JUAN DAVID SANTOS MARTINEZ

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PERMEABILIDADE
DO HIDROGÊNIO DE AÇOS API GRAU X65 BAIXO MANGANÊS EM SOLUÇÃO B
DA NORMA NACE TM-0284

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

São Paulo
2017

JUAN DAVID SANTOS MARTINEZ

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PERMEABILIDADE
DO HIDROGÊNIO DE AÇOS API GRAU X65 BAIXO MANGANÊS EM SOLUÇÃO B
DA NORMA NACE TM-0284

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

São Paulo
2017

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

SANTOS MARTINEZ, JUAN DAVID
ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E
PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO DE AÇOS API GRAU X65 BAIXO
MANGANÊS EM SOLUÇÃO B DA NORMA NACE TM-0284 / J. D. SANTOS
MARTINEZ -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
157 p.

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

1.CORROSÃO 2.PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO 3.AÇOS BAIXO
MANGANÊS I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por dar-me a oportunidade de continuar aprimorando o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus pais Carmen Martinez e Juan Santos; aos meus irmãos Sandra Santos, Fabio Santos e Oscar Santos; aos meus sobrinhos José Santos, Diego Frias, Santiago Santos e Nicolle Santos, que sempre serão a minha inspiração e apoio no andamento dos meus propósitos.

A minha namorada Marcela Matsufugi que tornou muito mais alegres meus dias e sempre me deu o seu apoio e fortaleza no andamento do trabalho.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo e à profa. Dra. Neusa Alonso Falleiros pela ampla dedicação, paciência e incondicional assistência no desenvolvimento do projeto.

Aos meus colegas e amigos Marco Fiori, Viviam Serra, Janeth Quispe, Rocio Bendezu, Reginaldo Carvalho, Wilmar Calderón, Mario González, Luís Varela, Arthur Nishikawa, Alexander Zuleta e Duberney Hincapie, pelas sugestões, contínuos conselhos, acompanhamento e trabalho conjunto.

Aos técnicos Lívio da Silva, Verissimo Santos e Rafael Maia no auxílio das diferentes atividades efetuadas.

À Universidade de São Paulo, à CAPES e à CBMM pela contribuição dada, o que possibilitou a constituição deste trabalho de investigação.

RESUMO

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) têm sido bastante utilizados na fabricação de tubulações para o transporte de petróleo e gás. Entretanto, o uso destes materiais em meios com elevadas concentrações de H_2S , denominados *sour*, tem resultado em falhas frequentes, devido à suscetibilidade destes materiais ao desenvolvimento do fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking - HIC*), assim como devido a problemas de corrosão.

O desenvolvimento de diferentes processos tecnológicos para a produção de tubos de aços ARBL, tais como a laminação controlada e resfriamento acelerado, a adição de microligantes, assim como a diminuição do teor de enxofre, fósforo, carbono e manganês, tem levado à elaboração de materiais com propriedades mecânicas otimizadas, permitindo também um melhor controle da microestrutura. As perdas de dureza e resistência mecânica devidas à redução do teor de manganês, são compensadas pela adição de elementos como cromo e nióbio.

Neste trabalho estão sendo comparadas a resistência à corrosão e os parâmetros de permeabilidade do hidrogênio de dois tubos de aço API 5L X65 e uma chapa API 5L X65, todos do tipo ARBL e com baixo manganês (0,27%) e alto nióbio (0,083% a 0,090%), na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011). Para isto, foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential - OCP*), espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*) e curvas de polarização potenciodinâmicas no eletrólito naturalmente aerado, desaerado e saturado com H_2S . Os testes de permeabilidade do hidrogênio foram realizados com base na norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97, porém usando a célula modificada de DEVANATHAN e STACHURSKY (1962) e com H_2S como veneno catódico.

Os materiais foram caracterizados por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*) antes e depois de testes de imersão nos diferentes eletrólitos. Caracterização dos produtos de corrosão por difração de raios-X (DRX) também foi realizada após imersão em meio saturado com H_2S (*sour*).

As análises por MO e MEV mostraram matrizes ferríticas para os três aços, com a presença de baixos teores do microconstituente martensita/austenita (M/A), de perlita e com baixo nível de inclusões uniformemente distribuídas e com composições químicas semelhantes.

Os resultados dos ensaios de corrosão mostraram que, para todos os meios investigados, o aço denominado como B apresentou a melhor resistência à corrosão, enquanto aquele denominado como C se mostrou o mais suscetível em todas as condições estudadas. Para os três aços, a resistência à corrosão apresentou a seguinte ordem crescente de acordo com o meio de exposição: meio saturado com H_2S < meio naturalmente aerado < meios desaerados.

Ensaio de OCP e EIS no meio saturado com H_2S em um período de 24h mostraram que a resistência à corrosão aumenta com o tempo em razão da formação de uma camada de sulfeto de ferro, que, no entanto, se apresentou pouco aderente.

