 Composição química requerida para tubos PSL 2 para aplicação <i>sour gas</i> (API 5L, 2008). Modificado.	7
Tabela 3 Critérios de aceitação de tubulações para ambientes <i>sour gas</i> (API 5L, 2008).	8
Tabela 4 Efeito dos mecanismos de aumento da resistência num aço microligado (PALMER; KING, 2004). Modificado.	9
Tabela 5 Exigências para as tubulações para petróleo e gás (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Modificado.	11
Tabela 6 Energia de ativação (E_a) para vários sítios de ancoramento de hidrogênio em ferro α	38
Tabela 7 Valores de difusividade aparente D_{eff} . F/P: ferrita/perlita, F/FA: ferrita/ferrita acicular, B: bainita, M/A: microconstituente martensita/austenita.	41
Tabela 8 Características das amostras dos tubos API 5L X65.	52
Tabela 9 Composição química das amostras dos tubos API 5L X65.	52
Tabela 10 Composição química da solução A, norma NACE TM0284-2011 ...	57
Tabela 11 Dados obtidos de 2,303.Rp. Δi e E - Ecorr, Ecorr: -0,6264 V, Ag/AgCl e Rp: 214,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, no tempo de 10 min após saturação com H ₂ S da amostra X65A.	90
Tabela 12 Dados de ba e bc obtidos por ajuste das curvas com seu desvio padrão e taxa de corrosão i_{corr} e espessura por ano ($\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$) calculada segundo norma ASTM G102-89. Amostra X65A.	92
Tabela 13 Valores de ba e bc e desvio padrão, taxa de corrosão (i_{corr}) e perda de espessura por ano ($\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$), apresentando a ocorrência em porcentagem, sendo que são disponíveis 21 valores para cada condição, que correspondem a 100% da amostragem.	93
Tabela 14 Valores de ba, bc, i_{corr} e perda de espessura por ano ($\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$) sem a presença de produtos de corrosão, para todas as condições estudadas.	97

Tabela 15 Valores de difusividade aparente (D_{eff}), concentração máxima de hidrogênio (C_0) e número de <i>traps</i> (N_t), calculados a partir do método do t_{lag} . Os índices 1, 2 e 3, subscritos, indicam o número do ensaio.	104
Tabela 16 Número de <i>traps</i> , N_t , calculado por dois modelos teóricos apresentados por Oriani (1970).	108
Tabela 17 Difusividade aparente (D_{eff}) calculada a partir do ajuste das curvas do transiente de permeação. Os índices 1, 2 e 3, subscritos, indicam o número do ensaio. Programa OriginPro 8.	112
Tabela 18 Características, ações e efeitos para a obtenção de material de aplicação sour service.	127
Tabela 19 Avaliação de propriedades, testes, variáveis e sua eficiência na identificação da resistência ao HIC.	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
B	Bainita
ba	Declive de Tafel anódico
bc	Declive de Tafel catódico
Ceq	Carbono Equivalente
CE	Contra-eletrodo
CLR	Crack Length Ratio
Co	Concentração de hidrogênio no metal
CR	Taxa de corrosão (Corrosion Rate)
CSA	Canadian Standard Association
CSR	Crack Sensivity Ratio
CTR	Crack Thickness Ratio
D_{eff}	Difusividade aparente
DIN	Deutsches Institut für Normung
E	Potencial
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_d	Energia de ativação no reticulado
E_s	Energia de ativação próxima a um sitio de ancoramento
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
F/FA	Ferrita/ Ferrita Acicular
F/P	Ferrita/Perlita
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
G_L	Energia livre de Gibbs associada ao reticulado
G_T	Energia livre de Gibbs associada ao sítio de ancoramento
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio

HIC	Hydrogen Induced Cracking (trincamento induzido por hidrogênio)
HSLA	High Strength Low Alloy (Alta Resistencia Baixa Liga)
HTP	High Temperature Processing
$ i $	Densidade de corrente
I_{∞}	Corrente de permeação no tempo infinito
I_{corr}	Corrente de corrosão
J_{∞}	Fluxo de permeação no tempo infinito
M/A	Microconstituente agregado de martensita e austenita
M	Martensita
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Óptico
MPa	Megapascal
NACE	National Association of Corrosion Engineers
Nt	Número de sítios de ancoramento de hidrogênio (<i>Traps</i>)
Pcm	Parameter of crack measurement
PSL	Product Specification Level
Rp	Resistência de Polarização
SSC	Sulfide Stress Cracking
t_b	Breakthrough time
TDA	Thermal Desorption Analysis
TMCP	Thermomechanical Controlled Process
t_{lag}	Tempo correspondente a 63% do fluxo J_{∞}

1 INTRODUÇÃO

A demanda da sociedade atual por energia tem requerido a busca com maior rapidez de novas jazidas de petróleo e gás, levando à extração destes recursos em regiões de difícil acesso, como águas profundas e regiões árticas, aumentando os requisitos dos materiais utilizados na extração e transporte dos hidrocarbonetos. A avaliação do impacto ambiental, social e econômico na construção dos dutos para petróleo e gás e seus derivados tem grande importância para a economia mundial. O transporte de petróleo e gás por tubulações de aços de alta resistência é uma maneira econômica e segura para o transporte de petróleo e gás comparativamente com transporte ferroviário e por rodovias. Por outro lado, a infraestrutura de tubulações representa um alto capital de investimento que deve estar livre de riscos de degradação que possam causar danos ambientais e possíveis ameaças à vida. O desenvolvimento, monitoramento e manutenção das tubulações para transporte de petróleo e gás têm-se convertido em itens muito importantes de pesquisas que buscam diminuir riscos e custos destes elementos.

Por razões econômicas têm sido utilizados aços microligados, também denominados de aços alta resistência baixa liga (ARBL), para o transporte de petróleo e gás. Atualmente na procura de transportar combustíveis com maior eficiência e segurança, são utilizados aços até grau X80. Estes aços devem possuir várias características tanto de resistência mecânica, ductilidade e resistência a ambientes agressivos (corrosivos). Para serem obtidos aços com essas propriedades é necessário controlar vários fatores na fabricação dos aços e das tubulações, como controle da composição química, evitar segregação, controle cuidadoso dos parâmetros de laminação e de resfriamento, técnicas adequadas de conformação e soldagem. Para alcançar as propriedades mecânicas desejadas são utilizados em conjunto mecanismos de endurecimento por solução sólida, precipitação e refino de grão. O refino de grão é uma das principais ferramentas para o aumento da resistência mecânica e da ductilidade. As microestruturas nos aços modernos de graus até X80 são ferrita/perlita e ferrita/ferrita acicular. Tais microestruturas refinadas só foram

conseguidas mediante os avanços nas tecnologias de laminação e com a adição de elementos de liga, onde o nióbio tem um papel fundamental no refino dos grãos de ferrita devido ao atraso da recristalização da austenita durante as primeiras fases da laminação.

Um dos desafios mais importantes no desenvolvimento de tubulações é a resistência a ambientes agressivos. Atualmente, as novas descobertas de jazidas de petróleo e gás contêm altos teores de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2). Esses gases, em meio aquoso, formam uma mistura altamente perigosa, conhecida como *sour gas*, que leva à deterioração das tubulações como também a falhas produzidas por hidrogênio. As falhas devidas ao hidrogênio se iniciam com a corrosão do aço em meio aquoso: na superfície são gerados átomos de hidrogênio que são adsorvidos e posteriormente se difundem na matriz do material. Estes podem difundir-se até o exterior da chapa de aço ou atingir sítios preferenciais de aprisionamento de hidrogênio no interior do metal. Quando estes sítios de ancoramento atingem a concentração crítica de hidrogênio é nucleada uma trinca que se propaga por caminhos preferenciais, geralmente estruturas de baixa ductilidade.

Vários fenômenos e mecanismos estão envolvidos nas falhas devidas ao hidrogênio: formação do hidrogênio na superfície (corrosão do aço), difusão dos átomos de hidrogênio na matriz, sítios de acúmulo de hidrogênio e caminhos preferenciais para a propagação das trincas. A compreensão destes mecanismos é muito importante para o desenvolvimento de aços que ofereçam maior resistência aos ambientes contendo H_2S . Por fim, as tubulações utilizadas para o transporte de petróleo e gás devem apresentar os menores custos, além de elevadas propriedades mecânicas e alta resistência aos danos provocados pelo hidrogênio em ambientes ácidos (*sour gas*).

O presente trabalho estuda os fatores que levam ao trincamento induzido por hidrogênio, em dois aços microligados de grau X65, comerciais para aplicação *sour gas*, de diferentes origens, submetidos a diferentes tratamentos térmicos (condição tal como recebidos, normalizados e temperados), visando uma relação entre as microestruturas e sítios de ancoramento, com os fatores corrosivos e de permeabilidade de hidrogênio e posterior trincamento dos aços.

2 JUSTIFICATIVA

Combustíveis fósseis são a fonte predominante de energia, na atualidade 80% da demanda global de energia é atendida pelo petróleo, carvão e gás devido a sua abundância, acessibilidade e disponibilidade [KUMAR et al., 2011] comparativamente com outras fontes de energia. É esperado que o consumo de energia no mundo tenha um aumento de 34% no período de 2014 a 2035, dado pelo crescimento da economia e pelo aumento da população [BP Global, 2014]. A demanda por gás natural foi a que mais cresceu dentro dos combustíveis fósseis, aproximadamente 1,8% por ano, a demanda por petróleo cresceu 0,9% por ano, tem-se a perspectiva que o aumento combinado de petróleo e gás seja semelhante com o ocorrido nos últimos 20 anos [BP Global, 2014].

Para conseguir transportar os combustíveis são utilizadas tubulações de aços de alta resistência, sendo que falhas destas tubulações podem causar vazamentos iniciando acidentes com consequências catastróficas. A sociedade atualmente está mais preocupada com os riscos ambientais, e a responsabilidade das empresas é maior com relação à poluição e acidentes ambientais. A maioria das jazidas de petróleo e gás contém quantidades consideráveis de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), as quais podem levar a falhas devidas ao hidrogênio, assim tornou-se necessário que todos os setores envolvidos na cadeia produtiva da indústria petroleira conheçam os fatores que influenciam os processos de corrosão e falhas na presença de H_2S que podem ocorrer nas tubulações fabricadas com aços microligados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL)

Aços alta resistência e baixa liga (ARBL), também conhecidos como aços microligados, são aços que apresentam maior resistência mecânica que os aços carbono convencionais com microestrutura de ferrita/perlita, derivando daí seu nome: aços de alta resistência (KRAUSS, 2005). Estes são usados em todos os setores do mercado ao redor do mundo e seu desenvolvimento tem desempenhado um papel importante na expansão de indústrias estratégicas como na extração e transporte de petróleo e gás, construção civil e automobilística.

Os aços microligados foram utilizados inicialmente em chapas para barcos, vigas de aço, barras de reforço e peças forjadas, mas só foram utilizados na construção de tubulações para o transporte de petróleo e gás após 1959 (GRAY; SICILIANO, 2009), um grande impulso para sua utilização e desenvolvimento veio com sua aplicação no gasoduto *Trans-Alaska Pipeline System* após 1969. Este projeto utilizou grandes quantidades de aço ARBL com alta resistência mecânica, além de boa soldabilidade e alta tenacidade para suportar as condições severas do clima ártico (KRAUSS, 2005).

Atualmente os projetos de transporte de petróleo e gás devem levar em conta aspectos de desempenho como resistência mecânica, soldabilidade, resistência à fadiga, além de resistência à degradação ambiental como corrosão em meios ácidos, corrosão sob tensão e danos provocados pelo hidrogênio, todas estas propriedades devem ser obtidas com o menor custo (GRAY, 1973). Os aços microligados contêm pequenas adições de elementos como nióbio, vanádio e titânio, as quais combinadas com processos adequados de laminação melhoram suas propriedades mecânicas (GRAY, 1973). O primeiro elemento de microliga a ser amplamente utilizado foi vanádio em 1916, depois disso foi utilizado o titânio, em 1921, e o nióbio foi utilizado após 1959 (MORRISON, 2000). A Figura 1 apresenta um resumo do desenvolvimento dos aços microligados.

Figura 1 Desenvolvimento de aços microligados (Adamczyk, 2006). Modificado.

Desde a década de 1960 a indústria do petróleo e gás vem aumentando a demanda por tubulações de aços microligados com maior resistência. Assim, o aumento da produtividade é um requisito necessário, sendo que este objetivo vem sendo atingido mediante a implementação de novas tecnologias na fabricação do aço, acompanhada de processos de laminação controlada com resfriamento acelerado (Thermo Mechanical Control Processing-TMCP), cuidando de parâmetros importantes como limpeza do aço, microestrutura, precipitação (segregação) e refino dos grãos (INTERNATIONAL IRON AND STEEL, 1987). Estes fatores são utilizados em diferentes graus no desenvolvimento de novos aços microligados para a indústria do petróleo e gás.

3.2 ESPECIFICAÇÕES DA AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API - PARA TUBULAÇÕES PARA AMBIENTES *SOUR GAS*

A API (American Petroleum Institute) especifica a fabricação de tubos com e sem costura na norma API 5L. Uma das funções mais importantes da norma API 5L é a classificação das dimensões e as tolerâncias das juntas de tubos, incluindo diâmetros normalizados, espessura de parede, comprimento das articulações, ovalização e linearidade (PALMER; KING, 2004). Esta norma estabelece um critério de classificação dos tubos chamado *Product*

Specification Level (PSL), que divide os tubos entre PSL 1 e PSL 2, cada uma destas classificações define diferentes níveis de exigências técnicas. A norma API 5L classifica as tubulações com um sistema alfanumérico segundo o valor de limite de escoamento em Mpa e ksi, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 Designações para tubulações PSL 2 (API 5L, 2008). Modificado.

Condições de entrega	Grau do tubo/grau do aço
Laminado	L245R ou BR
	L290R ou X42R
Normalizado ou normalizado e revenido	L245N ou BN
	L290N ou X42N
	L320N ou X46N
	L360N ou X52N
	L390N ou X56N
	L415N ou X60N
	L450N ou X65N
Temperado e revenido	L245Q ou BQ
	L290Q ou X42Q
	L320Q ou X46Q
	L360Q ou X52Q
	L390Q ou X56Q
	L415Q ou X60Q
	L450Q ou X65Q
	L485Q ou X70Q
	L555Q ou X80Q
Laminação controlada (TMCP)	L245M ou BM
	L290M ou X42M
	L320M ou X46M
	L360M ou X52M
	L390M ou X56M
	L415M ou X60M
	L450M ou X65M
	L485M ou X70M
	L555M ou X80M

R: Laminado (As-Rolled) **N:** Normalizado (Normalizing) **Q:** Temperado e revenido (Quenching and tempering) **M:** Laminação controlada (Termomechanical-rolled)

Para aplicações em ambiente com presença de ácido sulfídrico (H₂S), a norma API 5L estabelece o anexo H. Este apresenta especificações especiais para fabricação do aço como o uso de forno a vácuo e tratamento do formato das inclusões, especificações da construção das tubulações, tanto na inspeção da

integridade das chapas como do processo de soldagem e critérios de aceitação. Na Tabela 2 é apresentada a composição química requerida para tubos com costura para aplicação *sour gas* (presença de H₂S).

Tabela 2 Composição química requerida para tubos PSL 2 para aplicação *sour gas* (API 5L, 2008). Modificado.

Grau & classe	C ^b	Si	Mn	P	S ^e	V ^f	Nb ^f	Ti	Outros ^{c,d}	Ceq pcm ^a
Soldados										
L245M ou BM	0,1	0,4	1,25	0,020	0,002	0,04	0,04	0,04	-	0,19
L290M ou X42M	0,1	0,45	1,25	0,020	0,002	0,04	0,04	0,04	-	0,19
L320M ou X46M	0,1	0,45	0,35	0,020	0,002	0,05	0,05	0,04	-	0,20
L360M ou X52M	0,1	0,45	1,45	0,020	0,002	0,05	0,06	0,04	-	0,20
L390M ou X56M	0,1	0,45	1,45	0,020	0,002	0,06	0,08	0,04	g	0,21
L415M ou X60M	0,1	0,45	1,45	0,020	0,002	0,08	0,08	0,06	g,h	0,21
L450M ou X65M	0,1	0,45	1,60	0,020	0,002	0,10	0,08	0,06	g,h, i	0,22
L485M ou X70M	0,1	0,45	1,60	0,020	0,002	0,10	0,08	0,06	g,h,i	0,22

^a O CE pcm é aplicado se o teor de carbono é menor ou igual a 0,12%.

^b Para cada redução de 0,01% do teor máximo de carbono é permitido um incremento de 0,05% do teor máximo de manganês, até um incremento máximo de 0,2%.

^c Al_{total} ≤ 0,060%; N ≤ 0,012%; Al/N ≥ 2:1 (não aplicável para aços acalmados com Ti); Cu ≤ 0,35% (se negociado: Cu ≤ 0,10%); Ni ≤ 0,30%; Cr ≤ 0,30%; Mo ≤ 0,15%; B ≤ 0,0005%.

^d Para tubulações soldadas o cálcio é intencionalmente adicionado (a menos que se negocie o contrário), Ca/S ≥ 1,5. Se S > 0,0015%, deve-se ter a concentração de Ca ≤ 0,006%.

^e O limite máximo de S pode ser negociado entre comprador e fabricante para S ≤ 0,006%; para tais teores elevados de S, a relação Ca/S deve ser negociada.

^f A soma do teor de nióbio e vanádio não pode exceder 0,06%, a não ser que seja um acordo entre o comprador e o fabricante, podendo-se estabelecer outro limite máximo.

^g A soma dos teores de nióbio, vanádio, e titânio não deve exceder 0,15%.

^h Por meio de acordo, Mo ≤ 0,35%.

ⁱ Por meio de acordo, Cr ≤ 0,45%.

Também são dados critérios de aceitação para ensaios de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking- HIC), corrosão sob tensão na presença de sulfeto (Sulfide Stress Cracking - SSC) e dureza do metal base, como da região de solda; estes critérios estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 Critérios de aceitação de tubulações para ambientes *sour gas* (API 5L, 2008).

Teste	Critério	Valor
Resistência ao HIC (solução A) NACE TM0284	Crack Sensitivity Ratio (CSR)	$\leq 2\%$
	Crack Length Ratio (CLR)	$\leq 15\%$
	Crack Thickness Ratio (CTR)	$\leq 5\%$
Resistência ao SSC (solução A) NACE TM0177, testado com 0,72 vezes o limite de escoamento mínimo do tubo	O aparecimento de qualquer trinca na superfície é considerada uma falha (visível a 10x de aumento)	
Dureza	Vickers	250 HV10
	Rockwell	22 HRC (70,6 HR 15 N)

3.3 METALURGIA DOS AÇOS MICROLIGADOS

Por motivos econômicos têm sido utilizados aços microligados para fabricação de tubulações para extração e transporte de petróleo e gás. Atualmente os locais onde se encontram as jazidas são de difícil acesso, muitas com condições ambientais extremas (clima polar, águas profundas) e com ambientes altamente corrosivos, impondo novos desafios para o desenvolvimento dos aços com melhores propriedades mecânicas e resistência a ambientes agressivos para a construção de dutos. Adicionalmente a estes fatores, as indústrias estão à procura de tubulações que possam operar a maiores pressões a fim de transportar maior quantidade de petróleo e gás com menor custo (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

Os aços para tubulações devem oferecer alta resistência mecânica mantendo sua ductilidade, tenacidade à fratura e boa soldabilidade. Assim o balanço das propriedades deve ser alcançado mediante a utilização de adições de elementos de liga e um adequado processo de laminação controlada. Para alcançar as propriedades desejadas são utilizados mecanismos de aumento da resistência como: solução sólida, refino de grão, precipitação (de carbonetos e nitretos), transformação de fases (formação de bainita e martensita) e encruamento (PALMER; KING, 2004). Mas alguns destes mecanismos de

aumento de resistência são inadequados para muitas das aplicações (ambientes ácidos, águas profundas, baixas temperaturas). Na Tabela 4 é apresentada a contribuição de cada um dos mecanismos de aumento de resistência de um aço microligado com 1,5% Mn.

Tabela 4 Efeito dos mecanismos de aumento da resistência num aço microligado (PALMER; KING, 2004). Modificado.

	Mecanismo	Efeito sobre a resistência (%)
Resistência de base (Fe-C)	-	18
Adições de Si e N	Solução sólida	8
Adição de Mn	Solução sólida	12
Tamanho do grão de ferrita	Refino de grão	45
Microligas	Precipitação	17
	TOTAL	100

O aumento da resistência mecânica por solução sólida é o mais antigo mecanismo na fabricação de aços, assim, adições de C, Si e Mn proporcionam um aumento na resistência mecânica do aço, com um baixo custo, mas não é suficiente para obter tubulações de alta resistência (ARBL).

O carbono é o principal elemento para aumentar a resistência mecânica do aço, mas também, tem um efeito negativo sobre a tenacidade e soldabilidade. Quando realizados tratamentos térmicos com velocidade de resfriamento rápida é formada martensita tornando o aço frágil, com velocidades de resfriamento lentas o carbono se difunde formando perlita e estruturas bandeadas, por tal motivo, são necessários tratamentos térmicos subsequentes para obter uma distribuição homogênea das fases (PALMER; KING, 2004). O uso de manganês, silício e nitrogênio tem efeitos benéficos como o aumento do limite de resistência à tração e da dureza, por outro lado, o manganês aumenta a segregação na região central da chapa formando microestruturas alinhadas que podem formar sulfeto (MnS) que diminuem a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (PALMER; KING, 2004; STALLYBRASS et al. 2012).

O refino dos grãos de ferrita tem-se convertido num dos mecanismos mais efetivos para melhorar a resistência mecânica e tenacidade sem afetar a soldabilidade dos aços (PALMER; KING, 2004, INTERNATIONAL IRON AND STEEL, 1987). A redução do tamanho de grão durante a laminação pode ser alcançada de várias formas, a mais comum é a adição de alumínio, que combinado com o nitrogênio forma nitretos de alumínio que dificultam o crescimento dos grãos de austenita permitindo o refino dos grãos. A utilização de altos teores de Al diminui a resistência à fadiga (PALMER; KING, 2004, KRAUSS, 2005); o uso deste mecanismo de aumento de resistência, combinado com uma liga básica C–Mn pode produzir aços de até grau X42.

Para aumentar ainda mais a resistência são utilizadas as microligas Nb, V e Ti como mecanismo de aumento da resistência por precipitação e refino de grão. As microligas formam carbonetos, nitretos e carbonitretos, que ajudam no refino dos grãos porque impedem o crescimento de grão da austenita, e durante o processo de laminação controlada atuam como sítios de nucleação da ferrita (BURGMANN et al., 2008).

3.3.1 Conceito de microliga

O desenvolvimento dos aços microligados a partir da década de 70 tem sido relacionado tanto a fatores econômicos como fatores tecnológicos (técnicas na fabricação do aço e tecnologias de laminação) (INTERNATIONAL IRON AND STEEL, 1987; STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Atualmente as tubulações para transporte de petróleo e gás têm que cumprir diferentes especificações tanto de resistência mecânica como resistência a ambientes agressivos. Na Tabela 5 estão sintetizadas estas exigências e suas implicações.

Tabela 5 Exigências para as tubulações para petróleo e gás (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Modificado.

Requisito	Propriedades das tubulações	Implicações
Aumento das pressões de operação	Maior resistência mecânica ou maior espessura	<ul style="list-style-type: none"> Melhores práticas de laminação, com maior adição de microligas. Compromete a tenacidade e aumenta os custos do material.
Ambientes árticos	Tenacidade à fratura a baixas temperaturas	<ul style="list-style-type: none"> Boas práticas de fabricação do aço, controle do formato das inclusões, baixo C, S, P e melhores práticas de laminação. Aumento do custo devido aos requisitos de processamento e de composição.
Soldabilidade	Baixo carbono equivalente	<ul style="list-style-type: none"> Adição de elementos de liga Aumento dos custos
<i>Sour service</i>	Resistência ao trincamento induzido por hidrogênio	<ul style="list-style-type: none"> Baixo teor de carbono Controle da segregação durante a fabricação do aço Boas práticas de fabricação do aço, controle do formato das inclusões, baixo C, S, P e melhores práticas de laminação. Aumento do custo devido aos requisitos de processamento e de composição.
<i>Offshore</i>	Aumento da resistência mecânica longitudinal	<ul style="list-style-type: none"> Redução da anisotropia Adições de elementos de liga Altos custos

Para alcançar as especificações requeridas é necessário encontrar uma composição química adequada, assim devem ser aplicadas práticas como diminuição do carbono com aumento de microligas e dos elementos substitucionais (Cr, Ni, Cu e Mo) e, além disso, para não comprometer a resistência deve ser utilizado o processo de laminação controlada com resfriamento acelerado.

O desenvolvimento dos aços microligados para as necessidades atuais da indústria de petróleo e gás começa com uma composição química básica de aço com baixo carbono (C-Mn-Si). Esta liga é usada para produzir aços com graus abaixo de X42. A adição de microligas (Nb, V e Ti) em conjunto com baixos teores de elementos substitucionais (Cu, Ni e Cr) podem ser utilizados para produzir aços com graus até X70 dependendo do processo de laminação (GRAY, 1973; SHIGA et al., 1981; STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Para aços com graus menores que X65, com baixas exigências de operação, a utilização de Nb e V como microligas, por si só, consegue fornecer

a resistência mecânica requerida, obtendo-se uma microestrutura de ferrita/perlita sem importar a técnica de laminação utilizada (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

Para que sejam obtidos aços para tubulações com graus maiores do que X65, a partir da liga básica C-Mn-Si e adições de microligas (Nb-V-Ti), são adicionadas pequenas quantidades de Cu, Ni e Cr ($\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Cr} \approx 0,6\%$) e Mo ($\text{Mo} \approx 0,3\%$) acompanhado de um processo de laminação controlada, os quais produzem uma estrutura refinada de ferrita/ferrita acicular (F/FA) (HILLENBRAND; GRÄF; KALWA, 2001; STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Para produção de aços graus X100 e X120, além das adições de Cu, Cr, Ni e Mo, são realizadas adições de B. Estas microligas produzem microestruturas bainíticas e martensíticas, reduzindo a soldabilidade (HILLENBRAND et al., 2004; STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

Um novo conceito de liga, para fabricação de tubulações API 5L X65 para aplicações em ambientes severos (*sour service*), está sendo desenvolvido. Este está relacionado com a diminuição do teor de Mn, sendo que a perda de resistência mecânica é compensada com adições de Cu, Cr e Nb. Mantendo-se um processo de laminação adequado, o refinamento de grão promovido pela deformação mecânica associada à precipitação de carbonetos e nitretos de nióbio, dá origem à resistência mecânica requerida com boa tenacidade (GRAY, 2012).