Os resultados dos ensaios de permeação de hidrogênio mostraram que o aço denominado B, que apresentou maior resistência à corrosão em todos os meios e que não apresenta perlita em sua microestrutura, teve o maior valor de difusividade efetiva de hidrogênio, menor concentração de hidrogênio atômico na sub-superfície e menor quantidade de *traps* por unidade de volume. Quanto aos outros dois materiais, os resultados dos testes de permeabilidade ficaram em desacordo com os resultados da caracterização microestrutural e dos testes de resistência à corrosão, indicando que fatores diferentes dos detectados neste estudo são importantes para governar essas propriedades.

Palavras Chave: aços ARBL, HIC, meios *sour*, Nb, EIS, microligantes.

ABSTRACT

High strength low alloy (HSLA) steels have been widely used in the manufacture of pipelines for the transport of oil and gas. However, the application of these steels in media with high H_2S concentrations, denominated sour, has resulted in frequent failures due to the susceptibility of these materials to the development of Hydrogen Induced Cracking (HIC) phenomena, as well as due to corrosion problems.

The development of different technological processes for HSLA piping production, like controlled rolling and accelerated cooling, the addition of microalloying elements, as well as the reduction of the amounts of sulphur, phosphorus, carbon and manganese, has led to the development of materials with optimized mechanical properties, also allowing a better microstructural control. Hardness and mechanical resistance reduction due to the lowering of Mn content are compensated by niobium and chromium addition.

In this work, the corrosion resistance and the hydrogen permeability parameters of two API 5L X65 steel tubes and an API 5L X65 plate, all HSLA type and with low manganese (0.27%) and high niobium (0.083% to 0.090%) contents, are compared in solution B of NACE standard TM-0284 (2011). For this, open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves were carried out in the naturally aerated, deaerated and H_2S saturated electrolyte. Hydrogen permeability tests were performed based on ASTM INTERNATIONAL G148-97, but using a modified DEVANATHAN and STACHURSKY (1962) cell and with H_2S as cathodic poison.

The materials were characterized by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) prior and after immersion tests in the different electrolytes. Characterization of the corrosion products by X-ray diffraction (XRD) was also performed after immersion in the H_2S -saturated (sour) medium.

The OM and SEM characterization showed ferritic matrices for the three steels, with the presence of low levels of the martensite/austenite (M/A) microconstituent, perlite and with a low level of inclusions evenly distributed and with similar chemical compositions.

The results of the corrosion tests showed that, for all investigated media, the steel denominated as B presented the best resistance to corrosion, whereas the one denominated as C showed to be the most susceptible in all the conditions studied. For the three steels, the corrosion resistance showed the following ascending order according to the exposure medium: H₂S saturated < naturally aerated medium < deaerated media.

OCP and EIS tests in the H₂S-saturated medium in a period of 24 hours showed that the corrosion resistance increases over time due to the formation of an iron sulphide layer, which, however, presented little adhesion.

The results of the hydrogen permeation tests showed that the steel denominated B, that presented greater corrosion resistance in all media and that does not present perlite in its microstructure, had the highest values of effective hydrogen diffusivity, the lowest concentration of atomic hydrogen in the subsurface and the smallest amount of traps per unit volume. Concerning the other two materials, the results of the permeability tests were at variance with the results of the microstructural characterization and corrosion resistance tests, indicating that factors other than those detected in this study are important to govern such properties.

Keywords: HSLA steel, HIC, sour medium, Nb, EIS, microalloying.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL).....	4
3.2 ESPECIFICAÇÕES DA NORMA API 5L PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS DE AÇO ARBL.....	8
3.3 PROCESSO TMCP E MICROESTRUTURAS ENVOLVIDAS	18
3.4 AÇOS ARBL PARA APLICAÇÕES <i>OFFSHORE</i> E MEIOS ÁCIDOS (<i>SOUR</i>) 23	
3.4.1 AÇOS ARBL COM BAIXO TEOR DE MANGANÊS.....	26
3.5 DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO	28
3.6 CORROSÃO DE AÇOS ARBL.....	44
3.6.1 CORROSÃO EM MEIOS NÃO <i>SOUR</i>	44
3.6.2 CORROSÃO EM MEIOS <i>SOUR</i>	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 MATERIAIS.....	56
4.2 MÉTODOS.....	59
4.2.1 ENSAIOS METALOGRAFÍCOS	59
4.2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO.....	64
4.2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ENSAIO DE PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO	67
5. RESULTADOS	72
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	72
5.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLOGIA DA CORROSÃO.....	82
5.2.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO AERADO.....	82
5.2.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO DESAERADO	91
5.2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO SATURADO COM H ₂ S	99