Na Figura 2 é apresentado o desempenho de aços microligados com baixo teor de Mn na solução A da norma NACE TM0284. É facilmente observado que a resistência mecânica e a resistência ao HIC são alcançadas para aços com teores de até 0,6%Mn. Estes aços contêm em sua composição química teores de Cr entre 0,20% a 0,65% e Nb entre 0,03% a 0,09%.

Figura 2 Trincamento induzido por hidrogênio em função do limite de escoamento e do teor de Mn. Os aços com teores menores que 0,6%Mn contêm em sua composição química teores de Nb entre 0,03 a 0,09%. (GRAY, 2012). Modificado.

Adição de microligas Nb-Ti-V

As adições de microligas nos aços ARBL permitem alcançar resistência mecânica, tenacidade e ductilidade com redução do teor de carbono. Os elementos de microliga utilizados nos aços ARBL são Nb, V e Ti, estes são adicionados em teores abaixo de 0,15% (API 5L, 2008). Os efeitos das microligas na resistência residem no fato de que estes permitem o refinamento dos grãos de ferrita durante a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ e pelo endurecimento por precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos. As microligas que mais refinam os grãos, a partir da recristalização da austenita no processo de laminação, são Nb e Ti, já o V é adicionado para melhorar as propriedades mecânicas mediante o endurecimento por precipitação (FENG, 1991). Carbonetos e nitretos de titânio não são dissolvidos na etapa de re-aquecimento das placas (1100-1250°C), impedindo que os grãos de austenita cresçam durante esse aquecimento. As temperaturas de precipitação das fases dependem do teor de C e N no aço. O conhecimento desta faixa de

temperaturas é muito importante para definir os parâmetros de laminação. Na Figura 3 é apresentada a precipitação de carbonitreto num aço microligado com adições de Nb, V, e Ti em função da temperatura. Tem-se que a altas temperaturas a forma predominante é $Ti(C, N)$ e para baixas temperaturas predomina $Nb(C, N)$, sendo que a maioria dos precipitados são formados na austenita e a sua quantidade depende da composição química do aço. A consequência é o controle do tamanho de grão austenítico e seguidamente do grão ferrítico.

Figura 3 (a) Precipitação de carbonitreto num aço microligado; (b) Fração relativa de Nb, V e Ti no $M(C,N)$ (LAGNEBORG et al., 1999). Modificado.

As microligas são adicionadas para aumentar a resistência mecânica do aço pelo refino de grão e pelo endurecimento por precipitação. O elemento que maior efeito tem sobre a recristalização e atraso do crescimento dos grãos de austenita é o Nb. Isso é devido à precipitação dos carbonetos e nitretos durante a laminação (FENG, 1991). Na Figura 4 é apresentado o efeito das adições de Nb no crescimento e recristalização dos grãos de austenita e no refino dos grãos de ferrita, durante a deformação. Essa figura indica esquematicamente a quantidade de nióbio que está em solução sólida em cada etapa do processo de conformação da placa: Observa-se que a precipitação de compostos de nióbio ocorre nas três etapas, que se distinguem pela diminuição de seu tamanho, devido à diminuição da temperatura ao longo do processo. Antes do processo de laminação as placas são reaquecidas e, no aço que contém Nb,

os grãos de austenita tem seu crescimento impedido, devido ao efeito de barreira nos contornos de grão provocado pelos precipitados de Nb (300 nm). Durante a primeira laminação os grãos de austenita são deformados e pela recuperação e recristalização são formados grãos menores de austenita. Esse processo de refino é incrementado em aços que contém Nb, devido à precipitação de finas partículas de compostos de nióbio (50 nm), nos contornos da austenita já refinada, levando ao atraso do mecanismo de recristalização e, assim, contribuindo para o refino da estrutura. A próxima etapa ocorre em temperaturas menores, em que não ocorre mais a recristalização da austenita, a qual fica na forma de grãos alongados, levando à transformação da austenita refinada em ferrita.

Os grãos alongados de austenita, juntamente com uma alta densidade de discordâncias, aumentam os pontos de nucleação da ferrita (ADAMCZYK, 2009), sendo que a precipitação de compostos de nióbio continua de forma mais fina (10 nm) e distribuída, levando ao aumento da resistência mecânica do produto final. Assim os carbonetos e nitretos precipitados promovem o endurecimento por precipitação ao mesmo tempo em que levam à diminuição do tamanho de grão de ferrita.

Figura 4 Efeito do Nb no processo de laminação controlada: refino de grão e precipitação (NISHIOKA; ICHIKAWA, 2012). Modificado.

3.3.2 Processo de laminação controlada

O processo de laminação controlada com resfriamento acelerado (Thermo Mechanical Control Processing-TMCP) foi desenvolvido no Japão na década de 80. A aplicação desta tecnologia permitiu alcançar uma boa combinação de resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade em aços ARBL. O TMCP permite a diminuição do tamanho dos grãos de ferrita durante a laminação e a transformação de fases no resfriamento acelerado. Este processo apresenta muitas vantagens com relação aos processos de laminação convencionais, como redução de elementos de liga e de tratamentos térmicos posteriores e é utilizado para produzir aços de graus superiores a X60 (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

O processo de TMCP consiste em duas etapas: (i) laminação controlada seguida de (ii) resfriamento acelerado. Na Figura 5 são apresentados esquemas dos processos de laminação. O TMCP geralmente envolve um controle mais rigoroso da laminação que a laminação convencional. O TMCP utiliza de 3 até 5 patamares de temperatura (3T - 5T) entre 832 e 900°C, com uma temperatura final de laminação próxima da temperatura A_{r3} . Já o processo de laminação controlada a alta temperatura (High Temperature Processing (HTP) também se utiliza de 3T a 5T, mas em temperaturas maiores que o processo TMCP convencional, estas estão entre 925 e 1020°C, acompanhado de uma temperatura final de laminação acima de A_{r3} , tipicamente 80°C (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Tal faixa de temperaturas mais elevada é possível graças a adição de Nb que, conforme já mencionado, atrasa o processo de recristalização da austenita, devido ao aprisionamento dos contornos de grãos através da precipitação intergranular de NbC, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 Representação esquemática dos processos de laminação para a produção de aços microligados destinados à fabricação de tubulações. Ra: resfriamento acelerado; Ar: resfriamento ao ar; Ar_3 : temperatura de transformação austenita em ferrita e T_{nr} : Temperatura de não recristalização (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Modificado.

O processo TMCP se inicia com o reaquecimento das placas numa temperatura suficiente para dissolver os precipitados. Na etapa seguinte é iniciada a laminação, onde os grãos de austenita são deformados, e tem-se uma série de etapas intermediárias de espera (3T - 5T) sem aplicação de deformação, e mediante recuperação e recristalização são formados grãos de austenita menores. O resfriamento acelerado (Ra) geralmente leva a duas etapas de transformação de fases: primeiro ocorre a precipitação de ferrita no interior dos grãos deformados de austenita, a qual é seguida de deformação aumentando o refino dos grãos (a Figura 5 não detalha este Ra em duas etapas). A segunda etapa de resfriamento acelerado evita a formação de perlita e são gerados microconstituintes como bainita e microconstituinte M/A (Martensita/Austenita), melhorando assim a homogeneidade da microestrutura final comparativamente ao caso sem a segunda etapa de resfriamento acelerado. Quando é realizada uma só etapa de resfriamento é obtida uma microestrutura de ferrita e perlita como apresentado na Figura 6 (HILLENBRAND; GRÄF; KALWA, 2001).

Figura 6 Efeito da utilização de uma (a) e duas (b) etapas no processo de resfriamento acelerado (0,04C-1,3Mn-0,04Nb) (HILLENBRAND; GRÄF; KALWA, 2001). Modificado.

Para obter as microestruturas com as propriedades mecânicas ótimas, todas as etapas do processo de laminação devem ser controladas cuidadosamente, do mesmo modo que o processo de resfriamento acelerado (velocidades de resfriamento, temperatura de início e fim do resfriamento) já que estes parâmetros afetam tanto as propriedades mecânicas quanto a resistência a ambientes ácidos (*sour service*). (NISHIOKA; ICHIKAWA, 2012)

Os aços para tubulações comercializados atualmente, para graus menores que X80, são compostos por microestruturas de ferrita/perlita ou ferrita/ferrita acicular, graus maiores como X100 e X120 possuem microestruturas compostas de bainita e martensita (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

A microestrutura de ferrita/ferrita acicular é obtida a partir de pequenas adições de elementos de liga e um processo TMCP que promove a transformação da

austenita em ferrita acicular, refinando as microestruturas (XIAO et al., 2006). Da mesma maneira, a composição química desempenha um papel muito importante na obtenção de ferrita acicular, assim adições de Mo e Nb favorecem a formação de ferrita acicular sem a necessidade de velocidades de resfriamento muito altas (XIAO et al., 2006, STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). De fato, é reportado que pode ser obtida uma microestrutura de ferrita/ferrita acicular com adições de Mo e Nb juntamente com um processo HTP com resfriamento ao ar (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Entretanto, a formação da ferrita/ferrita acicular diminui quando adicionados elementos estabilizadores da austenita (Ni, Mn) (KIM; LEE; KIM, 2008). A microestrutura de ferrita acicular apresenta boas propriedades mecânicas (ZHAO; YANG; SHAN, 2002, 2003), além de resistência ao HIC (PARK et al., 2008). Assim, para obter as melhores propriedades mecânicas, resistência a ambientes ácidos (*sour service*) e vantagens econômicas, deve-se ter em conta tanto os fatores metalúrgicos quanto os processos para alcançar as microestruturas ótimas.

3.4 DANOS DEVIDO AO HIDROGÊNIO EM TUBULAÇÕES PARA TRANSPORTE DE PETRÓLEO E GÁS

As tubulações para transporte de petróleo e gás estão frequentemente expostas a ambientes que promovem a entrada de hidrogênio atômico no metal, provocando perda das propriedades mecânicas e levando a falhas das tubulações. Certos elementos e compostos químicos aceleram a entrada de hidrogênio no aço aumentando os danos. Entre os compostos presentes nos eletrólitos que mais promovem a entrada de hidrogênio atômico no metal estão: compostos dos elementos fósforo, arsênio, antimônio, enxofre, selênio e telúrio (ZAKROCZYMSKI, 1985). Um dos compostos de enxofre que promove a entrada de hidrogênio no aço é, portanto, o ácido sulfídrico (H_2S), que se encontra na maioria das jazidas de petróleo e gás exploradas atualmente, e, além disso, tem-se também a presença do dióxido de carbono (CO_2). Estes

dois gases em presença de umidade formam uma mistura altamente corrosiva conhecida como *sour gas*.

O fenômeno da fragilização por hidrogênio é definido como a diminuição da ductilidade devido a entrada de hidrogênio atômico no metal. Os aços com alta resistência são os mais vulneráveis, assim, aços para tubulações de graus maiores que X65 não são recomendados para aplicações *sour gas* (KALWA; HILLENBRAND, 2012). Esta perda de ductilidade provocada pela entrada de hidrogênio (que não nucleia, por si só, trincas) só é observada com a realização de ensaios de corrosão sob tensão com velocidade de deformação lenta (SCHWEITZER, 2010).

A fragilização por hidrogênio pode originar apenas uma leve degradação das propriedades mecânicas, podendo nesses casos, assumir a característica de um fenômeno não permanente, que não afeta o desempenho do material. Segundo suas características as falhas provocadas pela entrada de hidrogênio são classificadas como trincamento induzido por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking–HIC*), fratura sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking–SSC*) e trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking–SOHIC*) (SASTRI; GHALI; ELBOUJDANI, 2007).

O fenômeno de fragilização por hidrogênio, e posterior ocorrência de alguma das falhas, se apresenta nas seguintes etapas: corrosão do metal, adsorção, entrada e difusão dos átomos de hidrogênio e ancoramento do hidrogênio com aparecimento da falha. Têm-se então que, sem a ocorrência da corrosão, adsorção e entrada dos átomos de hidrogênio, as outras etapas não têm possibilidade de ocorrer. Assim, apresentam-se nos próximos itens aspectos da resistência à corrosão, permeabilidade de hidrogênio e sua relação com sítios de aprisionamento e, por fim, trincamento induzido por hidrogênio, sempre em meios *sour gas*.

3.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS MICROLIGADOS EM MEIOS CONTENDO H₂S

Os aços microligados utilizados em tubulações para o transporte de petróleo e gás são susceptíveis à corrosão da superfície interna em ambientes ricos em H₂S e CO₂, e pode levar a falhas provocadas pelo hidrogênio. O início da fragilização por hidrogênio se dá com a corrosão do aço na presença de H₂S. As reações mais aceitas para descrever o processo corrosivo são (KIM et al., 2008):

Os íons H⁺ presentes na solução sofrem reações de redução, combinando-se com os elétrons liberados pelo metal formando hidrogênio atômico na superfície do aço, mas a presença de H₂S em solução ácida ou íons HS⁻ em soluções alcalinas inibem a formação de gás hidrogênio aumentando a quantidade de átomos adsorvidos no metal (ZAKROCZYMSKI, 1985; KIM et al., 2008). Quando ocorre a corrosão em meios livres de H₂S, 98% dos átomos de hidrogênio formados pela corrosão do aço em meios ácidos combina-se formando gás hidrogênio na superfície do metal, o restante entra em solução sólida e difunde para o interior do aço (PALMER; KING, 2004). O H₂S retarda a cinética da reação de formação de hidrogênio molecular na superfície do aço, aumentando o teor de hidrogênio que difunde para o interior do aço incrementando em até 10 vezes a quantidade dissolvida (PALMER; KING, 2004). Os ambientes *sour gas* contêm altos teores de H₂S e CO₂, onde o CO₂ reage com o meio aquoso formando ácido carbônico (H₂CO₃) provocando uma diminuição do pH da solução, já o H₂S é um ácido mais fraco que o H₂CO₃ e não tem um efeito muito significativo na acidez do eletrólito. Apesar de diminuir pouco a acidez, o H₂S é capaz de acelerar a corrosão do aço, de fato,

encontram-se relatos que a presença de H_2S numa solução ácida acelera a taxa de corrosão do ferro (CHENG et al., 1998, MA et al., 2000). Armendro et al. (2012) verificaram, a partir do parâmetro resistência de polarização (R_p), que um tubo API 5L X80 tem sua taxa de corrosão aumentada, tanto para o metal base como para o cordão de solda, após a injeção de H_2S numa solução de 0,5% CH_3COOH . Tang et al., 2010 mostram que a 90°C a taxa de corrosão de aço 1020 é aumentada na presença de H_2S (Figura 7).

Figura 7 Taxa de corrosão (CR) de um aço 1020 a 90°C na presença de H_2S (TANG et al., 2010). Modificado.

O sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ é um sistema complexo onde a estabilidade das espécies depende do pH da solução e do potencial de eletrodo (BIERNAT; ROBINS, 1972; MACDONALD; SYRETT, 1978). Dentro das espécies formadas com a corrosão do ferro em soluções ácidas na presença de H_2S , estão: pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), sulfeto de ferro hexagonal (FeS) e mackinawite (Fe_{1+x}S) (VEDAGE et al., 1993, HERNÁNDEZ-ESPEJEL et al., 2010). A formação desses compostos depende do pH, temperatura e tempo de exposição do metal ao eletrólito, assim como a capacidade de inibir a corrosão dos aços. MA et al. (2000) reportaram que para baixas concentrações de H_2S , em pH 3,5 e longos tempos de exposição (>2 horas) é formada pirita, a qual

oferece maior proteção e pode diminuir a taxa de corrosão. Este mesmo efeito foi encontrado para a região de solda de um aço microligado após 24 horas de imersão na solução A da norma NACE TM0284, saturada com H_2S , sendo atribuído à possível formação de produtos de corrosão (HUANG et al., 1999). Para um aço de grau X70, numa solução com 3,5% NaCl com injeções de H_2S e pH entre 4 e 7, a diminuição da taxa de corrosão foi atribuída à formação de mackinawite, após 24 horas de exposição (ARZOLA et al., 2006), (Figura 8). Para concentrações altas de NaCl (10% em massa) numa solução com H_2S , a taxa de corrosão também é diminuída (FANG; BROWN; NESIC, 2011).

Figura 8 Produtos de corrosão ($Fe_{1+x}S$) na superfície de um aço grau X70, após 24 horas de imersão numa solução 3,5% NaCl, saturada com H_2S (ARZOLA et al., 2006).

Para determinadas condições o efeito inibidor da taxa de corrosão não é observado, assim para um tubo API 5L X70 a diferentes temperaturas e concentrações de H_2S a formação de produtos de corrosão diminui a taxa de corrosão com o tempo de imersão, mas esse efeito é pouco significativo (ARZOLA; GENESCA, 2005), como apresentado na Figura 9. Veloz e González (2002), reportam que um aço 1018 numa solução ácida (pH 3,5) na presença de NaCl saturada com H_2S , não forma camada de sulfeto que possa afetar a taxa de corrosão.

Figura 9 Taxa de corrosão para diferentes concentrações de H_2S e temperaturas de 20 e 60°C (ARZOLA; GENESCA, 2005). Modificado.

Outro fator importante que afeta a taxa de corrosão de aços microligados é o valor de pH, porque em maiores valores de pH é favorecida a formação de sulfetos de ferro (BIERNAT; ROBINS, 1972, MACDONALD, SYRETT, 1978). Tem-se, então, que para a solução A da NACE TM0284 por apresentar menor pH que a solução B, a formação destes produtos é menor como apresentado na Figura 10, conseqüentemente a taxa de corrosão é maior (HINCAPIE-LADINO, 2012). A diminuição do pH desfavorece a formação da camada de sulfeto de ferro, que atua como barreira contra a corrosão. Isso se justifica devido a que, para baixos pH (3,3) e baixos potenciais de eletrodo (-600 mV, referência eletrodo de hidrogênio padrão), o composto de enxofre termodinamicamente estável é o H_2S e não o Fe_xS_y (BIERNAT; ROBINS, 1972; MACDONALD; SYRETT, 1978).

Figura 10 Superfície de tubo API 5L X65 após ensaio de resistência de polarização. a) Solução A, pH 3,3 b) Solução B, pH 5. Saturado com H_2S . Imagem gerada através do sinal de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (HINCAPIE-LADINO, 2012).

As adições de elementos como Cu e Cr, em aços microligados expostos a ambientes com pH maiores de 4,5, podem ser benéficas porque ajudam a estabilizar a camada de sulfetos (GRAY, 2012). Já para soluções com pH menores, as adições de elementos de liga não apresentam diferença significativa na taxa de corrosão de aços microligados, justamente, devido a não formação de produtos de corrosão. (SHINOHARA; HARA, 2012)

A microestrutura dos aços microligados em meios contendo H_2S apresenta diferenças na taxa de corrosão. Assim, microestruturas compostas por martensita e/ou perlita diminuem a resistência à corrosão (HINCAPIE-LADINO, 2012; HUANG et al., 1996). Por outro lado, microestruturas constituídas por ferrita e/ou ferrita acicular apresentam melhor desempenho tanto na solução A como na solução B (HINCAPIE-LADINO, 2012; BRANDÃO et al., 2013).

A morfologia da corrosão apresentada pelos aços microligados nas soluções da norma NACE TM0284 é, principalmente, corrosão generalizada, mais acentuada na solução A, conforme explicado anteriormente. Mas, nas duas soluções – A e B, há também corrosão do tipo localizada, nestes casos, a causa da corrosão localizada é a presença de inclusões, as quais têm suas interfaces atacadas pelo meio corrosivo como apresentado na Figura 11 (MIGLIACCIO; ALONSO-FALLEIROS, 2009).

Figura 11 Superfície de um tubo API 5L X80 exposto à solução 0,5% CH_3COOH , saturada com H_2S . a) Corrosão generalizada e localizada. b) Detalhe da corrosão localizada ocorrida ao redor de inclusão (MIGLIACCIO; ALONSO-FALLEIROS, 2009).

3.6 PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM AÇOS

A fragilização por hidrogênio está diretamente relacionada com a entrada do hidrogênio no metal, transporte, sua saída e recombinação em moléculas de H_2 (que pode ocorrer tanto no interior como no exterior do metal). A entrada e transporte do hidrogênio nos aços podem apresentar diferenças devido às características do eletrólito, elementos de ligas, microestrutura e processo de manufatura, sendo que o hidrogênio dissolvido pode ser acumulado em precipitados, discordâncias e outros defeitos do aço. O acúmulo de hidrogênio causa a fragilização do material; se ocorre a recombinação formando H_2 , tem-se a formação de trincas. Os danos minimizam-se com o aumento da temperatura, já que esta aumenta a taxa de difusão do hidrogênio, aumentando a probabilidade de eliminação do hidrogênio para o exterior do aço.

O termo permeabilidade tem sido usado comumente para descrever o fluxo de difusão de um gás através de uma membrana polimérica numa diferença de pressão. Daynes (1920) estudou a difusão de hidrogênio através de uma membrana de polímero (borracha) e definiu o fluxo de hidrogênio que cruza a membrana como permeabilidade: ***“The quantity (de hidrogênio) per second emitted in the steady state we shall call the permeability”*** (DAYNES, 1920).

De maneira análoga o termo tem sido utilizado para descrever a difusão de hidrogênio em metais. Assim, permeabilidade de hidrogênio é definida como a

quantidade de átomos transportada por difusão em estado estacionário através de um material que está submetido a uma diferença de pressão (SAN MARCHI; SOMERDAY; ROBINSON, 2007). Essa quantidade é conhecida como fluxo ou fluxo de permeabilidade (J_p) e, é descrita, para a substância A que se difunde, como:

$$J_p = -\Phi \frac{(p_2 - p_1)}{l} \quad (1)$$

Onde: p_1 e p_2 são as pressões do gás A nas superfícies de entrada e saída e Φ é a constante de permeabilidade definida como:

$$\Phi = DK \quad (2)$$

Φ tem unidade de: $(\text{cm}^3_{\text{CNTP},A} \cdot \text{cm}^{-1}_{\text{METAL}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})^*$, D é o coeficiente de difusão $(\text{cm}^2_{\text{METAL}} \cdot \text{s}^{-1})$ e K a solubilidade de A no metal $(\text{cm}^3_{\text{CNTP},A} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{METAL}})$.

Na literatura especializada, encontram-se autores que utilizam diferentes unidades e até diferentes definições para o coeficiente de permeabilidade (Φ), porém, para o cálculo do J_p é mais utilizado o coeficiente de difusão D , na forma clássica da primeira lei de Fick.

Na norma ASTM G148-97 tem-se que o fluxo de hidrogênio (J) é denominado fluxo de permeação de hidrogênio (*hydrogen permation flux*) em unidades de $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Considerando-se as colocações anteriores, no presente trabalho, o termo permeabilidade de hidrogênio é equivalente ao fluxo de hidrogênio, assim, sempre que possível, será utilizado o termo “**fluxo de hidrogênio**” para descrever este fenômeno, que será representado pelo símbolo “ J ”.

Baseados nas definições da norma ASTM G148-97 apresenta-se, a seguir, a tradução para a língua portuguesa assumida para os termos: *traps*, *irreversible traps*, *reversible traps*, *mobile hydrogen atoms*, bem como os seus significados.

Traps: são os sítios de aprisionamento (ancoramento) de hidrogênio.

*CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão [273 K (0°C) e 101,3 kPa (1 atm)]

Irreversible trap: Sítio onde um átomo de hidrogênio tem um tempo de permanência infinito ou longo em comparação com a duração do teste de permeação, como consequência de uma energia de ligação alta em relação com a energia necessária para que ocorra a difusão.

Reversible trap: Sítio no qual um átomo de hidrogênio permanece por um tempo maior que os átomos no reticulado (*Mobile hydrogen atoms*), mas este tempo de permanência é pequeno em relação ao tempo necessário para que seja obtida a permeação em estado estacionário, como consequência de uma baixa energia de ligação.

Mobile hydrogen atoms: átomos de hidrogênio que ocupam os interstícios do reticulado.

3.6.1 Estudos para determinação do fluxo de hidrogênio no aço

Devanathan e Stachurski (1962) desenvolveram um método eletroquímico para determinar o fluxo de hidrogênio através de membranas metálicas, com a utilização de uma célula dupla, o esquema do arranjo experimental é apresentado na Figura 12.

Figura 12 Arranjo experimental da célula de Devanathan-Stachurski. C: Lado catódico, A: lado anódico, ET: Eletrodo de trabalho, ER_C , ER_A : Eletrodo de referência; CE_C , CE_A : Contra-eletrodo. (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1964). Modificado.

As duas células são separadas pela membrana metálica (eletrodo de trabalho). Em uma das células ou célula de carga (*charging cell*), hidrogênio atômico é gerado na superfície da amostra através da redução de H^+ proveniente do eletrólito. A outra célula é a chamada célula de oxidação, onde o hidrogênio atômico, ao difundir para fora da amostra, é oxidado novamente a H^+ (ASTM G148-97). Uma solução de NaOH (geralmente 0,1M) é utilizada em cada célula, a membrana deve estar coberta por uma camada de paládio ou níquel no lado de detecção para evitar a ocorrência de outras reações, assim a diferença de concentração de hidrogênio entre as duas superfícies é mantida constante. O hidrogênio emergente é removido da superfície pela reação de oxidação, assim a corrente gerada é registrada em função do tempo (t). Pela lei de Faraday esta corrente é transformada no fluxo de hidrogênio (equação 3), onde F é a constante de Faraday (96485 Coulombs.mol⁻¹) e A é a área exposta.

$$J(t) = \frac{i(t)}{FA} \quad (3)$$

A técnica eletroquímica desenvolvida por Devanathan e Stachurski (1962) é muito utilizada pela praticidade experimental. Esta técnica requer as seguintes condições: a concentração de hidrogênio na superfície de entrada é constante com o tempo, e do lado de saída é zero para qualquer tempo; a concentração inicial de hidrogênio no metal é zero; as concentrações nas superfícies são mantidas constantes com a aplicação de um potencial catódico e um potencial anódico em cada lado da célula.

3.6.2 Integração e análise da Segunda Lei de Fick

Quando se tem um fluxo de hidrogênio na direção (x), a concentração de hidrogênio acumulada (C) no volume de metal por unidade de tempo (t) é obtida a partir da integração da segunda lei de Fick para difusão (equação 4).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

As condições de contorno para a integração da segunda lei de Fick, para uma membrana de espessura (L), são apresentadas a seguir na Figura 13:

Figura 13 Condições de contorno para a integração da segunda lei de Fick para uma membrana de espessura L .

O resultado da integração da segunda lei de Fick, para as condições de contorno da Figura 13, é dada pela equação 5.

$$C = C_0 - C_0 \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{-C_0}{n} \right) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right) \right] \quad (5)$$

A relação entre C/C_0 e x/L , para diferentes tempos, está apresentada na Figura 14.

Figura 14 Relação entre C/C_0 e X/L para tempos crescentes; cada curva corresponde a um valor do adimensional $D.t.L^{-2}$, que é proporcional ao aumento do tempo.

Pode ser observado na Figura 14 que para o tempo infinito A relação entre C/C_0 e x/L é linear, significando que o regime é estacionário, podendo-se escrever o fluxo como a primeira Lei de Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

Substituindo a equação 5 na equação 6 obtém-se o transiente de permeação (equação 7):

$$\frac{J(t)}{J_\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (7)$$

Onde τ é o tempo normalizado,

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (8)$$

Integrando-se a equação 7, em função de t , encontra-se a quantidade de hidrogênio (Q_t) que atravessa o metal (sai) em função do tempo, sendo que nas condições de contorno $C_i = 0$ ($t=0$) e $C_L = 0$, obtém-se a equação 9.

$$\frac{Q(t)}{LC_0} = \frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (9)$$

Dado que a equação 9 apresenta uma dependência exponencial com o tempo, a partir de certo ponto (valor de tempo infinito) esta equação torna-se uma reta (Figura 15), dada por:

$$Q = \frac{DC_0}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (10)$$

Daynes (1920) extrapolou essa reta até o valor de $Q_t = 0$, determinando o tempo correspondente e, chamando-o de *time lag* (t_{lag}), como apresentado na Figura 15. Daynes (1920) chamou atenção para o fato de que o valor de t_{lag} é numericamente igual ao termo $L^2/6D$, que aparece na equação 10. Ou seja,

com essa leitura gráfica é possível determinar o valor do coeficiente de difusão D .

Figura 15 Determinação do t_{lag} através da extrapolação do trecho linear da equação 9. A equação 9 corresponde a linha cheia completa; enquanto que a equação 10 corresponde ao trecho linear. (KRANK, 1975). Modificado.

O t_{lag} é definido como o tempo necessário para alcançar o estado estacionário após iniciar o carregamento com hidrogênio. Por ser um método que não precisa de cálculos complicados, foi rapidamente adotado para o cálculo do coeficiente de difusão.

D é o coeficiente de difusão de um elemento num metal puro e monocristalino, isto é, a difusão ocorre através de lacunas e interstícios da rede cristalina.

No entanto, o interesse normalmente está na difusão do elemento num material metálico que contém elementos de liga, inclusões, diferentes fases sólidas, contornos de grão, discordâncias e outras imperfeições. Por tal motivo, ocorre a diferenciação na simbologia, identificando-se para esses casos, o coeficiente de difusão efetivo ou aparente: D_{eff} .

A norma ASTM G148-97 adota essa simbologia:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D_{eff}} \quad (11)$$

Tendo o valor de t_{lag} , igual a $L^2/6D$, obtido pelo trabalho de Daynes (1920), Devanathan e Stachurski (1962) perceberam que introduzindo este valor de tempo na equação 7, transiente de permeação, obtém-se que o t_{lag} é o tempo correspondente a 0,63 do fluxo estacionário.

Disso resultou o procedimento simplificado que é utilizado atualmente para a determinação do t_{lag} e do D_{eff} , o qual é basicamente o processo inverso da análise teórica aqui exposta. Isto é, experimentalmente, obtém-se a curva de transiente de permeação. Facilmente, lê-se nessa curva o valor do fluxo do estado estacionário (J_{∞}). Em seguida, basta tomar, na mesma curva experimental, o tempo correspondente a 0,63 desse fluxo ($0,63J_{\infty}$). Essa leitura de tempo é o valor de t_{lag} . Esse método está apresentado na Figura 16.

Figura 16 Método de obtenção do t_{lag} , t_b : *breakthrough time* e t_r : *relaxation time*, a partir de curva de permeação experimental. (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962). Modificado.

Este resultado tem concordância com a teoria clássica dos sistemas de controle, onde os sistemas de primeira ordem apresentam uma resposta à função degrau unitário (OGATA, 1998), como a apresentada na Figura 17. Para este tipo de sistema, se a velocidade nos primeiros instantes do transiente

(inclinação $1/\tau$) fosse constante, o estado estacionário seria completado após uma constante de tempo, que corresponde a 0,63 do estado estacionário da curva do transiente.

Figura 17 Resposta de um sistema de primeira ordem da função degrau unitário (OGATA, 1998). Modificado.

Devanathan e Stachurski (1962) ainda apresentam outro método para a obtenção da difusividade aparente. Este método consiste na extrapolação do transiente (J_t) até o valor $J_t = 0$, obtendo-se o tempo necessário para os primeiros átomos de hidrogênio atravessarem a membrana. Este parâmetro foi denominado *breakthrough time* (t_b) (Figura 16). Através de tratamento matemático análogo ao utilizado para o t_{lag} , Devanathan e Stachurski (1962) mostraram que a difusividade aparente pode ser obtida conforme a equação 12.

$$t_b = \frac{L^2}{15,3D_{eff}} \quad (12)$$

3.6.3 Coeficiente de difusão e quantidade de sítios de ancoramento de hidrogênio

A quantidade e localização dos sítios de ancoramento – *traps* - afetam os parâmetros de difusão de hidrogênio, tais como o coeficiente de difusão, a quantidade de hidrogênio dissolvido e a distribuição do hidrogênio na microestrutura, afetando a suscetibilidade do material aos danos provocados pelo hidrogênio. (BERNSTEIN, 1970)

A presença de sítios de ancoramento amplia o intervalo de valores obtidos experimentalmente para a difusividade em aços. Na Figura 18 estão apresentados resultados de difusividade aparente, que mostram grandes diferenças entre si, com variação na ordem de grandeza de 10^{-9} a $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Este comportamento disperso está relacionado com as diferenças de níveis de tensão interna e diferentes tipos de sítios de ancoramento de hidrogênio para os diferentes aços (ORIANI, 1967).

Figura 18 Difusividade aparente do hidrogênio em aços com estrutura ferrítica. D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) e T (K), as letras indicam diferentes aços (ORIANI, 1967).

Têm-se diferentes modelos para representar as energias associadas aos *traps* de hidrogênio, os modelos mais citados apresentam diferença das energias na vizinhança dos *traps* (ORIANI, 1970; CHOO; LEE, 1982; YANG et al., 1988).

Na Figura 19 são apresentados estes modelos mostrando as energias associadas aos sítios de ancoramento de hidrogênio, com as respectivas energias de ativação para os diferentes movimentos que o hidrogênio pode realizar no interior da estrutura do aço.

Inicialmente, tem-se a energia livre de Gibbs do hidrogênio dissolvido associada ao reticulado (G_L), a qual é maior do que a energia livre de Gibbs associada ao sítio de ancoramento (G_T). Nota-se pela Figura 19 que o aprisionamento do hidrogênio num sítio de ancoramento é uma transformação viável, uma vez que a energia G_T é menor do que a G_L , levando a uma variação de energia livre de Gibbs (ΔG) negativa para essa transformação. Entre as movimentações possíveis tem-se a simples difusão do hidrogênio pelo reticulado. Essa movimentação requer uma energia de ativação (E_d). Por sua vez, a movimentação do hidrogênio pode ocorrer a partir do reticulado em direção a um sítio de ancoramento vencendo a energia de ativação (E_s). Na Figura 19 são apresentadas as diferenças dos modelos teóricos citados, estes diferem na energia de ativação (E_s). Esta energia pode ser maior que a energia no reticulado ($E_s > E_d$), assim tem-se uma barreira energética a ser vencida para atingir os *traps* (ORIANI, 1970); Choo e Lee (1982) propõem um modelo onde esta barreira energética é menor que a energia para a movimentação no reticulado ($E_s < E_d$), facilitando o aprisionamento do hidrogênio no *trap*. Por último tem-se um modelo mais simples onde a energia para atingir os *traps* é a mesma para a movimentação no reticulado $E_s = E_d$ (YANG et al., 1988). Já o processo inverso, ou seja, a retirada de hidrogênio do sítio de ancoramento em direção ao reticulado, requer a maior energia de ativação (E_a). A Figura 19 resume o que se espera em termos de viabilidade termodinâmica e dificuldade cinética para as diferentes movimentações atômicas.

Figura 19 Níveis de energia ao redor dos sítios de ancoramento de hidrogênio, modelo de: a) ORIANI, 1970, b) CHOO; LEE, 1982, c) YANG et al., 1988. G_L : energia livre no reticulado; G_T : energia livre no *trap*; ΔG : diferença entre G_T e G_L ; E_d : energia de ativação para difusão; E_a : energia de ativação para movimentar o H do *trap* até o reticulado; E_s : energia de ativação nas vizinhanças do *trap* (notar que E_s pode ser maior, menor ou igual à E_d). Modificado.

Muitas pesquisas têm sido feitas visando calcular a energia de ativação E_a (Figura 19). Na Tabela 6 é apresentada uma classificação dos sítios de ancoramento em função da energia de ativação E_a .

Vale destacar que a maioria destes valores foram obtidos há mais de três décadas com aços com teores relativamente altos de carbono e enxofre. Atualmente as pesquisas e determinação destes valores são quase inexistentes. Estes valores são determinados por diferentes técnicas como análise de dessorção térmica (*Thermal Desorption Analysis-TDA*) e permeação, em conjunto com diferentes modelos matemáticos, fato que pode

levar a obtenção de diferentes valores para um mesmo tipo de sítio. Na Tabela 6 são apresentados alguns exemplos destes valores. Nota-se que a energia de ativação, E_a , é dada em unidades de kJ.mol^{-1} , isto é, a energia necessária para liberar um mol de hidrogênio daquele tipo de sítio de ancoramento.

Outro ponto que deve ser lembrado é que os sítios de ancoramento apresentam diferentes naturezas (composição química) e formas, por exemplo, as interfaces (de inclusões, contornos de grão e discordâncias) devem ser medidas com unidade de superfície, enquanto as lacunas, são medidas por quantidade de indivíduos, como o mol, ou simplesmente, número de lacunas por volume de material. Isso prejudica a comparação dos valores de energia de ativação obtidos.

Tabela 6 Energia de ativação (E_a) para vários sítios de ancoramento de hidrogênio em ferro α .

Sítio de ancoramento	E_a (kJ.mol^{-1})	Referência
Contorno de grão	17,1	Choo; Lee, 1982
Lacunas	46	Gibala; Kumnick, 1977
Discordâncias	59	Kumnick; Johnson, 1980
Interface AlN-ferrita	65	Podgurski; Oriani, 1972
Interface MnS-ferrita	72	Lee; Lee, 1983
Interface Al_2O_3 -ferrita	79	Lee; Lee, 1986
Interface Fe_3C -ferrita	84	Lacombe <i>et al.</i> , 1977
Interface TiC-ferrita	87	Lee; Lee, 1984

Segundo a norma ASTM G148-97, um método para visualizar a diferença de quantidade de sítios de ancoramento num mesmo material é realizar transientes sucessivos, assim, se o primeiro transiente está localizado em tempos maiores do que o segundo, indica que existe uma certa quantidade de *traps* que estão afetando a permeabilidade.

Outro método que mostra a presença de sítios de ancoramento de hidrogênio é a comparação do formato do transiente calculado com a equação 7, com o resultado obtido experimentalmente: se a inclinação experimental é menos acentuada do que o previsto (Figura 20) pela segunda lei de Fick, tem-se a presença de sítios de ancoramento, já o caso contrário indica condições

instáveis (tais como corrosão em fresta ou por pite) da superfície de entrada ou saída do hidrogênio (ASTM G148-97).

Figura 20 Curva de permeabilidade normalizada e seu ajuste (RAMUNNIA; DE PAIVA; COELHO DE MIRANDA, 2006). Modificado.

Vários tipos de defeitos atuam como aprisionadores de hidrogênio, por exemplo discordâncias, contornos de grão, interfaces (carbonetos/matriz) (IYER; PICKERING, 1990). Segundo Oriani (1970) a quantidade de sítios de ancoramento pode ser calculada pela equação 13.

$$N_T = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_I}{D_{eff}} - 1 \right) N_A \quad (13)$$

N_T é o número de sítios de ancoramento por unidade de volume, N_A é o número de Avogadro, D_I o coeficiente de difusão característico para cada material, D_{eff} é o coeficiente de difusão aparente e C_0 a concentração de hidrogênio no metal, que pode ser calculada (ASTM G148-97) a partir da primeira lei de Fick com a equação 14.

$$J_\infty = D_{eff} \frac{C_0}{L} \quad (14)$$

Para avaliar a difusão aparente (D_{eff}), a concentração de hidrogênio (C_0) e o número de sítios de ancoramento, tem-se utilizado amplamente o método de t_{lag} (DAYNES, 1920 ou DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962, sendo este último o mais utilizado), conjuntamente com as equações 13 e 14. Após a obtenção

da curva de permeabilidade, pelo método eletroquímico, tais procedimentos de cálculo são extremamente simples e dão informações importantes sobre a presença de hidrogênio atômico nos aços.

3.6.4 Coeficiente de difusão do hidrogênio em aços

Para fazer uma comparação entre os resultados de coeficientes de difusão aparente (D_{eff}), obtidos por diferentes pesquisadores, em aços microligados a temperatura ambiente, foram compilados na Tabela 7 valores encontrados, com esta revisão bibliográfica, sempre obtidos pelo método eletroquímico.

A Tabela 7 mostra que os valores de D_{eff} apresentam pequenas diferenças quando a microestrutura é semelhante entre os aços. Além disso, nota-se que há uma tendência para os valores de D_{eff} em função da microestrutura, isto é, o D_{eff} diminui na seguinte sequência microestrutural Ferrita/Perlita (F/P), Ferrita/Ferrita Acicular (F/FA), Bainita (B) e Martensita (M). É claro que se deve esperar também algum efeito das condições experimentais (correntes e potenciais aplicados e composição química dos eletrólitos) sobre o valor experimental de D_{eff} . No entanto, a razão da microestrutura ser um fator determinante para o valor de D_{eff} está na quantidade de sítios de ancoramento de hidrogênio que difere com os microconstituintes de cada tipo de aço.

Tabela 7 Valores de difusividade aparente D_{eff} . F/P: ferrita/perlita, F/FA: ferrita/ferrita acicular, B: bainita, M/A: microconstituente martensita/austenita.

	Microestrutura	Solução de carga/pH	D_{eff} (cm ² .s ⁻¹)	Método	Referência
Aço baixo C	Recozido (F/P)**	0,1N NaOH + Na ₂ S.H ₂ O	1,05E-05	t_{lag}	LUU, WU, 1996
HSLA*	F/P	Solução A + H ₂ S	9,27E-06	t_{lag}	PARK et al., 2008
HSLA*	F/B	Solução A + H ₂ S	4,44E-06	t_{lag}	PARK et al., 2008
HSLA*	F/AF	Solução A + H ₂ S	4,29E-06	t_b	KIM et al., 2008
HSLA*	F/AF	Solução A + H ₂ S	4,05E-06	t_{lag}	PARK et al., 2008
Aço Alto C	Esferoidizado (F/Carboneto Globulizado)	0,1N NaOH + Na ₂ S.H ₂ O	3,50E-06	t_{lag}	LUU, WU, 1996
Aço Alto C	Recozido (F/P)**	0,1N NaOH + Na ₂ S.H ₂ O	2,96E-06	t_{lag}	LUU, WU, 1996
X52	F/P	0,5%NaCl + H ₂ S	2,92E-06	t_{lag}	ZHOU et al., 2013
Aço Alto C	Normalizado (F/P)**	0,1N NaOH + Na ₂ S.H ₂ O	2,78E-06	t_{lag}	LUU, WU, 1996
X65	F/P	Bicarbonato	1,06E-06	t_b	CHENG, 2007
X70	solda	0,1NaOH	9,99E-07	t_{lag}	SKJELLERUDSVEEN et al., 2010
X70	F/P	0,1NaOH	7,28E-07	t_{lag}	SKJELLERUDSVEEN et al 2010
HSLA*	F/P	0,1N NaOH + Na ₂ SH ₂ O	5,21E-07	t_{lag}	WANG et al., 2002
HSLA*	solda-B	0,1N NaOH + Na ₂ SH ₂ O	4,21E-07	t_{lag}	WANG et al., 2002
Aço Alto C	Temperado (Martensita)**	0,1N NaOH + Na ₂ SH ₂ O	3,70E-07	t_{lag}	LUU, WU, 1996
X120	B/F/M/A	Solução A + H ₂ S	2,77E-07	t_{lag}	HUANG et al., 2010
X70	F/FA	0,05M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃	2,63E-07	t_{lag}	DONG et al., 2009
HSLA*	F/FA	Solução A + H ₂ S	2,40E-07	t_{lag}	SERNA et al., 2005
X120	B	Solução A + H ₂ S	2,37E-07	t_{lag}	HUANG et al., 2010
X80	B/F/M/A	0,05M H ₂ SO	2,00E-07	t_{lag}	XUE; CHENG, 2011
X120	B/M/A	Solução A + H ₂ S	1,94E-07	t_{lag}	HUANG et al., 2010
HSLA*	F/P*	Solução A + H ₂ S	1,50E-07	t_{lag}	SERNA et al., 2005
X100	B/F	0,05M H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃	1,04E-08	t_{lag}	DONG et al., 2009

* Não é informado o grau do tubo

** O autor supõe a microestrutura pelo tratamento térmico

Numa estrutura martensítica as discordâncias são os principais sítios de ancoramento de hidrogênio (FRAPPART et al., 2010; WANG, 2002). Portanto, com o aumento na quantidade de martensita aumentam os sítios de ancoramento de hidrogênio, que, por sua vez, geram uma diminuição nos valores de D_{eff} .

Segundo Huang et al. (2010) com uma maior capacidade da microestrutura de ancorar hidrogênio, tem-se, como consequência, uma maior suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio. No entanto, considera-se que esta afirmação será válida apenas para materiais com mesma composição química, mesmos microconstituintes e distribuídos da mesma maneira, diferenciando-se apenas pelas quantidades desses microconstituintes (consequência, por exemplo, de distintos tratamentos termomecânicos). Isso porque é esperado que a modificação da natureza dos microconstituintes leve a diferentes tenacidades dos materiais.

Segundo Wang et al. (2002) as interfaces carboneto/ferrita em aços perlíticos são sítios preferenciais para o acúmulo irreversível de hidrogênio. Estruturas como ferrita acicular e bainita atuam como acumuladores reversíveis do hidrogênio, sendo que a diminuição na eficiência de aprisionamento de hidrogênio segue a seguinte ordem: perlita degenerada, bainita e ferrita acicular (PARK et al., 2008).

Grabke e Riecke (2000) estudando a permeabilidade de hidrogênio encontraram que os elementos Cr e Si diminuem a permeabilidade do hidrogênio no aço, sendo que o Cr atua como sítio preferencial para os átomos de hidrogênio e com o aumento do Si tem-se uma diminuição da solubilidade do hidrogênio; outros elementos em solução sólida como Ni, Sn, Cu, P, não apresentaram uma correlação com a permeabilidade. Já para precipitados como carbonetos e nitretos de Mo, V, Nb, Ti e Zr foi encontrado que estes elementos geram sítios preferenciais para o acúmulo irreversível de hidrogênio, mas não foi encontrada uma correlação entre a quantidade de hidrogênio acumulado nestes sítios e a ocorrência de trincamento induzido por hidrogênio (GRABKE; RIECKE, 2000). Os autores não explicam a causa, mas supõe-se que isso seja consequência do diminuto tamanho destes carbonetos, que impedem a nucleação da trinca.

Os principais sítios de ancoramento de hidrogênio em aços perlíticos e esferodizados são as interfaces carboneto/ferrita, já para aços martensíticos são as interfaces das ripas de martensita e discordâncias. (LUU; WU, 1996)

Ramunnia; de Paiva; Coelho de Miranda (2006), realizaram ensaios de permeabilidade de hidrogênio num aço SAE 1008, obtendo curvas normalizadas ($J(t)/J_{\infty}$) de permeabilidade de hidrogênio em função do tempo e realizaram o ajuste através das equações teóricas integradas da segunda lei de Fick, como apresentado na Figura 20. Conforme mencionado anteriormente, a presença de sítios de ancoramento acentua a inclinação da curva experimental (ASTM G148-97). Baseado nisso, o desvio apresentado do modelo calculado a partir da segunda lei de Fick (Figura 20) foi atribuído, pelos autores (RAMUNNIA; DE PAIVA; COELHO DE MIRANDA, 2006), à presença de sítios de ancoramento no aço. Ainda segundo os autores (RAMUNNIA; DE PAIVA; COELHO DE MIRANDA, 2006) tais sítios são as interfaces entre a cementita e a ferrita, que levam a uma diminuição na difusividade de hidrogênio.

Do exposto anteriormente, nota-se que os sítios de ancoramento são classificados em dois tipos, reversível ou irreversível. A relação do tipo de sítio sobre a resistência ao trincamento induzido pelo hidrogênio é discutida na literatura, mas não há consenso. Há autores (PRESSOUYRE; BERNSTEIN, 1979) que consideram que os sítios irreversíveis são os mais prejudiciais à resistência ao trincamento induzido por hidrogênio. Quando estes se encontram acumulados em uma pequena região e atingem tamanhos maiores de $1\mu\text{m}$, estes fatores acompanhados de regiões de baixa ductilidade aumentam a suscetibilidade ao trincamento.

Por outro lado, outros autores (LUPPO, GARCIA-OVEGERO, 1991; GRABKE; RIECKE, 2000) consideram os sítios reversíveis como prejudiciais, porque estes acumulam hidrogênio por um tempo menor que os sítios irreversíveis e podem atuar como fontes de hidrogênio. Estes sítios diminuem a mobilidade dos átomos de hidrogênio aumentando a concentração no interior do metal, assim, os átomos têm a possibilidade de migrar até locais onde é atingida a concentração crítica de hidrogênio e é nucleada uma trinca.

Pressouyre (1980) apresenta um estudo mais detalhado do efeito dos sítios reversíveis e irreversíveis na fragilização por hidrogênio, destacando que os sítios reversíveis podem atuar como fontes de hidrogênio, este comportamento é determinado pela energia de ativação com valores intermediários da Tabela

6. Então em materiais pré-carregados com hidrogênio, que possuem este tipo de sítios que atuam como fontes de hidrogênio são alcançadas mais rapidamente as concentrações críticas de hidrogênio e o trincamento pode ocorrer, o autor não especifica qual tipo de sítio é mais prejudicial quanto à resistência ao trincamento.

A resistência ao trincamento induzido por hidrogênio de um material se encontra ligada com fatores como a concentração de hidrogênio no aço, bem como a distribuição dos sítios reversíveis ou irreversíveis pela matriz, assim, uma distribuição uniforme de sítios irreversíveis pode diminuir a suscetibilidade ao trincamento (PRESSOUYRE; BERNSTEIN, 1979). Além disso, há também o fator tenacidade da matriz, que dependendo dos microconstituintes terá a capacidade de deformar aliviando as tensões provocadas pelo acúmulo de hidrogênio ou, caso contrário, com estruturas pouco dúcteis, ao redor dos sítios de ancoramento, que podem nuclear e propagar trincas com maior facilidade.

3.7 FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO (HYDROGEN INDUCED CRACKING - HIC)

A fratura induzida por hidrogênio é uma das falhas provocadas pela entrada e recombinação de hidrogênio atômico no metal. O termo Hydrogen Induced Cracking (HIC) foi uma denominação introduzida para descrever a fratura de tubulações e vasos de pressão de aços microligados utilizados na indústria de petróleo e gás (NACE TM0284-2011). A fratura induzida pelo hidrogênio normalmente é reportada em tubulações de aços ARBL expostos a ambientes ácidos (*sour gas*) encontrados na indústria do petróleo e gás. Mas, também, tem sido citada em outros setores industriais, por exemplo, tanques contendo ácido fluorídrico anidro, em células eletroquímicas e em tubulações nas quais é aplicada proteção catódica (SASTRI; GHALI; ELBOUJDAINI, 2007).

O aparecimento do trincamento induzido por hidrogênio depende da resistência mecânica do aço, microestrutura, temperatura e do teor de H₂S no eletrólito. A fratura induzida por hidrogênio aparece tipicamente em temperaturas abaixo de

90°C, sendo mais severa à temperatura ambiente. Este tipo de falha aparece orientada paralela ao sentido de laminação da chapa, e seu aparecimento está estreitamente ligado com a presença de inclusões alongadas e bandas de segregação. Esta falha aparece na ausência de tensão externa e se propaga na forma de linhas ou degraus (SASTRI; GHALI; ELBOUJDAINI, 2007). O trincamento induzido por hidrogênio pode apresentar diferentes morfologias, dependendo das características macroestruturais e da distribuição das inclusões e das regiões preferenciais para a propagação (PALMER; KING, 2004). A Figura 21 apresenta diferentes morfologias do trincamento induzido por hidrogênio.