5.2.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO DESAERADO COM AJUSTE PARA pH 5	118
5.3	ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	124
6.	DISCUSSÃO.....	128
6.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	128
6.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLOGIA DA CORROSÃO.....	132
6.3	ENSAIOS DE PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO.....	139
7.	CONCLUSÕES.....	143
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
9.	REFERÊNCIAS	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral do processo de TMCP	20
Figura 2 - Desenvolvimento dos processos de fabricação de tubos ARBL	21
Figura 3 - Microestruturas obtidas pela aplicação de diferentes técnicas de processamento.....	23
Figura 4 - Tipos de plataformas de perfuração offshore.....	24
Figura 5 - Representação esquemática do fenômeno de permeação do hidrogênio e formação de trincas na rede cristalina de um metal	29
Figura 6 – Esquema geral de danos causados pelo hidrogênio por SSC, HIC e SOHIC	31
Figura 7 - Níveis de energia de hidrogênio associados ao reticulado e aos traps	32
Figura 8 - Célula dupla de permeação. Eletrodo de referência (ER), Eletrodo de trabalho (ET), Contraeletrodo (CE).....	38
Figura 9 - Curva típica para um ensaio de permeação de hidrogênio.....	40
Figura 10 - Diagrama de potencial/pH para o ferro em meio salino (T = 25 °C) para uma concentração de 10 ppm de sulfeto em solução (H ₂ S, HS ⁻ e S ²⁻)	50
Figura 11 - Materiais como recebidos	57
Figura 12 - Amostras preparadas para ensaios metalográficos	60
Figura 13 - Amostra para os ensaios de DRX.....	63
Figura 14 - Microscopia óptica de uma amostra lixada, polida e submetida a ataque corrosivo por 2h em solução NACE B TM 0284,2011 com pH 5, demarcada com microdurômetro	64
Figura 15 - Amostra pronta com contato elétrico para os ensaios eletroquímicos	65
Figura 16 - Célula eletroquímica com sistema de injeção de gases.....	65
Figura 17 - Sistema de controle do fluxo de gases utilizado nos procedimentos de desaeração e injeção de H ₂ S.....	66
Figura 18 - Célula eletroquímica para eletrodeposição de níquel na face da amostra a ser exposta ao compartimento de oxidação da célula modificada de Devanathan e Stachursky, (1962)	69
Figura 19 - Corpo de prova para o ensaio de permeação de hidrogênio antes (A) e depois (B) da eletrodeposição. Face a ser exposta ao compartimento de oxidação de Hidrogênio na célula de Devanathan e Stachursky, (1962)	69

Figura 20 - Célula eletroquímica dupla de DEVANATHAN e STACHURSKY (1962) modificada, com dutos para inserção e saída de gases.....	71
Figura 21 - Microscopia óptica de amostras polidas dos aços A (A), B (B) e C (C). Inclusões destacadas com círculo vermelho	72
Figura 22 - MEV apresentando detalhe de inclusões da liga A (A) e espectros EDS das inclusões 1 (B) e 2 (C) indicadas em (A)	74
Figura 23 - MEV apresentando detalhe de inclusão da liga B (A) e espectro por EDS da inclusão (B)	75
Figura 24 - MEV apresentando detalhe de inclusões da liga C (A) e (B), e espectros por EDS das inclusões 1 (C), 2 (D) e 3 (E)	76
Figura 25 - Microscopia óptica dos aços A (A), B (B) e C (C) polidos e atacados com reagente Nital 2%.....	78
Figura 26 - MEV do aço A polido e atacado com reagente Nital 2%: (A) aspecto geral, (B) detalhe de uma região de (A). Na Figura (B) os principais microconstituintes estão indicados	80
Figura 27 - MEV do aço B polido e atacado com reagente Nital 2%: (A) aspecto geral, (B) detalhe de uma região de (A). Na Figura (B) os principais microconstituintes estão indicados	81
Figura 28 - MEV do aço C polido e atacado com reagente Nital 2%: (A) aspecto geral, (B) detalhe de uma região de (A). Na Figura (B) os principais microconstituintes estão indicados	82
Figura 29 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada	83
Figura 30 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada	84
Figura 31 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fase para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada.....	85
Figura 32 - Curvas de polarização para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada.....	86
Figura 33 - Microscopia óptica (MO) dos aços A (A), B (B) e C (C) após 1 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), naturalmente aerada	87

Figura 34 - Micrografias por MEV (A, C, E) e espectro EDS (B, D, F) dos produtos de corrosão para os aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F) após 1 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), naturalmente aerada.....	89
Figura 35 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada.....	91
Figura 36 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada	92
Figura 37 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada	93
Figura 38 - Curvas de polarização para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada.....	94
Figura 39 - Microscopia óptica (MO) dos aços A (A), B (B) e C (C) após 1 h de imersão na solução B NACE TM-0284 (2011) desaerada	96
Figura 40 - Micrografias por MEV (A, C, E) e espectros EDS (B, D, F) para os aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F) após 1 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), desaerada.	97
Figura 41 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S.....	100
Figura 42 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S	101
Figura 43 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S	102
Figura 44 - Curvas de polarização para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S.....	103
Figura 45 - Micrografias por MEV (A, D, E, H, I) e espectros EDS das superfícies (B, F, J) e inclusões (C, G, K) para os aços A (A-B-C) B (D-E-F-G) e C (H-I-J-K) após 1 h de imersão na solução B NACE TM-0284 (2011) saturada com H ₂ S	104
Figura 46 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo (24h) para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S.....	109
Figura 47 - Diagramas de Nyquist para o aço A (A), B (B) e C (C) em função do tempo (24h) de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S.	