Figura 21 Morfologias da falha por HIC. Os retângulos brancos representam regiões de acúmulo de hidrogênio, com nucleação das trincas; as linhas finas representam a propagação das trincas. a) Bolhas na superfície da tubulação. b) Uma bolha apresentando SSC. c) Fratura ao longo da região central da tubulação. d) Fratura ao longo da região central com a fratura emergindo até a superfície. e) Fratura próxima da superfície da tubulação. f) Fratura emergindo até a superfície a qual tem morfologia de corrosão localizada (PALMER; KING, 2004). Modificado.

A Figura 22 apresenta o aspecto da falha provocada por bolhas na superfície, caso da Figura 21a. Já a Figura 23 é um caso típico do esquema apresentado

na Figura 21c, na qual as trincas são nucleadas na região central da chapa e se propagam em forma de degraus.

Figura 22 (a) Superfície de um tubo API 5L X65 apresentando bolhas provocadas por hidrogênio. (b) Seção transversal de uma das bolhas apresentadas em (a) (HINCAPIE-LADINO; ALONSO-FALLEIROS, 2015).

Figura 23 Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65, teste NACE TM0284 Solução A, aumento: 100X, polimento: 1μm, sem ataque metalográfico, microscopia óptica (HINCAPIE-LADINO, 2012).

Na Figura 24 é apresentado o esquema do mecanismo do trincamento induzido por hidrogênio. Este se inicia com a corrosão do aço no meio aquoso (*sour gas*) onde são gerados átomos de hidrogênio (H) na superfície do aço, parte destes átomos de hidrogênio pode se combinar e formar moléculas (H₂) que não são dissolvidas pelo metal. Por outro lado, parte do hidrogênio atômico formado na superfície e na presença de H₂S não consegue combinar-se,

difundindo-se pela rede cristalina. Os átomos de hidrogênio difundem pela estrutura metálica até atingirem sítios preferenciais de ancoramento, onde, ao ser atingido o limite de solubilidade, são formadas moléculas, as quais geram tensões localizadas, podendo causar a nucleação de trincas, que se propagam ao longo dos constituintes frágeis, que geralmente se encontram no sentido da laminação na região central da espessura do tubo (SHINOHARA; HARA, 2012).

Figura 24 Mecanismo da fratura induzida por hidrogênio em ambiente contendo H_2S (HINCAPIE-LADINO; ALONSO-FALLEIROS, 2015).

Os principais sítios de aprisionamento de hidrogênio são: interfaces de constituintes frágeis (LEE; LEE, 1984), interfaces matriz/inclusão (NIETO et al., 2012) e outros defeitos cristalinos (CHOO; LEE, 1982). A região central, devido à segregação, é o principal sítio de propagação do trincamento porque geralmente nesta região estão os principais locais de nucleação de trincas e fases duras que facilitam a ocorrência e propagação das falhas.

A utilização de dutos em ambientes *sour gas* tem sido limitada ao grau X65 ou inferiores (KALWA; HILLENBRAND, 2012), já que graus maiores apresentam microestruturas mais susceptíveis ao trincamento induzido por hidrogênio. Com os novos projetos de ligas e novos processos de laminação controlada, dutos de grau X70 têm mostrado bom desempenho em testes de laboratório

baseados na norma NACE TM0284 solução A. Além disso, também há relato de desempenho aceitável (negociação dos critérios) em testes de trincamento induzido por hidrogênio para o grau X80, em solução saturada com H_2S , pH 3 e 1 bar (KALWA; HILLENBRAND, 2012).

Para aumentar a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio, devem ser tomadas várias medidas como: diminuir a concentração de átomos de H dissolvidos, diminuir os sítios preferenciais de ancoramento de hidrogênio para que não seja atingida a concentração limite de hidrogênio que provoca o trincamento (ELBOUJDAINI; REVIE, 2009) e controlar as microestruturas formadas durante o resfriamento acelerado.

A quantidade de hidrogênio dissolvido pode ser diminuída, em soluções com pH maior do que 4,5, com a adição de elementos de liga como Cu e Cr. O Cu estabiliza a camada de sulfeto de ferro diminuindo a quantidade de hidrogênio que é dissolvido pelo aço (ELBOUJDAINI; REVIE, 2009, GRAY, 2012). Quando é utilizado Cu para aumentar a resistência ao HIC, deve-se evitar o uso de Mo porque este destrói as propriedades protetoras da camada de sulfeto de ferro (GRAY, 2012). Em eletrólitos ácidos (pH < 4,5 aproximadamente) a adição de elementos de liga não tem um papel de destaque porque a camada de sulfeto não é estável, por isso é importante desenvolver outras tecnologias para prevenir o trincamento induzido por hidrogênio (SHINOHARA; HARA, 2012).

A suscetibilidade ao HIC está estreitamente relacionada com a composição química dos aços e com os parâmetros de processo, já que estes afetam a formação de inclusões e a facilidade do material acomodar hidrogênio na rede cristalina (HUANG et al., 2010). O controle das inclusões não metálicas e da segregação no centro da chapa são as mais importantes considerações na produção de aços resistentes ao trincamento induzido por hidrogênio (HUANG et al., 2010, XUE; CHENG, 2011). Inclusões alongadas de MnS são sítios preferenciais para a nucleação de trincas pelo acúmulo de hidrogênio, estes locais foram os primeiros reportados na literatura como sítios de nucleação de trincas. Estudos realizados em tubos API 5L X80 e X100 mostraram que, em materiais com baixa quantidade de inclusões de MnS, as trincas estão

associadas às inclusões enriquecidas de Al e Si (JIN; LIU; CHENG, 2010, XUE; CHENG, 2011).

A adição de Ca é o principal método para o controle das inclusões em aços para tubulações resistentes ao trincamento induzido por hidrogênio. A relação Ca/S deve ser controlada cuidadosamente, sendo recomendado um valor próximo de 2,0 (ELBOUJDAINI; REVIE, 2009, GRAY, 2012). Por sua vez, quando se tem valores altos de S, não é recomendado o tratamento com Ca (ELBOUJDAINI; REVIE, 2009), pois são formados aglomerados (*clusters*) de Ca-O-S que aumentam a suscetibilidade ao trincamento (MA et al., 2000). Por tal motivo é importante controlar cuidadosamente os teores de S, Ca e O simultaneamente, de modo a prevenir o trincamento induzido por hidrogênio. A limpeza do aço e o tratamento das inclusões unicamente não garantem a resistência ao trincamento (ELBOUJDAINI; REVIE, 2009).

São sítios de ancoramento de hidrogênio as interfaces como: ferrita/carboneto, interfaces da perlita, interface ferrita/cementita esferoidizada, (LIOU; WANG; HSIEH, 1996, WANG et al., 2002). Além disso, também são sítios de ancoramento as interfaces e as discordâncias de estruturas martensíticas (WANG et al., 2002). Como as regiões de bandejamento apresentam maior quantidade desses tipos de interfaces, elas se tornam locais mais susceptíveis à nucleação e propagação de trincas. Elementos que segregam, tais como, C, Mn, S e P devem ser mantidos em baixas concentrações para favorecer a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (NIETO et al., 2012, ISHIKAWA et al., 2012). A Figura 25 apresenta uma trinca propagando na interface ferrita/perlita, presente na região central da espessura de um tubo API 5L X65 (HINCAPIE-LADINO, 2012).

O resfriamento acelerado é uma parte fundamental no processo de laminação controlada porque refina os grãos durante o resfriamento melhorando as propriedades mecânicas, o resfriamento acelerado diminui a segregação de carbono eliminando a formação de estruturas bandeadas favorecendo as microestruturas ferríticas finas e bainíticas homogêneas, estes fatores resultam no aumento da resistência a trincamento induzido por hidrogênio (TAMEHIRO et al., 1985, HOF et al., 1987). Vale lembrar que, por outro lado, um

resfriamento muito rápido também pode causar microestruturas indesejadas que podem causar uma redução na ductilidade a baixas temperaturas (SAMPATH, 2006) com aumento da suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio.

Figura 25 Propagação da trinca induzida por hidrogênio sobre uma banda de segregação de um tubo API 5L X65. Imagem gerada através do sinal de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (HINCAPIE-LADINO, 2012).

A temperatura de início do resfriamento pode afetar a dureza na região central da chapa, pois se for menor que a temperatura A_{r3} , serão formadas estruturas bandeadas contendo constituintes frágeis (GRAY, 2012, ISHIKAWA et al., 2012). Temperaturas de final de resfriamento na faixa entre 400°C e 500°C podem aumentar a resistência a HIC, evitando a formação de estruturas martensíticas que são susceptíveis ao trincamento (GRAY, 2012).

Para obter aços resistentes ao trincamento induzido por hidrogênio deve-se ter em conta tanto os fatores ambientais (H_2S e CO_2) como os de projeto da liga e do processo de laminação.

4 OBJETIVOS

Analisar e comparar o comportamento quanto à resistência à corrosão, permeabilidade de hidrogênio e sua relação com a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio de aços microligados, utilizados na produção de tubos API 5L X65, em ambientes *sour gas*, enfatizando a influência das microestruturas dos materiais como recebidos e tratados termicamente.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e procedimentos experimentais necessários para o estudo comparativo da resistência à corrosão, permeabilidade do hidrogênio e suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5L X65. Para tais fins foram realizados ensaios eletroquímicos de resistência à corrosão (método da polarização linear) e ensaios de permeabilidade de hidrogênio. Além disso, foram realizados ensaios de trincamento induzido por hidrogênio tomando-se por base as recomendações da norma NACE TM0284-2011. Como apoio, foram realizados exames metalográficos em microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV), além de medidas de dureza.

5.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de tubos de aço API 5L X65 PSL2, as quais diferem em sua composição química e quanto à fabricação das chapas que originaram os tubos. As principais características (forma e dimensões) das amostras estão apresentadas na Tabela 8.

As composições químicas das amostras foram informadas pelas empresas doadoras e estão listadas na Tabela 9.

Tabela 8 Características das amostras dos tubos API 5L X65.

ESPECIFICAÇÃO	IDENTIFICAÇÃO	DIMENSÕES (mm)		OBSERVAÇÕES
		Espessura	Diâmetro Externo	
API 5L X65 PSL2	X65A	20,6	813	Doação: CBMM.
	X65D	22	460	Doação: Tenaris-Confab.

Tabela 9 Composição química das amostras dos tubos API 5L X65.

	X65A	X65D	Máximo especificado pela norma API 5L PSL2*
C	0,040	0,040	0,160
S	0,001	0,001	0,003
P	0,010	0,005	0,020
Al	0,040	0,035	0,060
Si	0,350	0,330	0,450
Cu	0,050	0,013	0,350
Cr	0,030	0,160	0,450
Mn	1,370	1,520	1,650
Ni	0,060	0,012	0,300
Mo	0,020	0,003	0,350
N	0,004	0,004	0,012
Ti+Nb	0,070	-	0,150
V+Ti+Nb	-	0,059	0,150
CE (Pcm)	0,13	0,14	0,22

* Teores especificados no anexo H da norma API 5L para tubos PSL2 destinados a *sour service*.

5.2 MÉTODOS

No início deste trabalho, além dos tubos tais como recebidos, foram realizados tratamentos térmicos de normalização e têmpera, em amostras dos dois tubos, que geraram diferentes microestruturas.

Foram realizados ensaios de polarização linear utilizando-se um eletrólito composto de 5% NaCl (cloreto de sódio) e 0,5% CH₃COOH (ácido acético) em água destilada e deionizada, a qual corresponde à solução A da norma NACE TM0284-2011.

Os ensaios de permeabilidade de hidrogênio foram realizados utilizando-se a solução A da NACE TM0284-2011 na superfície de geração de hidrogênio e 0,2M NaOH na superfície de saída.

Os ensaios de trincamento induzido por hidrogênio foram feitos na solução A e baseados nas recomendações da norma NACE TM0284-2011.

Também foram realizadas as caracterizações microestruturais dos aços antes e após os tratamentos térmicos e caracterização da morfologia de corrosão utilizando-se microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV- Tipo FEI Quanta 450 FEG), equipado com acessório para espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do PMT-USP.

5.2.1 Tratamentos térmicos

De cada tubo API 5L X65 foram retiradas 16 amostras com dimensões 20mm x 20mm x 100mm para a realização de tratamentos térmicos e, posteriormente, produzir corpos de prova para cada um dos ensaios.

Amostras de cada tubo foram tratadas a 950°C durante 30 min e normalizadas (AN, DN), outro grupo de amostras foi tratado a 1200°C durante 30 min e temperado em água (AT, DT). Estes tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular a vácuo disponível no Laboratório de Transformação de Fases do PMT-USP, para evitar possível descarbonetação do aço. Após tratamentos térmicos foram retiradas amostras de cada condição, lixadas e polidas até pasta de diamante de 1µm e atacadas com reagente nital 2%. Todas as condições foram caracterizadas através de medidas de microdureza (0,3HV)

em toda a espessura dos tubos; as medidas foram realizadas em microdurômetro da marca SHIMADZU HMV2TAW, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do PMT-USP.

Tais tratamentos térmicos foram realizados com o objetivo de comparar as diferentes microestruturas quanto à resistência à corrosão, permeabilidade de hidrogênio e sua relação com a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio.

5.2.2 Ensaios de polarização linear

A resistência à corrosão foi avaliada mediante a determinação da Resistência de Polarização (R_p) pelo método da Polarização Linear. Este método é baseado na obtenção de dados de corrente em potenciais próximos do potencial de corrosão. A R_p é a tangente à curva de polarização obtida no potencial de corrosão (sobretensão zero), e indica a resistência à corrosão de um determinado material, num determinado eletrólito. Quanto menores os valores de R_p , maiores são as taxas de corrosão. Como foi desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão uniforme, a técnica deve ser utilizada exclusivamente para avaliação deste tipo de corrosão, e a utilização desta técnica em materiais que se passivam pode levar a erros nos resultados obtidos.

Realizando a derivada da equação de Wagner e Traud (equação 15) obtém-se a equação 16 ou equação de Stern e Geary que é a base do método de polarização linear.

$$i = i_{\text{corr}} \left[e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{2,303\Delta E}{b_c}} \right] \text{ [A/cm}^2\text{]} \quad (15)$$

$$\frac{di}{d\Delta E} = i_{\text{corr}} \left[\left(\frac{2,303}{b_a} \right) e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}} - \left(\frac{2,303}{b_c} \right) e^{\frac{2,303\Delta E}{b_c}} \right] \text{ [\Omega.cm}^2\text{]} \quad (16)$$

Onde: $\Delta E = E - E_{\text{corr}}$, com E igual ao potencial de eletrodo aplicado, E_{corr} é o potencial de corrosão, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, b_a e b_c são os valores dos declives de Tafel anódico e catódico.

A resistência de polarização é definida como a tangente à curva ΔE contra i (equação 17), no ponto da sobretensão igual a zero ($\Delta E = 0$).

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{di} \right)_{\Delta E=0} [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (17)$$

Assim, a partir da equação 16 fazendo-se $\Delta E = 0$ obtém-se a densidade de corrente de corrosão que está relacionada com os declives de Tafel e a R_p através da equação 18 (WOLYNEC, 2003).

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|) R_p} [\text{A/cm}^2] \quad (18)$$

A Figura 26 apresenta uma curva de polarização linear esquemática, para a obtenção da R_p . Nota-se que o valor da R_p é a tangente à curva de polarização no ponto do E_{corr} .

Figura 26 Esquema de uma curva de polarização linear para a obtenção da resistência de polarização (R_p).

Como já mencionado o método de polarização linear foi desenvolvido para um metal cujas reações catódicas e anódicas são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel, portanto não pode ser utilizado em casos onde ocorrem corrosão localizada (pite) ou corrosão controlada por difusão. Outros casos onde o cálculo da R_p não tem validade são quando o sistema requer tempo para alcançar o estado estacionário e o potencial de corrosão varia com o tempo, falta de linearidade das curvas de polarização próximas do potencial de corrosão e quando os eletrólitos são altamente resistivos (GONZÁLEZ et al., 1985).

Para o cálculo da i_{corr} pelo método de polarização linear necessita-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c , por tal motivo o parâmetro R_p tem sido utilizado diretamente no monitoramento da corrosão ou na comparação da resistência à corrosão entre materiais distintos, sem que se conheça o valor real da i_{corr} .

No entanto, o cálculo da i_{corr} pode ser feito a partir da curva de polarização linear, obtida experimentalmente, mediante o ajuste de curvas com a aplicação do método de regressão dos mínimos quadrados (MANSFELD, 1973). Este método, segundo Mansfeld e Oldham (1971), deve ser aplicado à equação 19,

a qual é obtida pela substituição de i_{corr} a partir da equação de Stern e Geary (equação 18) na equação de Wagner e Traud (equação 15), o que origina o seguinte resultado:

$$2,303.R_p.i = \frac{b_a|b_c|}{(b_a+|b_c|)} \left[e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{2,303\Delta E}{b_c}} \right] \quad (19)$$

Este método necessita de certos cuidados para que o processo de ajuste seja válido. Deve-se procurar evitar a introdução de erros no início do processo, isto é, no valor de R_p determinado experimentalmente. Um erro comum é a obtenção de R_p em valores distantes do E_{corr} . Deve-se lembrar que a linearidade da curva de polarização se dá em ΔE próximos de zero, na medida em que se afasta de E_{corr} a curva se afasta da linearidade. Apesar da determinação da taxa de corrosão por este método ter pouca aceitação por ser de difícil aplicação prática (WOLYNEC, 2003), optou-se, na presente pesquisa, pela sua utilização, uma vez que ela tem a vantagem de fornecer valores precisos da i_{corr} e, conseqüentemente, a perda de espessura por corrosão, neste caso, dos tubos (MANSFELD, 1973, HINCAPIE-LADINO et al., 2013).

5.2.2.1 Eletrólitos

Nos ensaios foram utilizados os eletrólitos de composição química conforme a norma NACE TM0284-2011, Solução A, como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 Composição química da solução A, norma NACE TM0284-2011

Solução A	
NaCl	5,0 % em massa
CH ₃ COOH	0,50 % em massa
Água destilada	
Exemplo (1 L de solução A)	50 g NaCl e 5 g CH ₃ COOH dissolvidos em 945 g de água destilada
pH	2,7±0,1

5.2.2.2 Ensaios de polarização: corpos de prova e procedimentos

Foram recortadas amostras, de cada tipo de material (tal como recebido, normalizado e temperado), utilizando-se máquina de corte de precisão Isomet 1000 da Buehler, a fim de se obter amostras com espessuras próximas a 1 mm, sendo a superfície a ser testada perpendicular ao sentido de laminação (Figura 27). Foi escolhida a seção transversal para a determinação da R_p , pois esta é a seção exposta nos ensaios de permeabilidade e examinada nos ensaios de trincamento induzido por hidrogênio. Como uma das questões é a existência de uma possível correlação entre resistência à corrosão, permeabilidade de hidrogênio e resistência ao trincamento induzido por hidrogênio, optou-se por examinar a mesma seção nos três ensaios.

Figura 27 Superfície a ser examinada nos ensaios de polarização linear: seção transversal do tubo.

As amostras tiveram todas as suas faces lixadas sequencialmente, por lixas de granulometria 100, 220, 320, 400 e 600, deixando-as com formato de lâmina como mostrado na Figura 28.

Figura 28 Corpo de prova antes do ensaio.

Para os ensaios de polarização linear foi utilizado um dos compartimentos da célula de permeabilidade de hidrogênio, conectada a um potenciostato PAR 273A da Princeton Applied Research, ligado a um computador utilizando o programa PowerCORR – 2.47, Princeton Applied Research (Copyright 2003). O contra-eletródo utilizado foi um fio de platina e como eletródo de referência foi utilizado o eletródo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl). A Figura 29(a) apresenta a célula eletrolítica utilizada nos ensaios de resistência de polarização. Todo o arranjo experimental foi construído no interior de uma capela de exaustão de gases, ligada a um lavador de gases, que neutraliza os reagentes ácidos e protege os usuários.

Figura 29 (a) Célula eletrolítica utilizada nos ensaios de polarização linear. (b) Recipiente onde é feita a primeira desaeração.

O eletrólito passou por um processo de desaeração onde foi borbulhado gás nitrogênio. A injeção de N_2 teve duração no mínimo de 1 hora, com vazão superior a 200 mL por minuto por litro de eletrólito, o qual é o valor recomendado pela norma NACE TM0284-2011. Após a desaeração, Figura 29(b), o eletrólito foi transferido à célula eletroquímica até cobrir completamente a amostra a ser ensaiada, e então foi realizada uma segunda desaeração por 15 minutos para garantir a eliminação de todo o oxigênio da solução. Depois se realizou a injeção de H_2S com vazão superior a 100 mL por minuto por litro de eletrólito, a qual foi realizada durante 1 hora. Nesse ponto, a célula eletroquímica foi conectada ao potenciostato, tal como aparece na Figura 30, e tomadas as medidas, iniciando numa sobretensão de -20 mV, fazendo-se um

varrimento de 1 mV.s^{-1} até alcançar uma sobretensão de 20 mV. Os valores de potencial aplicado (E) foram plotados em função da corrente (i), para determinar o valor da resistência de polarização. As medidas foram feitas em intervalos de 10 minutos durante 1 hora, obtendo-se um total de 7 valores de R_p de cada amostra para cada ensaio. Os ensaios foram realizados dentro da faixa de $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$. Estes ensaios foram repetidos três (03) vezes para cada condição material/eletrólito.

Figura 30 Arranjo experimental utilizado no levantamento das curvas de polarização linear (determinação de R_p).

5.2.2.3 Morfologia de corrosão

Após determinação da R_p , os corpos de prova foram examinados em MO e MEV para visualização da morfologia de corrosão.

5.2.3 Ensaio de permeabilidade de hidrogênio

Para a realização dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio foram cortadas amostras com dimensões de 20mm x 20mm x 1mm tal como as utilizadas nos ensaios de polarização linear (Figura 28). Estas passaram por um processo de niquelação de uma de suas faces, que está descrito a seguir.

5.2.3.1 Niquelação

Segundo as recomendações da norma ASTM G148-2003, é necessário recobrir a face de detecção de hidrogênio com uma camada de paládio ou

níquel, a fim de proteger a superfície da amostra. Por conta da disponibilidade do Laboratório de Processos Eletroquímicos do PMT-USP foi realizado o recobrimento com níquel. A área a ser recoberta foi lixada até lixa de granulometria #1200, desengraxada e posteriormente limpa em ultrassom e seca com jato de ar. A face oposta foi isolada com filme plástico adesivo para evitar a niquelação. O eletrólito utilizado para a niquelação foi 15% $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,5% NH_4Cl , 1,5% H_3BO_3 (porcentagens em massa) em água destilada.

Foi utilizada uma célula tipo balão volumétrico com eletrodo de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de níquel (funcionando como anodo) conectados a um potenciostato da EG&G Instruments modelo 362. O arranjo experimental é apresentado na Figura 31. A amostra foi presa no suporte para ser suspensa na solução dentro da célula eletrolítica e o conjunto da amostra com o suporte foi posicionado a fim de deixar a área a ser niquelada em contato com a solução. Foi aplicado um potencial catódico para obter uma densidade de corrente de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. A duração da niquelação de cada amostra foi de 10 minutos. Após a niquelação era retirada a amostra, lavada com água, retirado o filme plástico, lavada novamente com detergente, depois com álcool até a remoção dos resíduos de cola.

Figura 31 Arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição de níquel. (a) Amostras, superfícies lixada até #1200 e, oposta, com filme plástico adesivo; (b) célula ligada ao potenciostato.

5.2.3.2 Permeabilidade de hidrogênio - procedimento

Para a realização dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio foi utilizado o arranjo experimental apresentado na Figura 32. Todo o aparato experimental (com exceção do potenciostato) está contido numa capela de gases especiais disponível no LabH2S do PMT-USP (Laboratório de H₂S, Ensaios com Gases Especiais).

Figura 32 Esquema das ligações da célula de permeabilidade de hidrogênio. ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência, CE: contra-eletródo. Todo o arranjo experimental se encontra dentro da capela de gases disponível no LabH₂S do PMT-USP.

Para a realização dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio foi utilizada uma célula tipo Devanathan-Stachurski (Figura 33), modificada para que no lado de geração de hidrogênio fosse injetado H₂S. Os eletrólitos utilizados foram, no lado de geração de hidrogênio 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (solução A com injeção de H₂S) e do lado de detecção de hidrogênio 0,2M NaOH. As soluções foram desaeradas em recipientes separados, com injeção de N₂ durante 1 hora antes de serem introduzidas na célula, como apresentado na Figura 34a.

Figura 33 Esquema da célula de Devanathan-Stachurski modificada para uso de H_2S . ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência; CE contra-eletrodo.

Foi utilizado um potenciostato PAR 273A da Princeton Applied Research, controlado pelo programa PowerCORR – 2.47, Princeton Applied Research (Copyright 2003), com eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio enrolado de platina como contra-eletrodo. Montou-se a célula de permeabilidade de hidrogênio com a amostra fixada entre as duas células eletroquímicas de geração e detecção de hidrogênio como mostrado na Figura 33 e Figura 32b, com a área niquelada voltada para a célula de detecção (0,2M NaOH).

Figura 34 (a) Primeira desaeração das soluções antes do ensaio de permeabilidade. b) Arranjo experimental do ensaio de permeabilidade de hidrogênio.

As tubulações de entrada de gases também foram utilizadas para injetar as soluções em cada um dos lados da célula eletroquímica, já a saída de gases, dessa parte da célula, foi ligada a um recipiente com 10% NaOH para neutralizar o H_2S . O lado de detecção foi conectado a um recipiente com água a fim de evitar que o ar retorne até a célula (Figura 32). Montada a célula, fez-se a injeção de N_2 na célula de detecção, ainda vazia, durante 15 minutos aproximadamente, a fim de remover todo o ar presente e verificar a selagem da célula. O mesmo procedimento foi aplicado no lado de geração de hidrogênio. Em seguida o eletrólito de 0,2M NaOH foi transferido à célula (lado da detecção de hidrogênio) até cobrir completamente a amostra, e então foi realizada uma segunda desaeração por 15 minutos para garantir a eliminação de todo o oxigênio da solução. Ao término, a célula eletroquímica foi conectada ao potenciostato (Figura 32) e realizada a aplicação de potencial de eletrodo de 200 mV (Ag/AgCl), que tem por objetivo retirar o máximo teor de hidrogênio presente no metal. A densidade de corrente era registrada em função do tempo até que fossem atingidos valores estáveis da ordem de $1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Após o decaimento a polarização era interrompida.