Diagramas selecionados evidenciando decaimento da impedância entre medidas consecutivas dos aços A, B e C (D)	110
Figura 48 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A (A), B (B) e C (C) em função do tempo de imersão (24h), na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S.....	113
Figura 49 - Micrografias por MEV (elétrons secundários) (A, C, E) e espectros de EDS (B, D, F) das superfícies dos aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F) após 24 h de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S	115
Figura 50 - Espectros de DRX das amostras do aço A analisadas após 2h (A) e 24 h (B) de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S	117
Figura 51 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0	119
Figura 52 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, após 1h de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0.....	120
Figura 53 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0.....	120
Figura 54 - Curvas de polarização para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0	121
Figura 55 - Micrografias por MEV de uma mesma região das superfícies para os aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F), após ataque com Nital (A, C, E), e após lixamento e imersão por 2h de imersão na solução B (pH 5,0), NACE TM-0284 (2011), desaerada (B, D, F). Regiões localizadas com auxílio de indentação realizada com microdurômetro	122
Figura 56 - Micrografias por MEV das superfícies das inclusões para os aços A (A), B (B) e C (C) após 2h de imersão na solução B (pH 5,0) da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada	124
Figura 57 – Curvas resultantes (A) e normalizadas (B) de permeação de hidrogênio dos aços A, B e C.....	125
Figura 58 - Diagrama de colunas para os valores de D_{eff} (1), C_o (2), e N_t (3) dos aços A, B e C obtidos a partir da metodologia de t_{lag}	127

Figura 59 - Dados de formação da cementita para resfriamento em equilíbrio dos aços API X65 A, B e X65 C obtidos por meio do software Thermo-Calc base de dados TCFE.....	131
Figura 60 - Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para as diferentes condições estudadas: Meio naturalmente aerado, desaerado (pH 8,2 e pH 5) e meio saturado com H ₂ S. Aços A (A), B (B), C (C).....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Microligantes usados em aços ARBL.....	5
Tabela 2 - Composição química para fabricação de tubos PSL1 com espessura ≤ 25 mm.	8
Tabela 3 - Composição química para fabricação de tubos PSL2 com espessura ≤ 25 mm..	10
Tabela 4 - Propriedades mecânicas para fabricação de tubos PSL1.....	14
Tabela 5 - Propriedades mecânicas para fabricação de tubos PSL2.....	15
Tabela 6 - Considerações de projeto de tubos ARBL nas diferentes condições de uso.	18
Tabela 7 - Energias associadas a diferentes tipos de traps.	34
Tabela 8 - Valores de difusividade efetiva (Deff) encontrados na literatura para aços API.	42
Tabela 9 - Resumo de dados do teste de permeabilidade de hidrogênio das pesquisas do LPE.	43
Tabela 10 - Corrosão da água do mar em diferentes zonas.	45
Tabela 11 - Composições químicas dos aços estudados.	56
Tabela 12 - Propriedades mecânicas dos aços estudados.	57
Tabela 13 - Espessuras das amostras recebidas.....	58
Tabela 14 - Composição química do eletrólito para os ensaios eletroquímicos e de permeabilidade de hidrogênio.	59
Tabela 15 - Valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e coeficientes anódico e catódico determinados pelo método de extrapolação de Tafel para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada.	94
Tabela 16 - Valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e coeficientes anódico e catódico determinados pelo método de extrapolação de Tafel para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H ₂ S.	103
Tabela 17 - Valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e inclinações de Tafel anódicas e catódicas para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH 5.	121

Tabela 18 - Resultados de i_{eff} , i_{Co} , j_{ss} e N_t para os aços A, B e C obtidos apartir de tlag. Solução B da norma NACE, TM0484 (2011), do lado de carregamento de H e solução de 0,2 M de NaOH do lado da oxidação de H.....	126
Tabela 19 - Comparação entre os valores de OCP para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada, desaerada e acidificada para pH 5, desaerada e com pH 8,2 e desaerada e saturada com H_2S	132
Tabela 20 - Comparação entre os valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e inclinações de Tafel anódicas e catódicas para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH 5, desaerada e com pH 8,2 e saturada com H_2S	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API:	American Petroleum Institute
ARBL:	Aços de Alta Resistencia e Baixa Liga
ASTM:	American Society for Testing and Materials
A_{xc} :	Área da Seção Transversal do Ensaio de Tração
β_a :	Inclinação da reta de Tafel anódica
β_c :	Inclinação da reta de Tafel catódica
CE_{Pcm} :	Carbono Equivalente Tubos PSL2 com $C \leq 0,12\%$
CE_{IIW} :	Carbono Equivalente Tubos PSL2 com $C > 0,12\%$
C_o	Concentração de Hidrogênio da Sub-superfície
D_{eff} :	Difusividade Efetiva
E_{aD} :	Energia de ativação da difusão do hidrogênio pela rede cristalina, isto é, transferência do H de um S_n para outro S_n
E_{aT} :	Energia de ativação para a transformação inversa (H aprisionado em S_T até o S_n)
E_B :	Diferença entre a E_{aT} e a E_s , a qual corresponde à energia de ligação do H ao S_T
E_{corr} :	Potencial de corrosão
ECS:	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS:	X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (espectroscopia de energia dispersa de Raios-X)
EIS:	Electrochemical Impedance Spectroscopy (espectroscopia de impedância eletroquímica)
ERW:	Electric Resistance Welding
E_s :	Energia de Ativação para a Transferência do H aprisionado em S_n até o S_T
FP:	Ferrita Poligonal
FA:	Ferrita Acicular
H_2S :	Sulfeto de hidrogênio
HIC:	Hydrogen Induced Cracking (trincamento induzido pelo hidrogênio)

IC 95:	Intervalo de confiança 95%
i_{corr} :	Densidade Corrente de Corrosão
i_d :	Densidade de corrente de ionização ou permeação
i_{ss}	Corrente de Permeação no Estado Estacionário
J_{ss} :	Fluxo de permeação de hidrogênio no estado estacionário
$J(t)$:	Fluxo instantâneo de hidrogênio
LabH2S / PMT:	Laboratório de H ₂ S – Ensaios com Gases Especiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica
M/A:	Microconstituente martensita/austenita
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
mmpy:	Millimeters per year (milímetros por ano)
MO:	Microscopia Óptica
MPa:	Megapascal
NACE:	National Association of Corrosion Engineers
N_t	Número de Traps por Unidade de Volume do Material
OCP:	Open Circuit Potential (potencial de circuito aberto)
psi:	Pound Force per Square Inch
PSL:	Product Specification Level
%RA:	Porcentagem Relativa de precisão
rms:	Root Mean Square
S:	Desvio Padrão
S_n :	Sítio Normal da Rede Cristalina
S_T :	Sítio de Trap
t_b :	Breakthrough Time
t_{lag} :	Time lag
TMCP:	Thermo-Mechanical Control Process
UCS:	United States Customary Units
X:	Média dos interceptos

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) têm tido amplas aplicações em diversos campos da engenharia, incluindo a construção de tubos, pontes, barcos, carros e componentes estruturais. O caráter microligado juntamente com a tecnologia de fabricação por laminação controlada faz com que estes aços tenham diversas propriedades de interesse para a engenharia, tais como: resistência mecânica, dureza, boa soldabilidade, tenacidade e resistência à corrosão, otimizadas em relação aos aços carbono comuns (GRAY, 1973).

O uso da tecnologia TMCP (*thermo-mechanical control process*) na produção dos aços ARBL permite efetuar um controle da microestrutura (refinamento do tamanho de grão e tipos de microconstituintes) por meio de laminação controlada e resfriamento em água, tendo como resultado a melhoria das propriedades mecânicas. Estes procedimentos permitiram obter aços com melhores características de resistência mecânica e tenacidade, assim como de soldabilidade pela redução do carbono equivalente (com consequente diminuição do teor de microligantes) e redução de custos nos processos de manufatura (SHIKANAI, MITAO e ENDO, 2008). Em tubos API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007) a aplicação de procedimentos TMCP viabilizou a minimização da espessura dos dutos, favorecendo a redução de custos em transporte de produtos e instalação em áreas de difícil acesso, tanto quanto contribuiu para a obtenção de dutos menos suscetíveis ao fenômeno de fragilização pelo hidrogênio, devido à redução da formação de fases duras (GORNI e DA SILVEIRA, 2008).

Apesar disso, o uso de aços ARBL para o transporte de petróleo e gás contendo ácido sulfídrico, H_2S , meio denominado *sour*, tem sido limitado devido a problemas mecânicos gerados pela influência do hidrogênio atômico e, além disso, danos em relação à corrosão superficial. Na presença do H_2S a reação de recombinação do hidrogênio atômico para a formação de gás hidrogênio na superfície do aço é inibida (PARK, KOH, *et al.*, 2008). Devido ao pequeno tamanho, estes átomos podem difundir através da estrutura cristalina, o que pode ocasionar seu acúmulo em defeitos cristalinos e imperfeições microestruturais, genericamente denominados de *traps* (sítios de ancoramento), podendo desenvolver diferentes tipos de falhas (NACE INTERNATIONAL, 2011) (FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, *et al.*, 2014).

Tendo em consideração que aproximadamente 40% das reservas de petróleo e gás são consideradas como *sour* (FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, *et al.*, 2014) e que 25% das falhas causadas na indústria do refinamento de petróleo são atribuídas ao efeito do hidrogênio (CARNEIRO, RATNAPULI e LINS, 2002) (BEZERRA, JÓIA e ASSUNÇÃO, 1995), é necessário investigar todas as variáveis que podem influenciar neste tipo de fenômeno, considerando que a demanda de petróleo está projetada para aumentar acima de 100 milhões de barris/dia e a de gás perto de 500 bilhões de pés cúbicos/dia em 2030, segundo dados da OPEC (*Organization of Petroleum Exporting Countries*) e da BP (*British Petroleum*) (BETA - KIRKWOOD, PHIL - CRESSWELL CONSULTANS LTD, 2012).

O conceito de melhorar a resistência mecânica de aços por meio da adição de carbono e manganês tem sido mudado, devido às consequências que estes elementos exercem em aços com aplicações em meios *sour*, relacionados à segregação de elementos microligantes e à formação de inclusões alongadas de sulfeto de manganês MnS. Portanto, uma nova geração de aços para aplicações *sour* tem sido desenvolvida com redução no teor de manganês (<0,45%) para prevenir a segregação de elementos microligantes, além de redução de enxofre (<0,002%) e adição de elementos como Ca, Zr e terras raras, para evitar a formação de inclusões alongadas de MnS e controlar o formato. Da mesma maneira, é incluída a redução de elementos como carbono (<0,06%) e fósforo (0,015-0,010%), a fim de evitar a formação de perlita bandada e a segregação de elementos microligantes (NAYAK, MISRA, *et al.*, 2008) (GRAY, 2012).