Nesse momento, tinha início o ensaio de permeabilidade propriamente dito. Primeiramente, fazia-se a injeção da solução A, no lado de geração de hidrogênio, previamente desaerada e, quando a amostra era totalmente coberta pela solução, iniciava-se a injeção de H_2S . Novamente era aplicado um potencial de eletrodo de 200 mV (Ag/AgCl), e se iniciava o registro da corrente em função do tempo.

Quando era alcançado um patamar de densidade de corrente, se interrompia o fluxo de H_2S e se iniciava uma injeção de N_2 , para retirar o excesso de H_2S ; em seguida, se retirava a solução. Ao término do ensaio as duas superfícies da amostra eram observadas em MO para verificar a integridade da camada de níquel e a morfologia de corrosão do lado da entrada de hidrogênio.

5.2.4 Ensaio de trincamento induzido por hidrogênio

Para determinar a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio dos aços utilizados na fabricação de tubulações foi padronizado um método de ensaio na norma NACE TM0284-2011 (Evaluation of pipeline and pressure

vessel steels for resistance to Hydrogen Induced Cracking), no qual se encontram as condições de ensaio e parâmetros de comparação dos resultados entre os diferentes laboratórios.

5.2.4.1 Corpos de prova e procedimentos

Os corpos de prova foram extraídos na direção do eixo longitudinal do tubo, com dimensões de (100 ± 1) mm de comprimento por (20 ± 1) mm de largura. A espessura dos corpos de prova é a própria espessura dos tubos. Na Figura 35 mostram-se o corpo de prova e as faces que são examinadas após o ensaio.

Figura 35 Imagem esquemática dos corpos de prova para o ensaio de trincamento induzido por hidrogênio NACE TM0284-2011. Modificado.

Os corpos de prova do tubo API 5L X65A foram confeccionados no Centro Universitário da FEI, os demais corpos de prova foram usinados no PMT-USP. Todas as superfícies dos corpos de prova foram lixadas passando por lixas com granulometria 100, 180, 220 até 320; em seguida, foram limpos com álcool, secos e acondicionados em vácuo.

O ensaio de trincamento induzido por hidrogênio foi realizado seguindo-se as recomendações da norma NACE TM0284-2011. Foi usada a solução A: 5% NaCl, 0,5% CH₃COOH em água destilada. Após preparação da solução esta passou por uma purga com N₂ por 1 hora, à taxa de 100 mL por minuto por litro de solução; este procedimento foi análogo ao realizado para as soluções utilizadas nos ensaios de resistência à corrosão e permeabilidade de hidrogênio.

A seguir os corpos de prova foram colocados na célula de ensaio de modo tal que não existisse contato entre eles (Figura 36), em seguida, a célula foi fechada e injetou-se N₂ para retirar o ar e verificar possíveis vazamentos. A célula foi preenchida com o eletrólito proveniente do recipiente de purga. O volume de eletrólito de teste foi de 5L, o que garantiu um volume maior que 3 mL por cm² de amostra, que é o recomendado pela norma NACE TM0284-2011.

Figura 36 Disposição dos corpos de prova dentro da célula, de acordo com a norma NACE TM0284-2011. Modificado.

Efetou-se nova purga, através da passagem de gás nitrogênio, por 1 hora, a uma taxa de 100 mL por minuto por litro de solução. Depois da purga, prosseguiu-se com a injeção de gás H₂S. A taxa de borbulhamento foi no mínimo de 200 mL por minuto por litro de solução durante 60 minutos. O excesso de gás injetado na célula era transferido para recipientes contendo

10% NaOH, a fim de neutralizar o H_2S residual. Na Figura 37 tem-se um esquema do arranjo experimental.

Os ensaios tiveram a duração de 96 horas conforme recomendação da norma NACE TM0284-2011. O tempo do teste foi computado imediatamente após o período de 60 minutos de injeção de H_2S . A temperatura da solução permaneceu na faixa de $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$. A Figura 38 apresenta a célula com os corpos de prova durante o ensaio. Ao término do tempo dos ensaios, foi realizada a injeção de nitrogênio para retirar o H_2S da célula e facilitar a remoção dos corpos de prova. Em seguida, a célula era aberta e os corpos de prova retirados e lavados com água e detergente e secos em jato de ar. Após esta limpeza, os corpos de prova foram armazenados em ambiente mantido a vácuo.

Figura 37 Esquema do sistema de injeção de H_2S construído no interior da capela de gases especiais disponível no LabH₂S do PMT-USP.

Figura 38 Detalhe da célula durante o período de imersão dos corpos de prova no eletrólito contendo H_2S .

O procedimento seguinte foi a realização dos cortes expondo a seção transversal, conforme indicado na Figura 35. Estes foram realizados numa cortadora de precisão ISOMET com disco de diamante. Para exame em MO, das faces indicadas na Figura 35, os corpos de prova foram embutidos em baquelite. As faces foram lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pasta de diamante $1\mu\text{m}$. Neste ponto foram examinadas em MO. Em seguida, fez-se o ataque metalográfico com reagente nital 2% nas amostras que apresentaram trincamento e novamente foram examinadas em MO e MEV. Tais procedimentos tiveram o objetivo de examinar a nucleação e propagação das trincas, quando ocorridas. A Figura 39 apresenta as amostras cortadas e embutidas.

Figura 39 (a) Amostras cortadas do corpo de prova ensaiado. (b) Amostras embutidas para exames de MO e MEV.

5.2.5 Caracterização microestrutural

Para a caracterização das inclusões foram retiradas amostras de cada tipo de aço no sentido longitudinal tomando-se toda a espessura dos tubos. Para a caracterização da microestrutura foram retiradas amostras de cada tipo de aço e tratamento térmico na seção transversal tomando-se, igualmente, toda a espessura dos tubos. Todas as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pasta de diamante 1 μm . Neste ponto foram examinadas em MO e MEV, a fim de se caracterizar as inclusões e realizar análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para a caracterização microestrutural as amostras foram atacadas com nital 2% e examinadas em MEV.

6 RESULTADOS

6.1 ANÁLISE DAS INCLUSÕES

Apresentam-se a seguir os resultados obtidos com os exames em MO, MEV e análises por EDS das inclusões encontradas nos materiais da Tabela 8. O nível de inclusões foi determinado com um aumento de 100X em microscópio óptico.

6.1.1 Tubo API 5L X65A

Na Figura 40 é apresentada uma imagem de MO para o tubo API 5L X65A, polido até diamante 1 μm , sem ataque. O tubo API 5L X65A apresentou inclusões distribuídas uniformemente em toda a matriz com formatos arredondados, podendo-se classificar o nível de inclusões no aço como D1 - ASTM E45.

Figura 40 Distribuição das inclusões no tubo API 5L X65A. Seção longitudinal do tubo. Polimento 1 μm , sem ataque. Classificação das inclusões: nível D1. Aumento: 100X. MO.

Nos exames em MEV foi possível identificar dois tipos de inclusões com diferentes formatos como é apresentado na Figura 41 e Figura 42.

Na Figura 41 é apresentada uma inclusão com formato arredondado, estas inclusões apresentaram tamanhos menores de 10 µm de diâmetro e os exames por EDS mostraram a presença de Mg, Ti, Ca, Mn e S (Figura 41b). A presença de Ca e Mg está relacionada com o processo de controle de formato das inclusões de sulfeto (MnS), sendo este um procedimento típico na fabricação de tubos para aplicações *sour gas*.

Figura 41 Imagem de elétrons restropalhados de uma inclusão do tubo API 5L X65A, seção longitudinal. (a) Morfologia da inclusão. Aumento 5000X, MEV. (b) Análise química por EDS da inclusão: Mg, Ti, Ca, Mn e S.

Na Figura 42 é apresentada a imagem de elétrons restroespalhados de um precipitado com formato cúbico (paralelepípedo), estes tipos de precipitados apresentaram tamanhos menores de 5 μm e se encontram dispersos em toda a superfície examinada. As análises por EDS mostraram que estes são ricos em Ti e Nb como apresentado na Figura 42b.

Figura 42 Imagem de elétrons restrospalhados de precipitado encontrado no tubo API 5L X65A, seção longitudinal. (a) Morfologia do precipitado. Aumento 10000X. (b) Análise química por EDS: Ti, Nb.

6.1.2 Tubo API 5L X65D

A amostra do tubo API 5L X65D apresenta uma distribuição homogênea de inclusões, como mostra a imagem da Figura 43, classificando o aço como nível D1. De modo geral o aço apresenta uma quantidade menor de inclusões que a amostra do tubo API 5L X65A quando observada em MO.

Figura 43 Distribuição das inclusões no tubo API 5L X65D, seção longitudinal. Classificação das inclusões: nível D1. Polimento: 1 μm, sem ataque. Aumento: 100X. MO.

Na Figura 44 é apresentada uma inclusão no tubo API 5L X65D. As inclusões apresentam formato arredondado como tamanhos menores de 10 μm. Os exames por EDS mostram a presença de Al, Ca, Ti, Mn e S, como apresentado na Figura 44b, indicando que, como no caso do aço API 5L X65A, este aço também passou por processo de controle do formato das inclusões de sulfeto (MnS).

Figura 44 Imagem de elétrons retrospalhados de inclusão encontrada no tubo API 5L X65D. (a) Aspecto da inclusão. Aumento 5000X. (b) Análise química por EDS da inclusão: Al, Ca, Ti, Mn e S.

6.2 EXAMES MICROESTRUTURAIS

Para a realização dos exames microestruturais dos aços antes e após tratamentos térmicos, as amostras foram cortadas e embutidas expondo a face

perpendicular ao sentido da laminação (seção transversal do tubo); as amostras foram lixadas e polidas até pasta de diamante de 1 μm , e atacadas com reagente nital 2%, com a finalidade de examinar em MEV a microestrutura de cada aço.

6.2.1 Tubo API 5L X65A tal como recebido (X65A)

O tubo API 5L X65A apresentou microestrutura de ferrita e perlita, com certa diferença entre a morfologia da borda e a região central da espessura do tubo. Na Figura 45 e na Figura 46 observa-se a microestrutura na região próxima da borda do tubo onde a perlita apresenta lamelas pouco definidas (perlita degenerada) e com tamanho de grão de ferrita de $5\pm 1\ \mu\text{m}$. Nas Figura 47 e na Figura 48 é apresentada a microestrutura na região central do tubo, com tamanho de grão de $5\pm 2\ \mu\text{m}$, onde podem ser observadas ilhas de perlita bem definidas, orientadas no sentido de laminação do tubo, mas sem formar uma estrutura bandeada.

Figura 45 Microestrutura típica do tubo API 5L X65A na região próxima da borda externa: microestrutura de ferrita e perlita. A borda interna apresenta igual microestrutura. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 46 Micrografia evidenciando a presença de perlita degenerada e partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

Figura 47 Microestrutura do tubo API 5L X65A na região central: microestrutura de ferrita e perlita, sem presença de bandamento. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 48 Microestrutura do tubo API 5L X65A, na região central, evidenciando a presença de perlita lamelar e partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

6.2.2 Tubo API 5L X65D tal como recebido (X65D)

A microestrutura ao longo da espessura do tubo API 5L X65D é homogênea e sem presença de bandas de segregação, fato já reportado em trabalhos anteriores (HINCAPIE-LADINO, 2012). Na Figura 49 e Figura 50 nota-se uma microestrutura formada por grãos de ferrita poligonal e presença de ferrita acicular, com tamanho de grão de $4 \pm 1 \mu\text{m}$. A fase mais clara, que aparece distribuída uniformemente na microestrutura da Figura 50, é constituída por um agregado de martensita e austenita, conhecido como microconstituente M/A.

Figura 49 Microestrutura do tubo API 5L X65D. Microestrutura de ferrita e ferrita acicular. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 50 Micrografia evidenciando a presença de microconstituente M/A (indicados pelas setas). Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

6.2.3 Amostras do Tubo API 5L X65A Normalizadas (AN)

Na Figura 51 e Figura 52 é apresentada a microestrutura do tubo API 5L X65A após tratamento de normalização (AN). Foi observada uma microestrutura homogênea em toda a espessura das amostras, podendo-se evidenciar a presença de ferrita e perlita, com tamanho de grão de $12 \pm 2 \mu\text{m}$, maior que o apresentado pelo material em seu estado tal como recebido ($5 \pm 2 \mu\text{m}$).

Figura 51 Microestrutura representativa das amostras AN. Microestrutura de ferrita e perlita (indicada pelas setas). Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 52 Micrografia evidenciando perlita e partículas de cementita nos contornos de grão. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

6.2.4 Amostras do Tubo API 5L X65D Normalizado (DN)

Na Figura 53 e Figura 54 é apresentada a microestrutura do tubo API 5L X65D após tratamento de normalização (DN). Foi observada uma microestrutura de ferrita com perlita, uniformemente distribuída, em toda a espessura das amostras, com morfologia e tamanho similar àquela apresentada pelas amostras AN (tamanho de grão de $11 \pm 1\mu\text{m}$).

Figura 53 Microestrutura representativa das amostras DN. Microestrutura de ferrita e perlita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 54 Detalhe da micrografia anterior, evidenciando perlita lamelar. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

6.2.5 Amostras do Tubo API 5L X65A Temperado (AT)

Na Figura 55 e Figura 56 é apresentada a microestrutura do tubo API 5L X65A após tratamento de têmpera (AT). Foi observada uma microestrutura de martensita em toda a espessura das amostras. Vale ressaltar que é possível visualizar os contornos de grão da antiga austenita, como observado na Figura 56.

Figura 55 Microestrutura representativa das amostras AT. Observa-se estrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 56 Detalhe da micrografia anterior, evidenciando a estrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

6.2.6 Amostras do Tubo API 5L X65D Temperado (DT)

Na Figura 57 e Figura 58 é apresentada a microestrutura do tubo API 5L X65D após tratamento de têmpera (DT). Em toda a espessura do tubo foi observada microestrutura uniforme de martensita. Comparativamente à amostra AT, esta amostra, DT, não evidencia tão claramente os contornos de grão da antiga austenita. Provavelmente, isso se deve ao estado inicial de partida dos materiais, pois, apesar de ambos terem sido aquecidos a 1200 °C por 30 minutos, o tubo API 5L X65D apresentava estrutura ferrítica mais refinada que o tubo API 5L X65A (Figura 45 e Figura 49), dando origem a uma granulação mais fina de austenita a 1200 °C.

Figura 57 Microestrutura representativa das amostras DT. Microestrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 1500X. MEV.

Figura 58 Detalhe da micrografia anterior, evidenciando a estrutura martensítica. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 5000X. MEV.

6.2.7 Medidas de microdureza

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 59. Pode-se observar que para todas as condições as durezas são constantes em toda a espessura, mostrando que as microestruturas são uniformes tanto na borda como na região central. Como esperado, as estruturas martensíticas apresentaram maior dureza, seguida da condição tal como recebida e dureza menor na condição normalizada; comportamento que está de acordo com as microestruturas apresentadas.

Por outro lado, comparando-se os aços entre si, tem-se que os dois tubos, na condição tal como recebida, apresentaram praticamente os mesmos valores de dureza. Após tratamento térmico de normalização o aço do tubo API 5L X65A apresentou, valores de dureza levemente superiores aos correspondentes do aço do tubo API 5L X65D. Já, para o tratamento de têmpera esta diferença foi muito mais evidente. Tal comportamento pode estar associado às composições químicas destes materiais. A Tabela 9 mostra que o tubo API 5LX65A tem maiores teores de Cu e Ni, que podem promover o endurecimento por solução sólida. Além disso, a Tabela 9 apresenta que o tubo API 5L X65A tem 0,070% (Ti + Nb), enquanto o tubo API 5L X65D possui menor teor de microligas 0,050% (Ti + Nb +V). As microligas são responsáveis pela precipitação de carbonetos, sendo que este mecanismo aumenta a dureza e é mais acentuado no tubo API 5L X65A devido a seus maiores teores.

Figura 59 Medidas de microdureza ao longo da espessura das amostras (dos tubos).

Na Figura 60, Figura 61 e Figura 62 são apresentadas imagens em MO de cada uma das amostras após as medidas de microdureza. Podem-se observar, em cada condição, as microestruturas presentes (microestruturas já caracterizadas em MEV).

Figura 60 Indentação de dureza realizada nos tubos em sua condição tal como recebida. (a) X65A; (b) X65D. Polidas até 1μm, nital 2%. MO.

Figura 61 Indentação de dureza realizada nos tubos após tratamento de normalização. (a) AN; (b) DN. Polidas até 1μm, nital 2%. MO.

Figura 62 Indentação de dureza realizada nos tubos após tratamento de têmpera. (a) AT; (b) DT. Polidas até 1μm, nital 2%. MO.

6.3 POLARIZAÇÃO LINEAR

Foram determinados os valores de R_p , como apresentado na Figura 63, com a finalidade de comparar as taxas de corrosão, em meios contendo H_2S .

Figura 63 Exemplo de curva de polarização linear para a amostra X65A. R_p : $214,3 \Omega \cdot cm^2$ e E_{corr} : $-626,4$ mV, Ag/AgCl.

Os resultados da determinação da resistência de polarização mostraram que este parâmetro é constante em função do tempo, como já mostrado em trabalhos anteriores (MIGLIACCIO, 2009, ARMENDRO et al., 2012, HINCAPIE-LADINO, 2012, BRANDÃO et al., 2013). Portanto, optou-se por apresentar apenas a média dos resultados e o respectivo desvio padrão. Na Figura 64 tem-se que os resultados para todas as condições foram próximos com uma dispersão alta. No entanto, é possível observar algumas diferenças: os aços dos tubos na condição como recebida apresentaram valores similares àqueles da condição normalizada. Já os materiais temperados apresentaram os

menores valores de R_p , indicando uma maior taxa de corrosão da estrutura martensítica (resultado também já observado por HINCAPIE-LADINO et al., 2013).

Figura 64 Valores obtidos para a resistência de polarização e respectivos desvios padrão. Valores médios de 3 ensaios para cada condição, com 7 levantamentos de polarização linear, distribuídos num intervalo de 1 hora de imersão. Portanto, média e desvio padrão calculados com 21 pontos para cada condição.

Através do programa Excel foi realizada análise de significância pelo teste t, para verificar se de fato, os valores de R_p da condição temperada são diferentes das demais condições (a significância associada ao teste t foi superior a 0,05). O teste mostrou que os R_p das amostras como recebidas não apresentam diferença em suas médias com as amostras normalizadas, já as amostras temperadas têm médias diferentes quando comparadas com as condições como recebidas e normalizadas.

6.3.1.1 Cálculo da taxa de corrosão pelo método de Mansfeld

O cálculo da taxa de corrosão pode ser feito a partir de dados experimentais mediante o ajuste de curvas com a aplicação do método de Mansfeld (MANSFELD, 1973), baseado na equação 19. A seguir é descrita a metodologia para o cálculo da taxa de corrosão a partir dos dados experimentais do presente trabalho.

Primeiro determina-se a R_p de partir da curva E em função de i , obtida experimentalmente, sendo que a tangente à curva no E_{corr} é o valor de R_p , tal como apresentado na Figura 63. Após determinar a R_p calcula-se o produto $2,303.R_p.i$ (conforme equação 19); isso é feito para cada valor de ΔE ($E - E_{corr}$). Este procedimento gera uma tabela de dados os quais são plotados num gráfico $2,303.R_p.i$ em função de ΔE , utilizando-se o programa OriginPro 8®.

Na Tabela 11 apresenta-se um exemplo do tratamento dos dados, para o tempo de imersão de 10 min após saturação com H_2S para um dos corpos de prova ensaiados de X65A. A Tabela 11 é apenas um extrato da tabela completa desse tratamento, pois cada ensaio de polarização linear fornece, num intervalo de 40 mV (20 mV catódico e 20 mV anódico de sobretensões) um total de 400 pontos. A Tabela 11 apresenta apenas 20 pontos, sendo 10 catódicos e 10 anódicos, escolhidos entre os 400 pontos disponíveis.

Tabela 11 Dados obtidos de $2,303.R_p.i$ e $E - E_{corr}$, E_{corr} : -0,6264 V, Ag/AgCl e R_p : 214,3 $\Omega.cm^2$, no tempo de 10 min após saturação com H_2S da amostra X65A.

i (A.cm ⁻²)	E (V, Ag/AgCl)	$2,303.R_p.i$ (mV, Ag/AgCl)	$(E - E_{corr})$ (mV, Ag/AgCl)
-4,13E-05	-0,6357	-20,4	-9,3
-3,71E-05	-0,6347	-18,3	-8,3
-3,22E-05	-0,6336	-15,9	-7,2
-2,77E-05	-0,6325	-13,7	-6,1
-2,41E-05	-0,6317	-11,9	-5,3
-1,70E-05	-0,6301	-8,4	-3,7
-1,26E-05	-0,6291	-6,2	-2,7
-8,37E-06	-0,6282	-4,1	-1,8
-4,65E-06	-0,6274	-2,3	-1,0
-5,00E-08	-0,6264	0,0	0,0
3,20E-06	-0,6257	1,6	0,7
7,47E-06	-0,6248	3,7	1,6
1,18E-05	-0,6239	5,8	2,5
1,57E-05	-0,6231	7,7	3,3
2,08E-05	-0,6222	10,3	4,2
2,45E-05	-0,6213	12,1	5,1
2,55E-05	-0,6212	12,6	5,2
2,96E-05	-0,6204	14,6	6,0
3,47E-05	-0,6195	17,1	6,9
3,99E-05	-0,6185	19,7	7,9

Através do programa OriginPro 8®, é possível determinar por iteração, os valores de b_a e b_c que levam ao melhor ajuste dos resultados à equação 19. A equação 19 é, então, inserida no mesmo programa, podendo-se realizar o ajuste entre os resultados experimentais e a equação teórica, através da função de ajuste de curva não linear (*The Nonlinear Curve Fitter*); esta função utiliza o método de ajuste do chi quadrado (*chi-square minimization*). Para iniciar as iterações é necessária a introdução do valor inicial de b_a e b_c . Para testar a convergência do ajuste, foram utilizados declives de Tafel de b_a entre 30 a 80 mV/dec e b_c entre -95 a -118 mV/dec, os quais são sugeridos na literatura (MANSFELD, 1973). O programa realiza, então, o número de iterações necessárias até obter o menor erro no ajuste; no presente trabalho, foi escolhido o parâmetro R^2 , com valor de 0,999.

A Figura 65 apresenta a curva experimental 2,303.Rp.i em função de ΔE e a curva obtida após ajuste com o programa OriginPro 8®, para a amostra acima mencionada. Além disso, também apresenta os valores de b_a e b_c determinados pelo ajuste, e outros parâmetros do processo estatístico.

Figura 65 Valores de saída após o ajuste da curva 2,303.Rp.i em função de $\Delta E = E - E_{corr}$. Amostra X65A, num tempo de 10 min após saturação com H_2S . Programa Originpro 8®. A curva teórica e a experimental são praticamente coincidentes.

A Tabela 12 apresenta os valores de b_a e b_c obtidos em cada tempo de ensaio após o procedimento de iteração, e os valores de taxa de corrosão calculados a partir da equação 19, onde foram aplicados os respectivos valores de b_a e b_c obtidos. No cálculo da taxa de corrosão em mm.ano^{-1} foi utilizada a expressão $CR = K.i_{\text{corr}}.EW.\rho^{-1}$, com valores de $K = 3,27 \times 10^{-3} \text{ mm.g.}\mu\text{A}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{ano}^{-1}$; $i = \mu\text{A.cm}^{-2}$; equivalente-grama (EW) = 27,92 e $\rho = 7,86 \text{ g.cm}^{-3}$, valores segundo a norma ASTM G102-89.

Tabela 12 Dados de b_a e b_c obtidos por ajuste das curvas com seu desvio padrão e taxa de corrosão i_{corr} e espessura por ano (mm.ano^{-1}) calculada segundo norma ASTM G102-89. Amostra X65A.

Solução 5%NaCl + 0,5%CH ₃ COOH + H ₂ S									
t (min)	Rp ($\Omega.\text{cm}^2$)	E _{corr} (mV Ag/AgCl)	Cálculo Originpro8					i_{corr} (mA.cm ⁻²)	mm.ano ⁻¹
			b_a (mV.dec ⁻¹)		$ b_c $ (mV.dec ⁻¹)		R ²		
0	193	-626,2	59,3	±0,4	113,1	±1,2	0,999	0,088	1,0
10	214	-626,4	57,0	±0,8	113,1	±3,7	0,999	0,077	0,9
20	204	-627,5	44,5	±0,4	98,9	±1,7	0,999	0,065	0,8
30	187	-626,8	44,5	±0,4	98,9	±1,7	0,998	0,071	0,8
40	203	-627,1	45,6	±0,1	87,3	±0,5	0,999	0,064	0,7
50	201	-626,8	49,3	±0,2	89,1	±0,6	0,998	0,068	0,8
60	193	-626,7	57,6	±0,2	101,0	±0,8	0,999	0,082	1,0

Foram obtidos os parâmetros para todas as condições de histórico térmico aqui estudadas, em todos os tempos de imersão. Foram encontrados valores de b_a e b_c próximos do valor teórico para a dissolução de ferro em ácido desaerado, isto é: b_a de 59 mV/dec e b_c de -118 mV/dec, tais valores indicam que a reação de transferência de carga que controla a cinética ocorre com $z = 1$ para a reação de hidrogênio e $z = 2$ para a reação do ferro (WOLYNEC, 2003).

Por outro lado, para cada material/condição percebeu-se que os valores de b_a e b_c poderiam ser agrupados em valores praticamente iguais e valores menores (em módulo) do que os valores teóricos. Por isso, foi organizada a Tabela 13 que apresenta em porcentagens tais grupos de valores. A Tabela 13 permite visualizar com maior clareza as diferenças entre os resultados obtidos em cada condição.

Tabela 13 Valores de b_a e b_c e desvio padrão, taxa de corrosão (i_{corr}) e perda de espessura por ano (mm.ano^{-1}), apresentando a ocorrência em porcentagem, sendo que são disponíveis 21 valores para cada condição, que correspondem a 100% da amostragem.