As perdas de dureza e resistência mecânica devidas à redução do manganês são compensadas pela adição de elementos como cromo (0,20 – 0,65%) e nióbio (0,065 – 0,095%). A adição de nióbio provoca endurecimento por precipitação e diminui o tamanho de grão por meio da redução da temperatura de transformação da austenita para a ferrita. Estima-se que a adição de um teor aproximado de 0,08% de Nb compensa uma redução de 1% do teor de Mn (BETA - KIRKWOOD, PHIL - CRESSWELL CONSULTANS LTD, 2012) (GRAY, 2012) (NAYAK, MISRA, *et al.*, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é usar técnicas de caracterização microestrutural e eletroquímicas para comparar a resistência à corrosão e avaliar as propriedades de permeabilidade do hidrogênio de dois tubos da especificação API 5L grau X65 e uma chapa API 5L X65, todos com baixo manganês (0,27%) e alto nióbio (0,083% - 0,090%), na solução B da norma NACE TM0284 (2011), correlacionando estas variáveis com a microestrutura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a microestrutura dos três aços e identificar eventuais diferenças.
- Avaliar a sensibilidade das técnicas eletroquímicas, particularmente da espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS), na detecção de diferenças na resistência à corrosão de aços com composição química e propriedades mecânicas similares em meios relevantes para a indústria do petróleo (água do mar - solução B NACE TM-0284, (2011)).
- Correlacionar o comportamento eletroquímico dos três aços com suas respectivas microestruturas.
- Avaliar a evolução das propriedades de resistência à corrosão durante 24 h de imersão em meio *sour* correlacionando-as com os produtos de corrosão formados.
- Determinar os parâmetros relevantes relativos à permeabilidade do hidrogênio na solução B da norma NACE TM0284 (2011) usando a metodologia determinada na norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97., (2011).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL)

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) surgiram na década de 1960 para suprir as necessidades de construção de dutos para o transporte de petróleo e gás, sendo este o setor onde são principalmente utilizados. Porém os setores automotivo e de engenharia de construção *offshore* e *onshore* também consomem grandes quantidades deste material. Nos diferentes tipos de aços ARBL estão inclusas diversas especificações visando prover combinações específicas e desejáveis de propriedades, tais como: resistência mecânica, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão atmosférica (ASM INTERNATIONAL, 2001).

Até os anos 60 existiam apenas dois tipos de aços para aplicação nos setores de transporte, energia e construção, classificados conforme o limite de escoamento: (a) aços de baixa resistência ($250 < \text{limite de escoamento} < 400 \text{ MPa}$) laminados a quente ou normalizados (aço carbono simples) e (b) aços de alta resistência (limite de escoamento $> 560 \text{ MPa}$) temperados e revenidos (aço microligado). Contudo, estes materiais não exibiam algumas propriedades específicas requeridas para a construção de grandes estruturas utilizadas em serviços de campo tais como boa soldabilidade, resistência à tração e resistência à fragilização e fratura (TOTTEN, XIE e FUNATANI, 2004).

Os aços ARBL são produzidos através de um processo de fabricação que engloba conceitos como adição de elementos microligantes, endurecimento por precipitação e refino de grãos associados ao estrito controle da temperatura durante a laminação (CALOI, 2008). Eles oferecem uma combinação específica de propriedades como resistência mecânica, boa tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão atmosférica que os tornam especialmente adequados para uso em setores industriais nos quais são fundamentais o baixo custo, as boas propriedades mecânicas e a possibilidade de junção das partes em campo através de processos de soldagem.

Utiliza-se o termo “aço microligado” quando se tem a adição de elementos de liga em proporção menor que uma ou duas ordens de grandeza comparativamente a um elemento de liga convencional, e isto provoca a ocorrência de mudanças importantes

em uma ou várias das propriedades do aço (GRAY, 1973). No que concerne aos efeitos sobre as propriedades mecânicas, geralmente, estes elementos atuam durante a deformação a quente da austenita, aumentando a sua dureza e diminuindo a temperatura de transformação, contribuindo para o controle final da microestrutura (controle convencional da laminação ou controle da recristalização durante a laminação). Além disso, os microligantes impedem o movimento das discordâncias, crescimento de grãos e recristalização quando presentes em solução sólida ou como precipitados. O aumento da resistência mecânica resulta de uma combinação do refinamento do tamanho do grão e da precipitação de fases de alta dureza finamente dispersas na matriz (TOTTEN, XIE e FUNATANI, 2004).

Cada elemento ou conjunto de elementos que compõem um aço carbono microligado tem papel específico. Na Tabela 1 são apresentadas as características dos microligantes mais comuns adicionados aos aços ARBL.

Tabela 1 - Microligantes usados em aços ARBL
Fonte : (GINZBURG, 2004) (TOTTEN, SINHA, et al., 2006) (PALMER e KING, 2008)

Elemento	Características
Carbono (C)	Como elemento intersticial confere elevada resistência mecânica. O maior efeito endurecedor está na formação de carbonetos dispersos através da microestrutura e no efeito de endurecimento por solução sólida. Tem alta tendência a segregar em defeitos cristalinos tais como contornos de grão e discordâncias. A maior parte está presente sob a forma de cementita. A resistência mecânica aumenta proporcionalmente com o aumento do teor adicionado, porém com uma consequente diminuição da ductilidade e soldabilidade (GINZBURG, 2004).
Nitrogênio (N)	Aumenta a resistência mecânica, porém diminui a tenacidade a baixa temperatura. Na presença de nióbio, titânio ou vanádio, forma precipitados de nitretos ou carbonitretos. Atua como elemento estabilizador da austenita. Está restrito a uma porcentagem máxima de 0,01 (TOTTEN, SINHA, et al., 2006) (PALMER e KING, 2008).
Enxofre (S)	Tem efeitos prejudiciais na ductilidade, resistência ao impacto, soldabilidade e qualidade da superfície. Tem tendência a segregar nos contornos de grão, o que causa redução da ductilidade. Forma inclusões de sulfeto de manganês que se comportam como sítios de ancoramento no fenômeno de fragilização pelo hidrogênio. Na fabricação de tubos a quantidade é restrita a 0,01%, porém para meios <i>sour</i> a quantidade limite diminui para porcentagens inferiores a 0,005% (TOTTEN, SINHA, et al., 2006) (PALMER e KING, 2008).
Fósforo (P)	Aumenta a fragilização e o trincamento. Está restrito a porcentagens inferiores a 0,025%, porém em meio <i>sour</i> o limite é 0,015% (PALMER e KING, 2008).
Silício (Si)	Atua como elemento desoxidante. Seu conteúdo é determinado pela quantidade necessária para efetuar esta função. É dissolvido completamente

Elemento	Características
	em ferrita abaixo de 0,30% e promove o aumento da resistência mecânica com baixa diminuição da ductilidade (GINZBURG, 2004).
Manganês (Mn)	Aumenta a resistência mecânica, dureza e resistência à abrasão. Diminui porosidades e fraturas. Forma sulfetos que podem causar fragilização pelo hidrogênio (PALMER e KING, 2008).
Alumínio (Al)	Em quantidade superior a 0,1% atua como elemento endurecedor por precipitação pela alta tendência à formação de nitretos. Em quantidades inferiores a 0,08% a influência nas propriedades é desprezível. É largamente usado como elemento desoxidante e refinador do tamanho de grão (GINZBURG, 2004) (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Cobre (Cu)	Quando usado em teores acima de 1,3% promove alto grau de endurecimento por precipitação. Acima de 0,20% melhora as propriedades de resistência à corrosão atmosférica e as propriedades de tração (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Níquel (Ni),	Aumenta a resistência mecânica e tenacidade em baixas temperaturas, além de melhorar as propriedades de resistência à corrosão. Reduz a suscetibilidade à corrosão por soldagem e melhora a resistência da solda. Não são permitidas quantidades superiores a 1% em meios <i>sour</i> (PALMER e KING, 2008).
Cromo (Cr),	Aumenta a dureza, as propriedades de resistência à corrosão e resistência à abrasão. Nos aços ARBL não forma carbonetos de cromo (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Molibdênio (Mo)	Tem a tendência a formar carbonetos quando em quantidade suficientemente alta. Promove o refinamento da microestrutura, aumenta a dureza e melhora a resistência à fadiga e à corrosão (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Nióbio (Nb), Vanádio (V), Titânio (Ti)	Quando se encontram em solução sólida provocam endurecimento. Entretanto, a quantidade usada nos aços microligados é muito pequena para produzir este efeito. A formação de carbonetos ou nitretos destes elementos produz endurecimento por precipitação e refinamento da microestrutura (GINZBURG, 2004).
Cálcio (Ca)	É um forte desoxidante e dessulfurante usado nos processos de fabricação do aço. Melhora a usinabilidade. É usado para o controle de inclusões em meio <i>sour</i> (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Terras raras	São parte dos 17 elementos do grupo IIIB da tabela periódica. Atuam como fortes desoxidantes e dessulfurantes. São usados no controle e modificação da forma das inclusões, assim como para melhoria da tenacidade, resistência à fadiga e usinabilidade (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Boro (B)	Em quantidades muito pequenas (0,0005 – 0,0035%) tem efeito na dureza. É usado como elemento substituto de microligantes mais caros por ser economicamente mais viável, porém grandes quantidades resultam em diminuição da soldabilidade e fragilização (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).
Zircônio (Zr)	É adicionado para melhorar as características das inclusões, principalmente de sulfetos, aprimorando assim a forma e aumentando a ductilidade (TOTTEN, SINHA, <i>et al.</i> , 2006).