Material/ Condição	Ecorr	b_a (mV/dec)	$ b_c $ (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	mm.ano^{-1}	Ocorrência
X65A	-630 $\pm$ 3	56,5 $\pm$ 4,5	124,0 $\pm$ 13,9	101,8 $\pm$ 14,9	1,2 $\pm$ 0,2	67%
		44,4 $\pm$ 5,3	84,50 $\pm$ 17,7	72,0 $\pm$ 18,3	0,8 $\pm$ 0,2	33%*
X65D	-630 $\pm$ 5	56,4 $\pm$ 3,5	116,7 $\pm$ 13,9	89,0 $\pm$ 20,4	1,0 $\pm$ 0,2	72%
		42,4 $\pm$ 2,6	97,20 $\pm$ 34,0	68,10 $\pm$ 7,8	0,8 $\pm$ 0,1	28%*
AN	-616 $\pm$ 6	59,2 $\pm$ 5,9	113,1 $\pm$ 14,0	101,5 $\pm$ 20,3	1,2 $\pm$ 0,4	57%
		50,7 $\pm$ 4,3	80,80 $\pm$ 9,1	53,70 $\pm$ 4,8	0,6 $\pm$ 0,1	43%*
DN	-629 $\pm$ 1	60,5 $\pm$ 7,5	125,2 $\pm$ 16,4	113,7 $\pm$ 15,1	1,3 $\pm$ 0,2	62%
		49,5 $\pm$ 2,8	85,40 $\pm$ 6,5	68,60 $\pm$ 9,9	0,8 $\pm$ 0,1	38%*
AT	-627 $\pm$ 2	62,9 $\pm$ 8,3	130,3 $\pm$ 11,8	135,8 $\pm$ 17,7	1,6 $\pm$ 0,2	67%
		47,9 $\pm$ 3,1	94,60 $\pm$ 17,1	96,70 $\pm$ 13,5	1,1 $\pm$ 0,2	33%*
DT	-633 $\pm$ 3	59,7 $\pm$ 4,7	129,2 $\pm$ 11,8	114,8 $\pm$ 13,2	1,3 $\pm$ 0,2	81%
		47,1 $\pm$ 2,0	114,6 $\pm$ 14,9	91,5 $\pm$ 3,8	1,1 $\pm$ 0,1	19%*

*: Corpos de prova que formaram produtos de corrosão.

A causa da diferença entre os valores de b_a e b_c pode ser explicada pela formação e perda de produtos de corrosão na superfície. Tais produtos são visíveis durante os experimentos. A alternância da cobertura e perda de produtos provoca a mudança nos declives de Tafel. Nota-se, na Tabela 13 que, sistematicamente os valores de b_a e b_c são menores e, estão associados a uma taxa de corrosão menor.

Sempre que há formação de produtos de corrosão, imediatamente, se espera uma diminuição da taxa de corrosão, devido à diminuição da área de material metálico exposta ao eletrólito. Pelos resultados obtidos, essa seria a primeira proposta de explicação. No entanto, a diminuição da área exposta implica a polarização da reação anódica, que significa um aumento no valor de b_a e, como está apresentado na Tabela 13, o valor de b_a apresenta, experimentalmente, uma diminuição.

Assim, deve-se buscar uma proposta de mecanismo que inclua não só a diminuição de b_a (em módulo), como também de b_c (em módulo), juntamente com a diminuição da taxa de corrosão.

Quando há formação de produtos de corrosão, os mecanismos catódico e anódico podem ser alterados, resultando em diferentes valores de declives de Tafel. Além disso, outro parâmetro que pode ser alterado pela presença de produtos de corrosão é a densidade de corrente de troca (i_0). O valor de i_0 reflete características da superfície sobre a qual a reação está ocorrendo.

Por tais motivos, pode-se esperar que a formação de produtos de corrosão modifique os valores de b_a , b_c e i_0 .

Neste ponto, houve a necessidade de se trabalhar um pouco mais com esses parâmetros, a fim de se verificar quais são os mecanismos que levam às pequenas mudanças na taxa de corrosão.

Os dados da Tabela 13 permitem a construção das curvas de polarização, catódica e anódica, das reações do ferro e do hidrogênio. A equação 20, equação de Nernst, permite calcular o potencial de eletrodo de equilíbrio (E_e) para as reações do ferro e do hidrogênio. Foi utilizada atividade iônica de ferro de 10^{-6} M (que corresponde a uma solução pura em termos de íons de ferro) e pH igual a 3 (que corresponde ao pH da solução A). Os valores de E_e , b_a e b_c , foram aplicados às equações de Tafel (equação 21 e equação 22), permitindo a obtenção dos valores de i_0 para as reações do ferro e do hidrogênio.

Tal procedimento permitiu construir as curvas de polarização, catódica e anódica, das reações do ferro e do hidrogênio através da aplicação da equação de Butler-Volmer (equação 23). Assim, foram construídas as curvas de polarização e o resultado está apresentado na Figura 66.

$$E_e = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{\Pi a_{\text{oxid}}^v}{\Pi a_{\text{red}}^v} \quad (20)$$

$$E - E_e = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (21)$$

$$E - E_e = b_c \log \frac{|i_c|}{i_o} \quad (22)$$

$$i = i_o \left[e^{\frac{2,303(E-E_e)}{b_a}} - e^{\frac{2,303(E-E_e)}{b_c}} \right] \quad (23)$$

Na Figura 66 pode ser observado que as curvas de polarização têm coerência com os resultados obtidos a partir do processo de iterações e, além disso, mostram que as alterações de b_a , b_c e i_o justificam os resultados de i_{corr} encontrados.

Assim, o efeito dos produtos de corrosão é a modificação da natureza da superfície sobre a qual ocorrem as reações anódica e catódica (despolarização das reações), e não o efeito de diminuição da área exposta, como se poderia pensar inicialmente (polarização da reação anódica). De fato, como está apresentado mais adiante, observou-se que os produtos de corrosão não são aderentes e se soltam com extrema facilidade, indicando que sua capacidade de agir como barreira é muito pequena.

Por fim, a Figura 66 mostra que é possível ocorrer as despolarizações encontradas, catódica e anódica, acompanhadas da modificação das i_o e se obter como resultado, o mesmo E_{corr} , que (conforme apresentado na Tabela 13) mantém-se no mesmo valor tanto para a condição sem quanto com produto de corrosão.

Figura 66 Curvas de polarização construídas a partir de valores experimentais e resultados obtidos por iteração. (a) Curvas a partir de i_0 até o cruzamento anódico-catódico. (b) Detalhe do cruzamento anódico-catódico mostrando as diferentes i_{corr} . Amostra X65A, dados da Tabela 13.

Lembrando que o objetivo deste trabalho é comparar os efeitos das diferentes microestruturas dos aços tratados termicamente, fez-se a opção de realizar esta comparação com os dados de maior incidência experimental. No presente caso, tratam-se dos valores que correspondem aos valores mais próximos dos

teóricos para a dissolução de ferro em ácido desaerado, sem a presença de produtos de corrosão. Estes resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 Valores de b_a , b_c , i_{corr} e perda de espessura por ano (mm.ano^{-1}) sem a presença de produtos de corrosão, para todas as condições estudadas.

	E_{corr} (mV Ag/AgCl)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	mm.ano⁻¹
X65A	-630,4 $\pm$ 3	56,5 $\pm$ 4,5	124,0 $\pm$ 13,9	101,8 $\pm$ 14,9	1,2 $\pm$ 0,2
X65D	-630,1 $\pm$ 5	56,4 $\pm$ 3,5	116,7 $\pm$ 13,9	89,0 $\pm$ 20,4	1,0 $\pm$ 0,2
AN	-616,8 $\pm$ 6	59,2 $\pm$ 5,9	113,1 $\pm$ 14,0	101,5 $\pm$ 20,3	1,2 $\pm$ 0,4
DN	-629,6 $\pm$ 1	60,5 $\pm$ 7,5	125,2 $\pm$ 16,4	113,7 $\pm$ 15,1	1,3 $\pm$ 0,2
AT	-627,6 $\pm$ 2	62,9 $\pm$ 8,3	130,3 $\pm$ 11,8	135,8 $\pm$ 17,7	1,6 $\pm$ 0,2
DT	-633,3 $\pm$ 3	59,7 $\pm$ 4,7	129,2 $\pm$ 11,8	114,8 $\pm$ 13,2	1,3 $\pm$ 0,2

A título de ilustração os valores da perda de espessura (Tabela 14), para cada condição de histórico térmico, estão apresentados na Figura 67. Com a mesma tendência que os resultados de R_p , os aços na condição como recebida apresentaram valores similares de velocidade de corrosão àqueles normalizados, já os aços temperados apresentaram a maior velocidade de corrosão.

Figura 67 Valores obtidos para a perda de espessura em mm.ano^{-1} e respectivos desvios padrão.

6.3.2 Morfologia da corrosão

A seguir estão apresentados os aspectos das superfícies após os ensaios de polarização linear. Enquanto as amostras permaneciam no eletrólito desaerado, era possível visualizar uma película fina de produto de corrosão. No entanto, ao se retirarem os corpos de prova do eletrólito, e proceder-se à lavagem dos mesmos, observava-se imediatamente a formação de uma camada escura, formada pela reação do oxigênio (do ar e água) com a fina película de produtos de corrosão. A Figura 68 apresenta o aspecto dessa camada escura; essas camadas caracterizaram-se por serem facilmente removidas pela lavagem em água corrente, revelando uma superfície metálica opaca. Nas imagens de MO (Figura 69 a Figura 72) observam-se os aspectos da corrosão, após a remoção dessa camada de produto, e pode-se observar que a intensidade da corrosão está de acordo com os resultados de R_p obtidos. Ou seja, todas as condições apresentam um nível de corrosão generalizada similar, onde ainda são visíveis os riscos do acabamento de lixa 600 com alguma corrosão localizada. Vale ressaltar que a corrosão localizada observada em todos os casos está relacionada com o ataque das interfaces das inclusões com a matriz (HINCAPIE-LADINO, 2012). A Figura 69 até Figura 71 mostram o aspecto da região central, onde foi observada maior quantidade de produto de corrosão e a Figura 72 apresenta o aspecto da região mais clara, devido a presença de pouco produto de corrosão.

Figura 68 Corpo de prova após ensaio de polarização linear, apresentando a camada escura de produtos de corrosão. Detalhes das regiões I e II estão apresentados nas Figura 69 a Figura 72.

Figura 69 Morfologia da corrosão das amostras tal como recebidas na região I. Corrosão uniforme e corrosão localizada. (a) X65A; (b) X65D. Aumento: 100X. MO.

Figura 70 Morfologia da corrosão das amostras normalizadas na região I. Corrosão uniforme e corrosão localizada. (a) AN; (b) DN. Aumento: 100X. MO.

Figura 71 Morfologia da corrosão das amostras temperadas e revenidas na região I. Corrosão uniforme e corrosão localizada. (a) AT; (b) DT. Aumento: 100X. MO.

Figura 72 Morfologia da corrosão da amostra X65A na região II. Corrosão uniforme e corrosão localizada sem as manchas produzidas pelos produtos de corrosão. Todas as amostras apresentaram este mesmo aspecto na região II. Aumento: 100X. MO.

6.4 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

Foram obtidas curvas de corrente em função do tempo, como apresentado na

Figura 73a e Figura 73b. A Figura 73a apresenta o processo inicial de decaimento de corrente, que tem como objetivo retirar o máximo teor de hidrogênio do metal. Já na Figura 73b é mostrada uma curva típica de permeabilidade de hidrogênio, que inicia em valores de corrente próximos de zero e segue com um aumento da corrente até atingir um patamar. Para cada condição foram realizadas três repetições. Após a obtenção das curvas de permeabilidade de hidrogênio, é necessário realizar o tratamento dos dados para analisar os resultados dos ensaios e poder-se relacioná-los com as propriedades das microestruturas estudadas. No presente caso é determinado o coeficiente de difusão aparente (D_{eff}) com os métodos de t_{lag} e ajuste da curva de permeabilidade com o resultado da integração da segunda lei de Fick.

Figura 73 a) Primeira etapa, decaimento de corrente até valores próximos de $1 \mu\text{A}$ b) Curva de permeabilidade, amostra AT.

6.4.1 Tratamentos dos dados

6.4.1.1 Método time-lag (t_{lag})

O método do t_{lag} tem sido amplamente utilizado para a determinação dos parâmetros de difusão, porque oferece uma metodologia de cálculo simples a partir de valores que são obtidos dos resultados experimentais.

O processo de permeação de hidrogênio numa membrana é descrito por duas etapas principais: o transiente (transitório) e o estado estacionário. O transiente, ou componente dinâmico, pode ser descrito pelo parâmetro t_{lag} , o qual é o tempo em segundos em que se atinge 63% da corrente do estado estacionário (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962).

Os valores de t_{lag} foram determinados mediante a leitura direta dos gráficos das curvas de permeabilidade de hidrogênio, após ser estipulado o valor de corrente de estado estacionário, como apresentado na

Figura 73.

Primeiramente foi calculada a difusividade aparente a partir da equação 11, onde L é a espessura da amostra em centímetros (cm).

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D_{eff}} \quad (11)$$

A concentração máxima de hidrogênio atômico (C_0) presente no aço foi calculada utilizando a equação 14, onde J_∞ é o fluxo de permeação de hidrogênio do estado estacionário, o qual foi obtido aplicando-se a equação 3 para o tempo infinito (as equações estão aqui apresentadas novamente; F representa a constante de Faraday, 96485 C.mol^{-1} e A representa a área exposta, $0,8 \text{ cm}^2$).

$$J_\infty = D_{eff} \frac{C_0}{L} \quad (14)$$

$$J(t) = \frac{I(t)}{FA} \quad (3)$$

O número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume (N_t) pode ser calculado a partir do D_{eff} e da C_0 , com a equação 13 (ORIANI, 1970, YENG; HUANG, 2003).

$$N_t = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_l}{D_{eff}} - 1 \right) N_A \quad (13)$$

Nesta equação N_A é o número de Avogadro e D_I representa o coeficiente de difusão característico do material, sendo utilizado $D_I = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (DONG et al., 2009, XUE ; CHENG, 2011), que é o coeficiente de difusão do hidrogênio em α -Fe, a 25°C. Deve-se lembrar que, no presente trabalho, foram realizados tratamentos térmicos que geraram microestruturas compostas por ferrita/perlita, martensita e, no caso do aço X65D, na condição tal como recebida, há uma microestrutura mista de ferrita granular, acicular e microconstituente M/A. É esperado que o D_I apresente variações com a microestrutura. Por isso, foram realizados cálculos exploratórios utilizando-se valores de D_I de $1,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para a estrutura martensítica, encontrados na literatura (FRAPPART et al., 2010), numa tentativa de se aprimorar a análise. No entanto, a utilização de diferentes valores de D_I acarretaram variações inesperadas e até sem justificativa teórica. Por isso, resolveu-se proceder como Dong et al. (2009) e Xue; Cheng (2011), que realizaram trabalho semelhante a este, com microestruturas mistas, e fizeram os tratamentos dos dados mantendo D_I constante, sendo o valor tomado aquele do α -Fe, já citado.

Dong et al. (2009) e Xue; Cheng (2011) não justificam o porquê do valor de D_I utilizado ser o mesmo para as diferentes microestruturas. Acredita-se que as interfaces, de diferentes naturezas, como ferrita/cementita, estrutura martensítica, incluindo as discordâncias, contornos de M/A e contornos de grão ferrita/ferrita, atuam todos como *traps* de hidrogênio. Portanto, o valor do coeficiente de difusão, sem ter em conta os *traps*, torna-se aquele da matriz, que é sempre uma matriz CCC, de ferrita. Por isso, aceitou-se, neste trabalho, o procedimento de Dong et al. (2009) e Xue; Cheng (2011).

Os valores calculados de difusividade aparente (D_{eff}), concentração de hidrogênio (C_0) e número de *traps* (N_t) estão apresentados na Tabela 15.

Os resultados obtidos pelo método de t_{lag} mostraram coerência com os apresentados na literatura (Tabela 7), tanto na ordem de grandeza como a diferença na difusividade aparente para cada tipo de microestrutura, assim a difusividade aparente em ordem decrescente é: amostras normalizadas (AN e DN), amostras tais como recebidas (X65A e X65D) e, por último, temperadas (AT e DT).

Para visualizar com maior clareza os resultados obtidos por este método, os valores calculados de cada parâmetro foram colocados em gráficos separados, para observar as diferenças ou semelhanças entre cada uma das amostras estudadas.

Tabela 15 Valores de difusividade aparente (D_{eff}), concentração máxima de hidrogênio (C_o) e número de *traps* (N_t), calculados a partir do método do t_{lag} . Os índices 1, 2 e 3, subscritos, indicam o número do ensaio.

	I_{∞} (A)	L (cm)	t_{lag} (s)	J_{∞} (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)	D_{eff} (cm ² .s ⁻¹)	C_o (mol.cm ⁻³)	N_t (cm ⁻³)
X65A ₁	$6,2 \times 10^{-5}$	0,084	401	$8,0 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{20}$
X65A ₂	$4,9 \times 10^{-5}$	0,114	765	$6,3 \times 10^{-10}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{20}$
X65A ₃	$6,4 \times 10^{-5}$	0,108	599	$8,4 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{20}$
X65D ₁	$5,5 \times 10^{-5}$	0,104	647	$7,2 \times 10^{-10}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{20}$
X65D ₂	$5,3 \times 10^{-5}$	0,109	659	$6,9 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{20}$
X65D ₃	$6,7 \times 10^{-5}$	0,108	718	$8,7 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{20}$
AN ₁	$3,8 \times 10^{-5}$	0,105	308	$5,0 \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-5}$	$0,4 \times 10^{20}$
AN ₂	$5,3 \times 10^{-5}$	0,080	211	$6,8 \times 10^{-10}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$0,5 \times 10^{20}$
AN ₃	$4,4 \times 10^{-5}$	0,091	173	$5,7 \times 10^{-10}$	$7,9 \times 10^{-6}$	$0,6 \times 10^{-5}$	$0,2 \times 10^{20}$
DN ₁	$6,5 \times 10^{-5}$	0,092	238	$8,4 \times 10^{-10}$	$5,9 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$0,5 \times 10^{20}$
DN ₂	$8,9 \times 10^{-5}$	0,095	274	$1,2 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$0,1 \times 10^{20}$
DN ₃	$4,2 \times 10^{-5}$	0,099	353	$5,5 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$0,6 \times 10^{20}$
AT ₁	$3,3 \times 10^{-5}$	0,102	897	$4,3 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$0,6 \times 10^{20}$
AT ₂	$6,4 \times 10^{-5}$	0,092	767	$8,3 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{20}$
AT ₃	$5,6 \times 10^{-5}$	0,107	977	$7,2 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{20}$
DT ₁	$8,5 \times 10^{-5}$	0,071	367	$1,1 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{20}$
DT ₂	$8,7 \times 10^{-5}$	0,093	977	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{20}$
DT ₃	$3,0 \times 10^{-5}$	0,093	529	$3,9 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{20}$

Na Figura 74 é apresentado o gráfico com as médias de difusividade aparente, ficando em evidência que o tratamento de normalização, com microestrutura de ferrita/perlita de grãos maiores (AN e DN), apresenta os maiores valores de difusividade aparente, seguida das condições tal como recebida X65A (ferrita/perlita) e X65D (ferrita/ferrita acicular), que apresenta tamanhos de grão menores; por último, a condição temperada apresenta os menores valores de difusividade aparente.

Figura 74 Difusividade aparente do hidrogênio atômico calculada para cada condição, através do método t_{lag} .

Na Figura 75 estão apresentados os resultados (valores médios) da concentração máxima de hidrogênio no metal. As amostras apresentam valores próximos para cada tipo de tratamento térmico, podendo-se classificar os resultados em ordem crescente de concentração como: normalizados (AN e DN), como recebidos (X65A e X65D) e com maior concentração as amostras temperadas (AT e DT).

Na Figura 76 são apresentados os resultados do número de sítios de ancoramento (*traps*) sendo que as amostras com microestrutura martensítica apresentam maior quantidade de sítios de ancoramento comparativamente com as outras condições. Este comportamento tem relação com a quantidade de contornos, discordâncias e precipitados presentes nestas microestruturas, as quais atuam como sítios preferenciais para o acúmulo de hidrogênio.

Figura 75 Concentração máxima de hidrogênio atômico para cada condição de tratamento térmico e material.

Figura 76 Número de sítios de ancoramento (*traps*) por unidade de volume.

Estudos recentes (PARK et al., 2008, DONG et al., 2009, HADŽIPAŠIĆ; MALINA; MALINA, 2011) têm utilizado outro modelo teórico, proposto por

Oriani (1970), para o cálculo do número de *traps* de hidrogênio em aços (equação 25).

$$N_t = N_L \left(\frac{D_l}{D_{eff}} - 1 \right) e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (25)$$

Onde N_t é a densidade de *traps*, N_L ($5,1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) é a quantidade de sítios intersticiais no metal que corresponde ao valor calculado para $\alpha\text{-Fe}$ (ARAÚJO; VILAR; PALMA CARRASCO, 2014), D_l ($1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) representa o coeficiente de difusão característico do material utilizando o coeficiente de difusão do hidrogênio em $\alpha\text{-Fe}$ (DONG et al., 2009, XUE ; CHENG, 2011) e ΔG° ($28905,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $0,3 \text{ eV}$) é a diferença entre as energias livre do hidrogênio no reticulado (G_L) e a energia livre do hidrogênio no *trap* (G_T) (ver Figura 19a) (ARAÚJO; VILAR; PALMA CARRASCO, 2014). A constante universal dos gases perfeitos é representada por R ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e a temperatura absoluta, T (K).

O tratamento anterior, baseado na equação (13), a qual é reapresentada aqui, também foi discutido por Oriani (1970).

$$N_t = \frac{C_o}{3} \left(\frac{D_l}{D_{eff}} - 1 \right) N_A \quad (13)$$

Deve-se lembrar de que a análise, através da equação (13), tem origem cinética, porque tal equação é obtida a partir da integração da segunda lei de Fick e, como esperado, considera o aumento da concentração de hidrogênio no volume metálico, até ser atingido o perfil de concentração do estado estacionário. Oriani (1970) abordou também os aspectos termodinâmicos do aprisionamento do hidrogênio (ΔG°), chegando a equação 25.

Apesar de serem encontrados trabalhos científicos com a utilização desse modelo, seu uso tem sido um tanto descuidado. Os primeiros a criticar isso foram Araújo; Vilar; Palma Carrasco (2014). A crítica está na escolha dos valores dos parâmetros da equação (25). Araújo; Vilar; Palma Carrasco (2014) dão exemplos disso.

Por outro lado, Oriani (1970), que sugeriu esse modelo, faz uma ressalva: este modelo teria pouca aplicação porque só pode ser utilizado para casos

limitados, onde o coeficiente de difusão depende pouco da concentração de hidrogênio no metal, ou seja, D_i e D_{eff} são relativamente próximos. O modelo pode ser aplicado quando o número total de *traps* ocupados é suficientemente pequeno para que não ocorram interações entre os sítios ocupados, modificando os parâmetros utilizados na equação (25).

No presente trabalho, o método da equação (25) também foi aplicado. A Tabela 16 apresenta os valores obtidos, juntamente com os resultados da equação (13).

Tabela 16 Número de *traps*, N_t , calculado por dois modelos teóricos apresentados por Oriani (1970).

	D_{eff}	N_t (cm ⁻³)	
		Equação (13)	Equação (25)
X65A	$3,0 \pm 0,2 \times 10^{-6}$	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{20}$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{20}$
X65D	$2,8 \pm 0,1 \times 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,5) \times 10^{20}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{20}$
AN	$6,3 \pm 1,0 \times 10^{-6}$	$(0,4 \pm 0,2) \times 10^{20}$	$(0,9 \pm 0,2) \times 10^{20}$
DN	$5,3 \pm 0,6 \times 10^{-6}$	$(0,6 \pm 0,2) \times 10^{20}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{20}$
AT	$1,9 \pm 0,1 \times 10^{-6}$	$(4,6 \pm 1,4) \times 10^{20}$	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{20}$
DT	$2,2 \pm 0,6 \times 10^{-6}$	$(5,8 \pm 2,8) \times 10^{20}$	$(2,7 \pm 0,9) \times 10^{20}$

Os valores de N_t obtidos com a equação (25) indicam a mesma tendência daqueles já apresentados pela equação (13), isto é, a condição normalizada é a de menor quantidade de *traps*, seguida pela condição tal como recebida e, por fim, a condição temperada.

Convém notar que, se for considerado o desvio padrão de cada condição e material, os valores obtidos pelos dois métodos são relativamente próximos. No entanto, dadas as ressalvas apresentadas anteriormente, pelo próprio Oriani (1970), optou-se por considerar apenas os resultados da equação (13). De fato, a diferença entre D_i teórico utilizado e D_{eff} obtidos experimentalmente atinge 100 vezes, o que mostra que tais valores são significativamente diferentes e justificam a escolha do modelo da equação (13).

Zakroczymski (1999; 2006) apresenta uma metodologia própria, experimental, para o cálculo do número de *traps*. Essa metodologia é uma modificação do ensaio eletroquímico (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962), a qual consiste em três estágios principais: primeiro é realizado um ensaio de permeabilidade clássico por 24 horas, cujo objetivo é permitir a ocupação do máximo número de *traps*; após tal carregamento são realizados sucessivos descarregamentos e carregamentos, até obterem-se curvas de permeabilidade com pouca diferença entre si, o que indica que o máximo número de *traps* ocupados foi alcançado; por último, é realizada uma polarização para descarregamento final do hidrogênio, obtendo-se a curva de decaimento final. A partir das curvas de permeabilidade, que foram próximas entre si, e a curva de decaimento final são realizados os cálculos mediante ajuste das curvas experimentais com modelos teóricos, para se obter o número de *traps* (ZAKROCZYMSKI, 1999; 2006). Este procedimento é praticamente impossível de ser aplicado a aços reais, mesmo aços *sour*, pois são ensaios de muito longa duração (mínimo de 24h, com casos mais comuns de 48h no mínimo). Os aços comerciais, mesmo na condição *sour*, são susceptíveis a trincamento, quando submetidos a correntes catódicas por longo tempo (por exemplo, 4h). Essa informação provém de ensaios realizados pelos pesquisadores do grupo de pesquisa de “Desenvolvimento de aços ARBL”, do LabH2S do PMT, que já realizaram experimentos com vários aços ARBL comerciais, inclusive aços *sour*, sendo encontradas trincas por hidrogênio nessas condições. O procedimento obteve sucesso para Zakroczymski (1999; 2006), pois esse autor empregou ferro Armco, o qual é livre de carbonetos e possui pouquíssimos sítios de nucleação de trincas.

6.4.1.2 Ajuste da curva do transiente de permeação

Para a realização do ajuste da curva do transiente de permeação experimental com a curva teórica é necessário construir o gráfico do transiente normalizado ($J(t)/J_{\infty}$) como apresentado na Figura 77.

Com os dados experimentais normalizados, pode ser observado, com maior clareza, o comportamento de cada material nos ensaios de permeabilidade de hidrogênio. As curvas resultantes guardam coerência com os valores calculados com o método de t_{lag} , isto é, a difusividade é maior para a condição normalizada (AN e DN), atingindo, nestes casos, o estado estacionário nos menores tempos. Seguindo-se em ordem crescente, de tempo necessário para se atingir o estado estacionário, encontram-se a condição tal como recebida (X65A e X65D), seguida da condição temperada (AT e DT).

Particularmente, para as amostras X65A e X65D, deve-se lembrar de que estas são condições tais como recebidas, e diferem em suas microestruturas: a primeira tem microestrutura de ferrita/perlita e, a segunda, de ferrita/ferrita acicular e microconstituente M/A. Provavelmente, essa é a razão de ser observado um atraso na obtenção do estado estacionário para a amostra X65D, comparativamente à amostra X65A, apesar de no método t_{lag} serem obtidos valores de D_{eff} praticamente iguais; a razão desse comportamento seria a maior quantidade de interfaces na amostra X65D.

Figura 77 Curvas normalizadas do transiente de permeação.

Através do programa OriginPro 8®, é possível determinar por iteração, os valores de D_{eff} , que levam ao melhor ajuste dos dados experimentais com os calculados a partir da integração da segunda lei de Fick (equação 7). A equação 7 é, então, inserida no mesmo programa para um valor de n igual a 6, o qual é recomendado pela norma ASTM G148-97, podendo-se realizar o ajuste entre os resultados experimentais e a equação teórica, através da função de ajuste de curva não linear (*The Nonlinear Curve Fitter*). Para iniciar as iterações é necessária a introdução do valor inicial para convergência do ajuste. Foi utilizado um valor de difusividade aparente de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Tabela 7), que é um valor encontrado na literatura (CHENG, 2007) para um aço X65 com microestrutura ferrita/perlita e também se assemelha aos obtidos no presente trabalho. O programa realiza, então, o número de iterações necessárias até obter o melhor valor de R^2 . Na Figura 78 é apresentado um dos resultados obtidos a partir do ajuste com o programa OriginPro 8®.

Figura 78 Curva de permeabilidade normalizada e seu ajuste para um dos ensaios da condição AT.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados de difusividade aparente obtidos pelo ajuste teórico da curva experimental com seu respectivo desvio padrão e R^2 , também é apresentado o resultado obtido com o método de t_{lag} , para fins de comparação. Pode-se observar que os valores dos dois métodos são próximos, evidenciando a praticidade do método de t_{lag} , que é um método rápido para a determinação dos resultados de difusividade. Já a comparação da curva experimental permite determinar quanto a curva se afasta do modelo teórico, evidenciando a influência dos sítios de ancoramento de hidrogênio. O afastamento, na Figura 78, é observado na região próxima do estado estacionário e este fato não altera o valor de t_{lag} , o qual é calculado no ponto $0,63J_{\infty}$, região onde o ajuste é praticamente perfeito.

Tabela 17 Difusividade aparente (D_{eff}) calculada a partir do ajuste das curvas do transiente de permeação. Os índices 1, 2 e 3, subscritos, indicam o número do ensaio. Programa OriginPro 8®.

	Ajuste	Desvio padrão	R^2	t_{lag}
	$D_{eff} (cm^2.s^{-1})$			$D_{eff} (cm^2.s^{-1})$
X65A ₁	$2,70 \times 10^{-6}$	2E-8	0,950	$2,0 \times 10^{-6}$
X65A ₂	$2,74 \times 10^{-6}$	8E-9	0,991	$2,8 \times 10^{-6}$
X65A ₃	$3,02 \times 10^{-6}$	2E-8	0,970	$3,2 \times 10^{-6}$
X65D ₁	$2,64 \times 10^{-6}$	1E-8	0,985	$2,8 \times 10^{-6}$
X65D ₂	$3,02 \times 10^{-6}$	7E-9	0,996	$3,0 \times 10^{-6}$
X65D ₃	$2,56 \times 10^{-6}$	1E-8	0,970	$2,7 \times 10^{-6}$
AN ₁	$8,00 \times 10^{-6}$	4E-8	0,982	$6,0 \times 10^{-6}$
AN ₂	$5,91 \times 10^{-6}$	6E-9	0,976	$5,1 \times 10^{-6}$
AN ₃	$7,36 \times 10^{-6}$	2E-8	0,970	$7,9 \times 10^{-6}$
DN ₁	$5,34 \times 10^{-6}$	5E-8	0,970	$5,9 \times 10^{-6}$
DN ₂	$6,01 \times 10^{-6}$	7E-9	0,992	$5,5 \times 10^{-6}$
DN ₃	$4,52 \times 10^{-6}$	3E-8	0,967	$4,6 \times 10^{-6}$
AT ₁	$1,85 \times 10^{-6}$	9E-9	0,973	$1,9 \times 10^{-6}$
AT ₂	$1,79 \times 10^{-6}$	1E-8	0,895	$1,8 \times 10^{-6}$
AT ₃	$2,16 \times 10^{-6}$	5E-9	0,947	$1,9 \times 10^{-6}$
DT ₁	$2,11 \times 10^{-6}$	1E-8	0,979	$2,3 \times 10^{-6}$
DT ₂	$2,58 \times 10^{-6}$	1E-8	0,925	$1,5 \times 10^{-6}$
DT ₃	$2,53 \times 10^{-6}$	5E-8	0,946	$2,7 \times 10^{-6}$

6.5 TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO – HIC

Após o ensaio de trincamento induzido por hidrogênio segundo a norma NACE TM0284-11 na solução A (5%NaCl + 0,5% CH₃COOH) foram cortados corpos de prova e preparados metalograficamente para realização da inspeção das superfícies. Nas amostras como recebidas X65A e X65D não foram encontradas trincas, igualmente para as amostras normalizadas AN e DN. Nas amostras AT e DT foram encontradas bolhas (*blisters*) e foi observado um trincamento severo, sendo visível a vista desarmada.

Na Figura 79 é apresentada a seção transversal de uma das bolhas num corpo de prova AT.

Figura 79 Seção transversal de uma bolha num corpo de prova AT. MO. Sem ataque. Polimento 1 μ m.

Para os corpos de prova AT e DT foram encontradas trincas, que podem ser separadas em três tipos: trincas na região central, com ângulo 0° em relação ao sentido de laminação; trincas na região central, mais longas e sem orientação preferencial (ângulos diferentes de 0°) e, trincas próximas das bordas, com certa inclinação.

A Figura 80 apresenta uma das trincas encontradas nos corpos de prova AT, do tipo longa, sem orientação preferencial. Essa trinca tem um comprimento maior que 10 mm, percorrendo grande parte do corpo de prova. A maioria das trincas encontradas nas amostras AT e DT apresentaram esse formato.

Figura 80 Trinca no aço AT. Vale mencionar que a trinca não foi iniciada na superfície externa do corpo de prova, pois suas duas pontas de crescimento encontram-se no interior do material metálico. MO. Sem ataque. Polimento 1 μ m.

Na Figura 81 é apresentada uma trinca encontrada num corpo de prova DT, com comprimento próximo de 10 mm, localizada perto das bordas.

Figura 81 Trinca encontrada num corpo de prova DT, trinca perto da borda superior. MO. Sem ataque. Polimento 1 μ m.

Na Figura 82 é apresentado um esquema da distribuição do trincamento que foi observado nos corpos de prova temperados após o ensaio de HIC. Como já mencionado, foram observadas bolhas tanto na região superior como inferior dos corpos de prova AT e DT (como apresentado na Figura 79) e, também, foram observadas trincas inclinadas em relação às bordas superior e inferior dos tubos que geraram estes corpos de prova.

Após exames em MO, os corpos de prova foram atacados com reagente nital 2% e examinados em MEV para verificar os caminhos de propagação das trincas. Como já mencionado, o trincamento foi severo e este fato dificultou a observação da nucleação e do caminho de propagação. O trincamento severo significa trincas com abertura relativamente largas, que ficam preenchidas com material do polimento e inclusive deformam suas bordas. Por este motivo os exames em MEV foram realizados nas regiões das pontas das trincas onde a separação entre as paredes da trinca fosse pequena (estreita), de modo que o polimento e ataque metalográfico não danificasse as evidências da propagação.

Figura 82 Esquema mostrando a disposição do trincamento dos corpos de prova temperados após ensaio de HIC.

Nas Figura 83 e Figura 84 (amostra AT) são mostradas trincas que se propagam na microestrutura martensítica, sem indicações de um caminho de propagação preferencial. São observadas trincas que atravessam as ripas de martensita e, raramente, são encontradas trincas em contornos de grão da antiga austenita. O mesmo comportamento foi encontrado na amostra DT (Figura 85 e Figura 86). Não foi encontrada uma justificativa para tal comportamento. Tensões residuais, em princípio, não justificam tais trincas, pois no caso desse tipo de tensão, as trincas originam-se, normalmente, no centro do componente metálico e se propagam para o exterior, quase que radialmente. Formação de carbonetos também não explica, pois o tratamento de têmpera impediu qualquer formação desse tipo de fase. Não foram encontradas razões de fragilidade nos locais de propagação de tais trincas. Também não foram encontradas evidências de nucleação da trinca a partir de inclusões e/ou a partir de nitreto de Ti. Aparentemente, as trincas ocorreram de forma dispersa pela matriz martensítica, devido a sua natureza frágil. Por se tratar de uma microestrutura com alta densidade de discordâncias, o acúmulo de hidrogênio atômico ocorreu de forma aleatória, dando início ao trincamento. Uma vez iniciado o trincamento, há tendência do hidrogênio migrar para a ponta de tais trincas, tentando aliviar a concentração de tensões nessa região, dando continuidade a sua propagação (ORIANI; JOSEPHIC, 1974).

Figura 83 Trincamento num corpo de prova AT, seguindo os contornos da antiga austenita. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 2000X. MEV.

Figura 84 Trinca numa amostra AT. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 6000X. MEV.

Figura 85 Trincamento num corpo de prova DT. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 2000X. MEV.

Figura 86 Trincamento de um corpo de prova DT. Imagem de elétrons secundários. Ataque: nital 2%. Aumento: 6000X. MEV.

7 DISCUSSÃO

Os valores de R_p , encontrados para os tubos API 5L X65A e X65D, nas condições tais como recebidos e após tratamentos térmicos de normalização e têmpera, apresentam poucas diferenças quando comparados entre si (Figura 64). Esse comportamento também foi obtido através do tratamento matemático de Mansfeld (1973), o qual permitiu o cálculo das taxas de corrosão (Figura 67). Esses valores apresentaram-se no intervalo de $(1,0 \pm 0,2)$ a $(1,6 \pm 0,2)$ mm.ano⁻¹, o que está de acordo com os resultados obtidos por R_p , pois demonstra pequena diferença de resistência à corrosão entre os diferentes sistemas estudados.

Conforme relatado, no capítulo de Resultados, em alguns casos foram encontrados produtos de corrosão na superfície ensaiada (na solução A, da norma NACE TM0284-2011, saturada com H₂S), no entanto, tais resultados mostraram que não há um efeito protetor significativo a ponto de inibir a corrosão do aço, tal como já encontrado na literatura, nos trabalhos de SHINOHARA; HARA, (2012) e HINCAPIE-LADINO, (2012). Tal comportamento é explicado pela acidez da solução A, que tem valores de aproximadamente pH 3, valores estes que não apresentam a possibilidade de sulfetos de ferro estáveis (MACDONALD; SYRETT, 1978, NACE MR0103-2007), ao contrário, abaixo de pH 4 tem-se a estabilidade de gás H₂S e a dissolução do ferro.

Ainda considerando-se a Figura 67, pode-se discutir as pequenas diferenças de taxa de corrosão encontradas. Observa-se que a condição temperada (AT e DT) apresenta taxas de corrosão maiores que a condição normalizada (AN e DN) e que a condição tal como recebida (X65A e X65D).

Analisando-se a questão da composição química dos aços, conclui-se que este fator não explica tais resultados. De fato, o teor de Cu - citado na literatura (CLEARY; GREENE, 1967) como benéfico quanto à resistência à corrosão - está em teor insuficiente para diminuir a taxa de corrosão. O teor mínimo, para gerar proteção contra a corrosão, é de 0,1%Cu (CLEARY; GREENE, 1967), enquanto que os teores dos aços estudados são de: 0,050%Cu, para o material X65A e 0,013%Cu, para o material X65D.

As diferenças nos valores de taxas de corrosão podem ser explicadas pela quantidade de interfaces de cada uma das microestruturas presentes após os tratamentos térmicos. As microestruturas foram: ferrita/perlita (X65A) e ferrita/ferrita acicular (X65D) para os materiais tais como recebidos; ferrita/perlita para os dois aços normalizados e martensita para os dois aços após têmpera. Assim, tem-se que as estruturas martensíticas, por possuírem maior quantidade de interfaces, levam à menor resistência à corrosão. Isso se explica, pois os contornos em microestruturas são preferencialmente atacados, o que atua como um aumento da superfície exposta à corrosão.

O método de Mansfeld (1973) permitiu a obtenção das taxas de corrosão e também deu subsídios para o entendimento das posições das curvas de polarização catódica e anódica de cada sistema. Conforme já mencionado no item Resultados, a formação ou não de produtos de corrosão interfere nos valores dos declives de Tafel catódico e anódico (Tabela 13), o que, poderia, em princípio, levar a uma mudança da taxa de corrosão em função desses fenômenos de polarização e despolarização das curvas parciais. No entanto, já foi mencionado, nesta discussão, que as taxas de corrosão são muito próximas e não sofreram alterações significativas devido ao baixo pH ao qual estão submetidas.

As alterações encontradas para ba e bc foram explicadas pela formação ou não de produtos de corrosão, sendo que, apesar dessas diferenças, não foram encontradas alterações da taxa de corrosão nem, tão pouco, do potencial de corrosão. Isso já foi apresentado no item Resultados, e coloca-se aqui, para reforçar que os produtos de corrosão não alteram a resistência à corrosão e para indicar que há coerência entre os métodos: Rp e Mansfeld (1973). Por sua vez, é muito importante que as taxas de corrosão, dos diferentes sistemas, sejam próximas, pois isso garante que o fornecimento de hidrogênio na superfície de entrada no ensaio de permeabilidade é o mesmo para todas as condições. Ou seja, independentemente da formação ou não de produtos de corrosão, o fornecimento de hidrogênio na superfície de entrada é o mesmo. As variáveis de suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio são, portanto, a composição química, a microestrutura (incluindo inclusões), a

natureza dos sítios de ancoramento, formato, tamanho e distribuição destes sítios, além dos estados de tensão.

Dessa lista de variáveis, as inclusões são rotineiramente citadas como pontos críticos para a nucleação e crescimento de trincas induzidas por hidrogênio em aços ARBL. No presente estudo, os aços utilizados foram desenvolvidos para aplicação *sour service*, portanto os teores de S e P são baixos e, além disso, passaram por tratamento de modificação da morfologia das inclusões. Isto leva a uma diminuição significativa dos efeitos das inclusões como sítios de ancoramento de hidrogênio, com consequente diminuição da suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio (HUANG et al., 2010). Isso posto, os aços tais como recebidos apresentam as propriedades necessárias para aplicações em meios contendo H_2S , conforme a norma NACE TM0284-2011. Sendo assim, os efeitos das inclusões podem ser descartados na presente pesquisa, o que permite que este trabalho realize um comparativo da influência das diferentes microestruturas sobre a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio.

Os efeitos da microestrutura sobre a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio foram estudados através de ensaios de permeabilidade de hidrogênio, primeiramente, pelo exame das curvas de permeabilidade normalizadas (Figura 77) e, em seguida, calculando-se a difusividade aparente pelo método de t_{lag} e pelo método de ajuste dos dados experimentais à curva teórica (Tabela 17).

Na Figura 77 as curvas do transiente mostram uma tendência que já pode ser relacionada às microestruturas, pois foram encontradas posições características para cada tratamento térmico. Pressouyre e Bernstein (1979) mencionam que a diminuição de tamanho de grão aumenta a quantidade de sítios de ancoramento de hidrogênio, causando uma diminuição da difusividade aparente de hidrogênio. Comparando-se as microestruturas da condição normalizada com as das condições tais como recebidas, tem-se que, conforme já mencionado no item Resultados, o tamanho de grão é maior para o tratamento de normalização. De fato, observa-se na Figura 77 que as amostras normalizadas têm maior difusividade, pois atingem o estado estacionário

(patamar de fluxo) num tempo menor. Por sua vez, as estruturas martensíticas, da condição temperada, apresentam a menor difusividade, mas, aqui, não se trata apenas de tamanho de grão, uma vez que o microconstituente mudou de ferrita/perlita para martensita (temperada). Nesse caso, a menor difusividade ocorre devido a outro tipo de interface que são os contornos das ripas de martensita, além dos contornos de grão da antiga austenita. O que falta mencionar é que a maior quantidade de interfaces, sejam elas de contornos de grão ou de ripas de martensita, podem fazer com que se pense que o coeficiente de difusão aparente deve obrigatoriamente aumentar, no entanto, a maior quantidade desses tipos de interfaces aumenta o número de sítios de ancoramento, o que impede a difusão, levando ao atraso no tempo de obtenção do fluxo estacionário.

Os argumentos anteriores são corroborados pelos dados da Tabela 17, que apresentam os valores do coeficiente de difusividade aparente obtidos por dois métodos (t_{lag} e ajuste à curva teórica). De fato, observa-se que o valor do coeficiente de difusividade aparente diminui na seguinte ordem: aços normalizados, aços nas condições tais como recebidas e aços temperados. A vantagem de se determinar esses valores é que com eles é possível calcular a concentração máxima de hidrogênio no material metálico (C_o). Dado que o coeficiente de difusão aparente apresentou valores praticamente iguais para os dois métodos (Tabela 17), a concentração C_o utilizada foi aquela inicialmente calculada pelos dados de t_{lag} . Tais valores estão apresentados na Tabela 15. Nota-se que quanto menor o coeficiente de difusividade aparente maior é a concentração final de hidrogênio no aço. Segundo PARK et al. (2008) quanto menor o valor de difusividade aparente, maior é a concentração de hidrogênio e, por consequência, maior é a suscetibilidade do aço ao trincamento induzido por hidrogênio. O mesmo vale para o número total de sítios de ancoramento (N_t), o qual é uma consequência dos parâmetros anteriores; os valores de N_t também constam da Tabela 15.

De imediato, percebe-se que a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio aumenta com a quantidade de sítios de ancoramento. No entanto, essa relação não é sempre direta. Podem-se ter materiais com maior número de sítios de ancoramento que apresentam melhor resistência ao trincamento

induzido por hidrogênio. Isso decorre do fato que não apenas a quantidade de sítios de ancoramento define a resistência ao trincamento, mas deve-se levar em conta sua localização microestrutural, forma, tamanho e distribuição, além de sua natureza, a qual determina a sua afinidade em aprisionar o hidrogênio (energia de ligação).

O tamanho e a quantidade de sítios de ancoramento podem aumentar a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio. Encontram-se relatos onde sítios de ancoramento irreversíveis como carbonetos com tamanhos maiores de 1 μm e inclusões com formatos alongados e/ou angulosos favorecem a concentração de esforços, diminuindo a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio em aços ARBL (PRESOUYRE; BERNSTEIN, 1979). A localização de algum tipo de sítio de ancoramento tanto reversível como irreversível tem um papel importante na nucleação e propagação das trincas, quando esses se encontram em regiões de pouca ductilidade, aumentam a suscetibilidade ao trincamento.

Os sítios de ancoramento têm sido classificados de acordo com a energia de ligação como: reversíveis ou irreversíveis, assim sítios de ancoramento com energia de ligação menor do que 0,6 eV, são considerados reversíveis (PRESOUYRE; BERNSTEIN, 1979). Entre os sítios de ancoramento deste tipo estão os contornos de grão, lacunas e discordâncias. Já sítios de ancoramento com energias maiores que 0,6 eV são considerados irreversíveis como interfaces de ferrita/carbonetos e inclusões não metálicas (PRESOUYRE; BERNSTEIN, 1979).

Quando presentes, os sítios irreversíveis atuam como aprisionadores permanentes de hidrogênio, neste caso o hidrogênio não consegue se movimentar no reticulado. Para diminuir a suscetibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio é necessário que os sítios irreversíveis estejam distribuídos uniformemente (PRESOUYRE, 1980).

No entanto, mesmo com uniformidade de distribuição, se a fração destes sítios é alta, a concentração crítica de hidrogênio será atingida. Quando os sítios irreversíveis encontram-se concentrados em dada região, onde a concentração crítica de hidrogênio para a nucleação de uma trinca é menor, tem-se um efeito

negativo na resistência ao trincamento. Conforme já mencionado na Revisão Bibliográfica, os sítios reversíveis de ancoramento de hidrogênio podem atuar tanto como aprisionadores de tempo longo ou como fonte de hidrogênio, fornecendo hidrogênio a outros sítios de ancoramento (reversíveis ou irreversíveis) podendo ser atingida a concentração crítica de hidrogênio, nucleando trincas (PRESOUYRE, 1980). Tal mecanismo de fonte de hidrogênio pode ser aplicado para explicar o trincamento encontrado na condição temperada (Figura 83 a Figura 86). Uma vez nucleada uma trinca na estrutura martensítica, as discordâncias de sua vizinhança atuariam como sítios ancoradores de hidrogênio, mas por tempo limitado, pois ocorreria o deslocamento do hidrogênio dessas discordâncias até a ponta da trinca nucleada, uma vez que essa região necessita de alívio de tensões, o qual pode ser promovido pelo hidrogênio. Assim, as discordâncias atuariam como fonte de hidrogênio alimentando a propagação da trinca como apresentado na Figura 87.

Como apresentado, a nucleação e propagação da trinca depende de vários mecanismos que atuam simultaneamente: (i) nucleação das microtrincas em regiões preferenciais; (ii) formação de H_2 nas microcavidades com aumento da pressão local, iniciando a propagação do trincamento, o qual pode se dar tanto intergranular como transgranularmente (HIRTH, 1980); (iii) propagação que, ao menos para os aços temperados, pode ser explicada pelo modelo de decoesão (ORIANI e JOSEPHIC, 1974), onde o hidrogênio atômico atinge locais de maior concentração de tensão (ponta da trinca), diminuindo a força coesiva do reticulado.

Figura 87 Imagem de elétrons secundários do material DT apresentando trincamento. Ataque nital 2%, 12000X, e esquema do mecanismo de propagação da trinca através da migração de átomos de hidrogênio inicialmente ancorados nas discordâncias (⊥) até a ponta da trinca (mecanismo da decoesão).

A presença de bandeamento em conjunto com o tratamento termomecânico pode favorecer a formação de estruturas que são sítios de ancoramento de hidrogênio, como a cementita intergranular (HINCAPIÉ-LADINO, 2012) e microestruturas de bainita ou martensita. A transformação martensítica leva a uma distorção na rede cristalina gerando campos de tensões no reticulado, diminuindo a mobilidade do hidrogênio e ao mesmo tempo atuando como sítio de ancoramento de hidrogênio (FRAPART et al., 2010), esses fatores favorecem a nucleação além da propagação das trincas.

Por outro lado, encontra-se na literatura (HINCAPIÉ-LADINO, 2012) que em tubos API 5L X65 com microestrutura de ferrita/perlita e com presença de cementita intergranular (que é um sítio de ancoramento irreversível) no sentido da laminação, a propagação das trincas ocorre através da cementita intergranular (contornos de grão ferrita / ferrita), aumentando a suscetibilidade ao trincamento até mesmo em concentrações baixas de hidrogênio.

Tendo em vista as colocações sobre forma, tamanho e distribuição, conclui-se que não necessariamente alta energia de ligação origina o trincamento induzido por hidrogênio, o aumento ou diminuição da suscetibilidade ao trincamento de um aço depende de todos estes fatores em conjunto, e cuidar

apenas de um deles, ou de uma parte destes, não garante um bom desempenho. Como consideração final tem-se que a ausência de segregação e estruturas refinadas: pequeno tamanho de grão, com boa ductilidade e microconstituintes nanométricos de TiC e NbC, uniformemente distribuídos, levam ao aumento da resistência ao trincamento induzido por hidrogênio.

Comentários sobre a contribuição desta Tese no desenvolvimento de aços ARBL

Esta pesquisa examinou as diferentes características de dois tubos API 5L X65 para aplicação *sour service*, na condição tal como recebidos e após diferentes tratamentos térmicos. Os tubos originais apresentam diferenças no processamento termomecânico, o que foi constatado através da diferença de microestrutura. Na condição tal como recebidos, não foram encontradas inclusões alongadas nem bandeamento, componentes que atuariam como acumuladores de hidrogênio. Sendo assim, foi possível alterar, através de tratamentos térmicos, o número de *traps* em cada um dos materiais, podendo-se realizar um estudo do fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio em diferentes microestruturas. O objetivo principal foi o de contribuir para o entendimento dos *traps* associados às microestruturas e como atuam sobre a resistência ao trincamento induzido pelo hidrogênio. O trabalho como um todo permite elaborar as Tabelas 18 e 19, que correlacionam as principais variáveis e características necessárias para se obter um material *sour service* e os ensaios e testes necessários para caracterizar tal material (incluindo informações já contidas na literatura especializada).

Tabela 18 Características, ações e efeitos para a obtenção de material de aplicação *sour service*.

Característica	Ação	Efeito
Menor entrada de H	Cu > 0,22% e adição de Cr	Estabilizar a camada de FeS em pH > 5
	Minimizar a adição de Mo	Garantir o efeito do Cu em pH > 5
Ausência de inclusões alongadas de MnS	S < 0,002%	Diminuir a quantidade de inclusões
	Tratamento com Ca, Zr e terras raras	Arredondar as inclusões
	Ca/S ≤ 2,0	Impedir a formação de <i>clusters</i> de Ca
Diminuição da segregação. Ausência de bandejamento.	Mn ≤ 1,20%	Ausência de fases duras (HRC ≤ 22)
	P ≤ 0,015%	
	C ≤ 0,06%	Ausência de bandas de perlita
	Ni ≤ 1,0%	
Microestrutura refinada (ferrita/perlita ou ferrita/ferrita acicular)	Adição de Mo e Nb + HTP	Microestrutura refinada, boa relação resistência mecânica/ductilidade
	Controle da taxa e da temperatura de início de resfriamento	Ausência de perlita e de cementita intergranular
Carbonetos finos (10 nm) uniformemente distribuídos	Adição de Nb, Ti e V + HTP	Aumentam a resistência mecânica e atuam como aprisionadores irreversíveis de H
Ductilidade	Controle da velocidade e da temperatura de início de resfriamento	Ausência de fases bainíticas e martensíticas
Tensões residuais	Boa prática na conformação do tubo	Ausência de tensões residuais após conformação

Tabela 19 Avaliação de propriedades, testes, variáveis e sua eficiência na identificação da resistência ao HIC.

Propriedade Avaliada	Teste	Variáveis	Eficiência na identificação da resistência ao HIC
Dureza	HRC, HV	Possíveis fases duras	Muito baixa
Microestrutura	MO	Inclusões alongadas, bandejamento	Média
	MEV e EDS	Microestruturas e composição das inclusões	Baixa
	Reagentes metalográficos especiais + MO	Segregação	Baixa
Corrosão	Curvas de polarização e resistência de polarização	Agressividade do eletrólito	Muito baixa
		Formação de produtos de corrosão	
		Capacidade protetora da camada de FeS	
Permeabilidade	Permeabilidade de hidrogênio	Efeito de diferentes eletrólitos na entrada de H	Baixa
		Presença de <i>traps</i> de H	
		Efeito dos <i>traps</i> na difusão	
Aplicação <i>Sour Service</i>	Resistência ao HIC (NACE TM0284)	Susceptibilidade ao trincamento na solução A (pH 3,0)	Alta
		Susceptibilidade ao trincamento na Solução B (pH 5,2)	Alta
Aplicação <i>Ultra Sour Service</i>	Resistência ao HIC com aumento da agressividade do teste	Diferenciação de diferentes aços aprovados na norma NACE TM0284	Muito alta

Como se pode observar, as Tabelas 18 e 19 apresentam um guia (simplificado) para a obtenção e avaliação de aços ARBL para aplicações *sour* e *ultra sour service*.

Na questão de materiais *ultra sour service*, deve-se mencionar que, com a realização desta Tese, acrescida dos conhecimentos adquiridos pelo grupo de pesquisa do LabH2S do PMT, espera-se que, aços com diferentes microestruturas, apresentem diferenças na resistência ao HIC, mesmo sendo aprovados pela norma NACE TM0284. Portanto, é urgente e necessária a criação e elaboração de testes mais severos que encontrem qual o real limite de cada material. Esta Tese contribuiu, junto ao grupo de pesquisa, com o desenvolvimento de novos ensaios - mais severos - de avaliação de resistência ao HIC do que aquele apresentado na norma NACE TM0284. Um dos testes já está sendo aplicado no LabH2S. A base desse teste é o carregamento de hidrogênio com aplicação de uma corrente catódica por diferentes tempos, na solução A saturada com H₂S, até serem identificados a corrente máxima e seu respectivo tempo para nucleação de trincas (Relatório confidencial, Nº RES 004-2016 feito por Research & Engineering Solutions – RES, interessada CBMM). Isso tem sido possível graças ao auxílio à pesquisa dentro do projeto FUSP/CBMM (projeto 2125), atualmente sob a coordenação do Prof. Hercilio Gomes de Melo (PMT).

8 CONCLUSÕES

As principais conclusões, obtidas no estudo realizado estão destacadas a seguir. Todos os ensaios e testes, que envolveram imersão em eletrólito, foram realizados na solução A da norma NACE TM0284-2011 desaerada e saturada com injeção de H₂S. As diferentes microestruturas em aços ARBL (ferrita/perlita, ferrita/ferrita acicular e martensita temperada) não alteraram significativamente a taxa de corrosão, conseqüentemente a concentração de hidrogênio na superfície do metal manteve-se praticamente a mesma em todos os ensaios.

1. O método de Mansfeld (1973) mostrou-se muito eficaz na determinação da taxa de corrosão, bem como no fornecimento dos parâmetros dos mecanismos envolvidos (declives de Tafel), esclarecendo o efeito da formação dos produtos de corrosão na solução A da norma NACE TM0284-2011 com presença de H_2S .
2. A taxa de corrosão dos tubos API 5L X65, na sua condição tal como recebida, foi comparada com a obtida após tratamentos de normalização e de têmpera dos respectivos metais de base. A condição tal como recebida, bem como a condição normalizada, apresentam taxas de corrosão similares, enquanto que a condição temperada apresenta significativo aumento da taxa de corrosão. Tal comportamento foi atribuído a maior quantidade de interfaces dos aços temperados, devido à estrutura martensítica.
3. O ensaio de permeabilidade de hidrogênio, através do procedimento elaborado pelo grupo de pesquisa do LabH₂S do PMT, foi eficaz na obtenção de curvas de permeabilidade de aços ARBL, permitindo a obtenção de parâmetros que indicam os efeitos das diferentes microestruturas.
4. Os métodos t_{lag} e ajuste teórico das curvas experimentais resultam em valores iguais de difusividade aparente (D_{eff}), sendo a vantagem do método t_{lag} a simplicidade dos cálculos deste parâmetro, além de determinar a concentração de hidrogênio e o número de sítios de ancoramento apenas com a curva do transiente de permeação.
5. A aplicação da norma NACE TM0284-2011 aos tubos API 5L X65 na condição tal como recebidos e nas condições após tratamento de normalização, mostraram que as microestruturas originais de ferrita/perlita e ferrita/ferrita acicular, bem como as microestruturas normalizadas obtidas de ferrita/perlita, são resistentes ao HIC. Por sua vez, a condição temperada, de ambos os materiais dos tubos, apresentaram trincamento após aplicação dessa norma.
6. De acordo com o estudo da permeabilidade, a estrutura martensítica apresenta menor mobilidade do hidrogênio no interior do aço e maior número de sítios de ancoramento, sendo, este último, o fator de maior influência sobre a nucleação e propagação do trincamento. Isso foi

atribuído ao mecanismo de migração de átomos de hidrogênio ancorados em aglomerados de discordâncias até a ponta da trinca (mecanismo de decoesão).

7. Os ensaios e testes realizados indicam que a utilização da norma NACE TM0284-2011 é imprescindível para a identificação de tubos *sour service*. Os ensaios eletroquímicos de Resistência de Polarização e Permeabilidade, bem como, o exame da microestrutura, são válidos quando se deseja aprimorar o entendimento dos mecanismos de ancoramento de hidrogênio e a natureza dos *traps*.
8. A obtenção de tubos *sour service* deve contemplar projetos que aperfeiçoem a tenacidade e a microestrutura, a fim de distribuir uniformemente os sítios de ancoramento de hidrogênio (*traps*).

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseados no estudo realizado são sugeridos os seguintes trabalhos futuros, com a finalidade de aprimorar o conhecimento dos mecanismos de trincamento induzido pelo hidrogênio.

- Estudar a permeabilidade de hidrogênio em soluções com diferentes pH na presença de H_2S .
- Estudar a permeabilidade de hidrogênio de diferentes tipos de aços *sour service* com diferentes teores de Mn.
- Implementar ensaios de carregamento controlado de hidrogênio para o estudo de diferentes microestruturas e aços.
- Estudar por técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) o efeito do Cu e Cr sobre a estabilização da camada de FeS.
- Estudar técnicas de caracterização de *traps* de diferentes naturezas (determinação da energia de ligação e/ou energia de ativação), principalmente dos carbonetos e nitretos de Nb, Ti e V.

10 REFERÊNCIAS

ADAMCZYK, J. Development of the microalloyed constructional steels. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, V. 14, n 1-2, P 9-20, 2006.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API specification 5L. Specification for Line Pipe, Washington, DC. 2004.

Araujo, D. F., E.O. Vilar, E. O., Palma-Carrasco J. Critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys. International journal of hydrogen energy, V. 39, p. 12194-12200, 2014.

ARMENDRO, B. N.; GONZÁLEZ-RAMÍREZ, M. F., GOLDENSTEIN, H.; ALONSO-FALLEIROS, N. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. V. 9, n.3, p. 220-227, 2012.

ARZOLA, S.; GENESCA J. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel. Journal of Solid State Electrochemistry, V.9 p.197–200, 2005.

ARZOLA, S.; MENDOZA-FLORES, J.; DURAN-ROMERO, R.; GENESCA J. Electrochemical Behavior of API X70 Steel in Hydrogen Sulfide-Containing Solutions. Corrosion, V. 62, n. 5 p. 433-443, 2006.

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

ASTM Standard G102-89 Standard practice for calculation of corrosion rates anjkd related information from electrochemical measurement, ASTM INTERNATIONAL 2010.

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

BERNSTEIN, I. M. The Role of Hydrogen in the Embrittlement of Iron and Steel. Materials Science and Engineering, V. 6, p. 1-19, 1970.

BIERNAT, R. J.; ROBINS, R. G. High-temperature potential/pH diagrams for the iron-water and iron-water-sulphur systems. Electrochimica Acta. V. 17, p.1261-1283. 1972.

BP Global. Outlook to 2035 - energy use to rise by a third. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook-035/energy-outlook-to-2035.html>> Acesso em: 06 Mar. 2016.

BRANDÃO, B.; HINCAPIE-LADINO, D.; CALDERÓN-HERNANDEZ, J. W.; PEREZ DE OLIVEIRA, M.; ALONSO-FALLEIROS, N. A. Microstructures of API 5L X65 pipeline HIC resistance. Proceedings of Rio pipeline conference and exposition; 2013 sept 24-26; Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro: IBP; 2013.

BURGMANN, F.A.; XIE, Y.; CAIRNEY, J.M.; RINGER, S. P; KILLMORE, C. R.; BARBARO F. J.; WILLIAMS, J. G. The effect of niobium additions on ferrite formation in castrip steel. Materials forum, V. 32, 2008

CHENG, X.L.; MA, H.Y.; ZHANG, J.P.; CHEN, X.; CHEN, S.H.; YANG, H.Q. Corrosion of Iron in Acid Solutions with Hydrogen Sulfide. CORROSION V. 54, n. 5, 1998.

CHENG, Y.F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking. International Journal of Hydrogen Energy, V. 32 p. 1269 -1276, 2007.

CHOO, W.Y.; LEE, J.Y. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron. Metallurgical Transaction A, V. 13, p. 135-140, 1982.

CLEARLY H, J.; GREENE N. D. Corrosion properties of iron and steel. Corrosion Science, V. 7 p.821-831, 1967.

CRANK, J. The Mathematics of diffusion Second Edition, Oxford University Press. p. 50-53, 1975.

DAYNES H. A. The Process of Diffusion through a Rubber Membrane. Proceedings of the Royal Society of London A, V. 97, p 286-307, 1920.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. *Proceedings of the Royal Society of London A*, V. 270, p. 90–102, 1962.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solution by determination of permeation rates. *Journal of electrochemical Society*, V. 111 (5), p. 619–623, 1964.

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.

ELBOUJDANI M.; REVIE W. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC). *Journal of Solid State Electrochemistry*, V.13, n. 7, p. 1091-1099. 2009

FANG H.; BROWN B.; NESIC S. Effects of Sodium Chloride Concentration on Mild Steel Corrosion in Slightly Sour Environments. *Corrosion Science*, V. 67 n. 1, 2011.

FENG, B. Effect of Ti and Ti-Nb on the stability of the austenite grain structure and transformation characteristics in C-Mn steels under hot rolling conditions, doctor Philosophy thesis, department of materials engineering, university of Wollongong, 1991. Disponível em: <http://ro.uow.edu.au/these/1492>

FRAPPART, S.; FEAUGAS, X.; CREUS, J.; THEBAULT, F.; DELATTRE L.; MARCHEBOIS, H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V.7 p. 11467–1479, 2010.

GIBALA, R.; KUMNICK, J. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys. NACE, Houston, TX, p. 244-268, 1977.

GONZÁLEZ J. A.; MOLINA A.; ESCUDERO M. L.; ANDRADE C. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, V. 25, n. 10, p. 917-930, 1985.

GRABKE H. J.; RIECKE E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. Materials Technology, V. 34, n. 2 p. 331-342, 2000.

GRAY J. M. technology of microalloyed steel for large diameter pipe. International journal of pressure vessels and piping, V. 2, n. 2, p.95-122, 1973.

GRAY, J. M. Low manganese sour service linepipe steel. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15521

GRAY, J.M.; SICILIANO, F. High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution. Microalloyed Steel Institute. Houston, TX August 2009.

HADŽIPAŠIĆ, A., MALINA, J., MALINA, M. The Influence of Microstructure on Hydrogen Diffusion and Embrittlement of Multiphase Fine-Grained Steels with Increased Plasticity and Strength. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, V. 25, n. 2, p. 159-169, 2011.

HERNÁNDEZ-ESPEJEL, A.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; CABRERA-SIERRA, R.. RODRÍGUEZ-MENESES C .; ARCE-ESTRADA, E.M. Investigations of corrosion films formed on API-X52 pipeline steel in acid sour media. Corrosion Science, V.52, p.2258, 2010.

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, Orlando, Florida, USA, 2001.

HILLENBRAND, H. G.; LIESSEM, A.; BIERMANN. K.; HECKMANN, C. J.; SCHWINN, V. Development of grade X120 pipe material for high pressure gas transportation lines. : Proceedings of the International conference on pipeline technology, Ostend Belgium, may 9-12, 2004.

HINCAPIE-LADINO D, STROBL H, RAMIREZ-GONZÁLEZ MF, PEREZ DE OLIVEIRA M, GOLDENSTEIN H, ALONSO-FALLEIROS N. Inclusion behavior at the corrosion process of API 5L X65 pipes. Proceedings of Rio pipeline

conference and exposition; 2011 sept 20-22; Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro: IBP; 2011.

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. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, V. 12, p. 82-93, 2015.

HINCAPIE-LADINO, D.; HERNANDEZ, J. W. C.; FALLEIROS, N.A. Determinação da taxa de corrosão de um aço microligado em meio contendo H₂S. In: 68 ABM international annual congress, 2013, Belo Horizonte. *Proceedings 68 ABM international annual congress*, 2013.

HIRTH J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, V. 11, p. 861, 1980.

HOF W. M.; GRÄF, M. K.; HILLENBRAND, H. G.; HOH, B.; PETERS, P. A. New High Strength Large Diameter Pipe Steels. *Journal of Materials Engineering*, V. 9 n. 2 p. 191-198, 1987.

HUANG, F.; LIU, J.; DENG, Z. J.; LU, Z. H.; LI, X. G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. *Materials science and engineering A*, V. 527, p. 6997-7001, 2010.

HUANG, H. H.; TSAI, W. T.; LEE, J. T. Effect of the H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions. *Materials chemistry and physics*, V. 58 p. 177-181, 1999

HUANG, H. H.; TSAI, W. T.; LEE, J. T. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected zone of A516 carbon steel in H₂S solution. *Electrochimica Acta*, V. 41 n. 7, p.1191–1199, 1996.

INTERNATIONAL IRON AND STEEL. High strength low alloy steels. Brussels, Iron and Steel Institute, 1987. Cap 3, 3.1-3.33.

ISHIKAWA, N.; ENDO, S.; MURAOKA, R.; KAKIHARA, S.; KONDO, J. Material design of high strength/heavy gauge linepipes for sour service. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15517.

IYER, R. N.; PICKERING, H. W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. Annual Review of Materials Research, V. 20, p. 299–338, 1990.

JIN, T.Y., LIU, Y.F., CHENG, Y.F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. International journal of hydrogen energy, V. 35, p. 8014-8021, 2010.

KALWA, C.; HILLENBRAND H. G. Europipe's experience and developments on pipe material for sour service applications. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15513

KIM W. K.; KOH S. U.; YOUNG Y. B.; KIM K. Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. Corrosion Science, V. 50, p. 3336–3342. 2008.

KIM W. K.; KOH S. U.; YOUNG Y. B.; KIM K. Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. Corrosion Science, V. 50, p. 3336–3342. 2008.

KIM, Y. M.; LEE H.; KIM N. J. Transformation behavior and microstructural characteristics of acicular ferrite in linepipe steels. Materials Science Engineering A, V. 478, p. 161-370, 2008.

KRAUSS, G. Steels: processing, structure, and performance. ASM International, p. 230-233, 2005.

Kumar, S., Kwon H.-T., Choi, K.-H., Cho, J. H., Lim, W., Moon I. Current status and future projections of LNG demand and supplies: A global prospective. Energy Policy, V. 39, p.4097–4104, 2011.

Kumnick, A.J., Johnson, H.H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron, Acta Metallurgica, V. 28, n. 1, p. 33.-39, 1980.

LACOMBE, P., AUCOUTURIER, M., LAURENT, J. P., PASSET, G. L. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE, Houston, TX, pp. 423-430, 1977.

LAGNEBORG, R.; SIWECKI, T.; ZAJAC, S.; HUTCHINSON, B. The role of vanadium in microalloyed steels. The Scandanavian Journal of Metallurgy, V. 28, n. 5, p. 186-241, 1999.

LEE, H. G.; LEE, J. Y. Hydrogen trapping by TiC particles in iron. Acta Metallurgica, V. 32 p.131-136, 1984.

LEE, J. L.; LEE, J. Y. Hydrogen trapping in AISI 4340 steel. Metal Science, V. 17, p. 426-432, 1983.

LEE, J. L.; LEE, J. Y. The interaction of hydrogen with the interface of Al₂O₃ particles in iron. Metallurgical Transactions A, V. 17, p. 2183-2186, 1986.

LEE, J. Y.; LEE, S. M. Hydrogen trapping phenomena in metals with bcc and fcc crystal structures by the desorption thermal analysis technique. Surface and Coating Technology, V. 28, p. 301-314, 1986.

LIU H.Y.; WANG S. C.; HSIEH I. Effect of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in low carbon steel. China steel Technical report, V. 10, p. 22-31, 1996.

LUPPO, M. I.; OVEJERO-GARCIA, J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel. Corrosion Science, V. 32, p. 1125-1136, 1991.

LUU W.C.; WU, J.K. the influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels. *Corrosion Science*, V. 38, n. 2, p. 239-245, 1996.

MA, H.; CHENG, X.; LI, G.; CHEN, S. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. *Corrosion Science*, V. 42 p.1669-1683, 2000.

MACDONALD, D. D.; SYRETT, B. C. A thermodynamic analysis of corrosion phenomena in high- salinity geothermal brines. *proceedings of Geothermal materials symposium*. Austin, TX, USA, 1978 May 23, p. 124-177, 1978.

MANSFELD F.; OLDHAM K. B. A modification of the stern-geary linear polarization equation. *Corrosion Science*, V. 11, p. 787-796, 1971.

MANSFELD, F. Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel lopes from Polarization Resistance Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, V. 120, n. 4, p. 515-518,1973.

MIGLIACCIO, R.; ALONSO-FALLEIRO, N. Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto [Trabalho de Formatura]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; 2009.

MORRISON, W. B. Overview of microalloying in steel. In: *The Proceedings of the Vanitec Symposium*, Guilin, China. 2000. p. 25-35.

NACE Standard MR0103-2007 Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments. NACE INTERNATIONAL, 2007.

NACE Standard TM0284-2011. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE INTERNATIONAL, 2011.

NIETO, J.; ELÍAS, T.; LÓPEZ G.; CAMPOS, G.; LÓPEZ, F.; DE A. K. Process and quality controls for production of linepipe slabs for sour service applications at Arcelor Mittal Lázaro Cárdenas, Mexico. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar*; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM;

2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15514

NISHIOKA, K.; ICHIKAWA, K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. Science and Technology of Advanced Materials, V.13, 2012.

OGATA, K. Ingeniería de control moderna. 5 ed. Pearson educación, S.A., Madrid, 2010, p. 161-163.

ORIANI R. A.; JOSEPHIC P. H. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels. Acta Metalurgica, V. 22, p. 1065-1074, 1974.

ORIANI, R. A. Hydrogen in metals. Proceedings. 1967 Symposium on fundamental aspects of Stress Corrosion Cracking, p. 32-50, 1967.

ORIANI, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metallurgica, V. 18, p. 147-157, 1970.

ORIANI, R. A., Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie V. 76 n. 8, 848-857, 1972.

PALMER A. C.; KING R. A. Subsea Pipeline Engineering. 1 ed. Pennwell corporation, USA, 2004.

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.

PODGURSKI, H. H. AND ORIANI, R. A. Nitrogenation of Fe-Al alloys. III: Absorption of hydrogen in nitrogenated Fe-Al alloys. Metallurgical Transactions, V. 3, p. 2055-2063, 1972.

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

PRESSOUYRE G. M.; BERNSTEIN, I. M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking. Acta metallurgical. V. 27, p. 89-100, 1979.

RAMUNNI, V.P. DE PAIVA, T.; COELHO DE MIRANDA, P.E.V. Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, V 435, p. 504–514, 2006.

SAMPATH K. An understanding of HSLA-65 plate steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, V. 15 n.1 p. 32-40, 2006.

SAN MARCHI, C.; SOMERDAY, B.P. ROBINSON, S.L Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 32 p.100-116, 2007.

SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDAINI, M. *Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2007, p. 423-459.

SCHWEITZER, P. A. *Fundamentals of Corrosion, Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. Boca Raton: CRC, p. 57-67, 2010.

SERNA S.; MARTÍNEZ H.; LÓPEZ S.Y.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ J.G.; ALBARRÁN J.L. Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. *International Journal of Hydrogen Energy*. V. 30, p. 1333-1338, 2005.

SHIGA, C.; HATOMURA, T.; KUDOH, J.; KAMADA, A.; HIROSE, K.; SEKINE, T. Development of large diameter high strength line pipes for low temperature services. Kawasaki steel, technical report n.4 p. 97-109. 1981.

SHINOHARA Y, HARA T. Metallurgical design of UOE line pipe for sour service. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar*; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.

SKJELLERUDSVEEN, M.; AKSELSEN, O. M.; OLDEN, V.; JOHNSEN, R.; SMIRNOVA, A. Effect of Microstructure and Temperature on Hydrogen Diffusion and Trapping in X70 grade Pipeline Steel and its Weldments. *Proceeding EUROCORR Conference, Moscow, Paper N. 9184*. 2010.

STALHEIM, D. G.; BARNES, K. R.; MCCUTCHEON, D. B. Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels. Proceeding of microalloyed steels for the oil and gas industry Symposium, TMS, p. 73-108, 2007.

STALLYBRASS, C.; HAASE, T.; KONRAD, J.; BOSCH, C.; KULGEMEYER, A. Alloy design for UOE linepipe material for standard non-standard HIC conditions In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15515

TAMEHIRO, H.; TAKEDA, T.; MATSUDA, S. Y.; AMAMOTO, K.; OKUMURA, N. Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, V. 25 n. 9, p. 982-988, 1985.

TANG, J.; SHAO, Y.; GUO, J.; ZHANG, T.; MENG, G.; WANG, F. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C. Corrosion Science, V.52, p. 2050–2058, 2010.

VEDAGE, H.; RAMANARAYANANT, A.; MUMFORD, J. D.; SMITH, S. N. Electrochemical Growth of Iron Sulfide Films in H₂S-Saturated Chloride Media. Corrosion, V. 49, n. 2 p.114-121, 1993.

VELOZ, M. A.; GONZÁLEZ, I. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S. Electrochimica Acta, V. 48, p. 135-144, 2002.

WANG S.H., LUU W.C., HO K.F., WU J.K. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel. Materials Chemistry and Physics, V. 77, 447–454, 2002.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1st ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v. 1. 166 p.

XIAO, F.; IAO, B.; QIAO, G.; ZHANG, C.; SHAN, Y. Y.; ZHONG, Y.; YANG, K. Effects of chemical composition and hot deformation on continuous cooling transformation behavior of acicular ferrite pipeline steels. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, V.2, n. 4, p 389-410, 2006.

XUE, H.B., CHENG, Y.F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen induced cracking. *Materials Science*, V. 53, p. 1201-1208, 2011.

YANG, K., CAO M.Z., WAN, X.J., SHI, C.X. Trapping of hydrogen by titanium atoms in α -iron. *Scripta Metallurgica*, V. 22, n. 9, P. 1373-1378, 1988.

YEN, S.K., HUANG, I.B. Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced blistering on AISI 430 stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, V. 80, p. 662–666, 2003.

ZAKROCZYMSKI T. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals. *Electrochimica Acta*, V. 51, p. 2261-2266, 2006.

ZAKROCZYMSKI T. Electrochemical determination of hydrogen in metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 475 p. 82–88, 1999.

ZAKROCZYMSKI T. Entry of Hydrogen into Iron Alloys from the Liquid Phase; In: ORIANI R.A.; HIRTH J.P. ŚMIALOWSKI M. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys. Chapter 11. Notes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1985.

ZHAO , M. C.; YANG, K.; SHAN Y. Y. Comparison on strength and toughness behaviors of microalloyed pipeline steels with acicular ferrite and ultrafine ferrite. *Materials Letters*, V. 57, p.1496–1500, 2003.

ZHAO , M. C.; YANG, K.; SHAN Y. Y. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel. *Materials Science and Engineering A*, V. 335, p.14-20, 2002.

ZHOU, C.; ZHENG, S.; CHEN, C.; LU, G. The effect of the partial pressure of H_2S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel. *Corrosion Science*, V. 67, p. 184–192, 2013.