Os aços ARBL podem ser subdivididos em seis categorias (não necessariamente são grupos distintos, já que um mesmo aço pode ter uma mistura de várias destas classificações) (ASM INTERNATIONAL, 2001):

- Aços para ambientes externos: pequenas quantidades de fósforo e cobre são adicionadas para melhorar a resistência à corrosão atmosférica e aumentar a resistência mecânica;
- Aços ferríticos-perlíticos microligados: têm um bom balanço de propriedades devido ao controle da microestrutura e endurecimento por precipitação pela formação de carbonetos e carbonitretos de elementos como nióbio, vanádio e titânio;
- Aços laminados perlíticos: dentro desta classificação podem estar inclusos aços carbono-manganês, porém podem ter pequenas adições de microligantes para melhorar as propriedades de resistência, tenacidade e soldabilidade;
- Aços com microestrutura de ferrita acicular: são aços com teor de carbono inferior a 0,05% e com excelentes propriedades mecânicas (> 690 MPa), soldabilidade e tenacidade;
- Aços *dual phase*: têm uma microestrutura majoritariamente ferrítica com martensita dispersa, resultando em uma combinação de ductilidade e alta resistência à tração;
- Aços com controle de inclusões: pequenas adições de cálcio, zircônio, titânio ou terras raras resultam em controle da forma e distribuição das inclusões (de alongadas para arredondas), melhorando a ductilidade e a tenacidade.

Atualmente, os aços ARBL são utilizados em diferentes aplicações, como na fabricação de tubos para o transporte de petróleo e gás, na construção de rodovias para o transporte pesado, veículos, construção, maquinaria industrial, tanques de armazenamento, barcos, pontes e estruturas *offshore*. A escolha do material depende da aplicação específica. Um aspecto bastante importante é a relação resistência/peso, o que faz com que os aços ARBL sejam economicamente viáveis em comparação com os aços carbono comuns (ASM INTERNATIONAL, 2001).

3.2 ESPECIFICAÇÕES DA NORMA API 5L PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS DE AÇO ARBL

A norma API 5L especifica dois níveis de classificação para os tubos de aço com e sem soldagem para o transporte de petróleo e gás. PSL (*product specification level*) 1, que fornece um conjunto de normas e especificações para a fabricação de tubos de aço desde L175 até X70, e a PSL2, que tem requisitos adicionais de composição química e propriedades como ductilidade e resistência mecânica para aços L245R até X120M.

As principais diferenças entre tubos PSL1 e PSL2 da norma (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007) estão nos níveis de exigências mais rigorosos, para estes últimos, quanto à composição química (menores teores de carbono, fósforo e enxofre) e às propriedades mecânicas (os limites máximos de escoamento e resistência devem ser melhor controlados). Além disso, testes de controle de tenacidade à fratura e inspeções não destrutivas são requeridos para PSL2, além de serem proibidas as reparações feitas por solda no corpo do tubo, placa ou cordões de solda.

Para tubos PSL1 com espessura ≤ 25 mm, as especificações de composição química são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química para fabricação de tubos PSL1 com espessura ≤ 25 mm
Fonte: Modificado de (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007)

Classificação Aço	Porcentagem Mássica ^a							
	C	Mn	P		S	V	Nb	Ti
	Max ^b	Max ^b	Min	Max	Max	Max	Max	Max
Aços sem soldagem								
L175 ou A25	0,21	0,60	-	0,030	0,030	-	-	-
L175P ou A25P	0,21	0,60	0,045	0,080	0,030	-	-	-
L210 ou A	0,22	0,90	-	0,030	0,030	-	-	-
L245 ou B	0,28	1,20	-	0,030	0,030	c,d	c,d	d
L290 ou X42	0,28	1,30	-	0,030	0,030	d	d	d
L320 ou X46	0,28	1,40	-	0,030	0,030	d	d	d
L360 ou X52	0,28	1,40	-	0,030	0,030	d	d	d
L390 ou X56	0,28	1,40	-	0,030	0,030	d	d	d
L415 ou X60	0,28 ^e	1,40 ^e	-	0,030	0,030	f	f	f
L450 ou X65	0,28 ^e	1,40 ^e	-	0,030	0,030	f	f	f
L485 ou X70	0,28 ^e	1,40 ^e	-	0,030	0,030	f	f	f

Classificação Aço	Porcentagem Mássica ^a							
	C	Mn	P		S	V	Nb	Ti
	Max ^b	Max ^b	Min	Max	Max	Max	Max	Max
Aços sem soldagem								
Aços com soldagem								
L175 ou A25	0,21	0,60	-	0,030	0,030	-	-	-
L175P ou A25P	0,21	0,60	0,045	0,080	0,030	-	-	-
L210 ou A	0,22	0,90	-	0,030	0,030	-	-	-
L245 ou B	0,26	1,20	-	0,030	0,030	c,d	c,d	d
L290 ou X42	0,26	1,30	-	0,030	0,030	d	d	d
L320 ou X46	0,26	1,40	-	0,030	0,030	d	d	d
L360 ou X52	0,26	1,40	-	0,030	0,030	d	d	d
L390 ou X56	0,26	1,40	-	0,030	0,030	d	d	d
L415 ou X60	0,26 ^e	1,40 ^e	-	0,030	0,030	f	f	f
L450 ou X65	0,26 ^e	1,45 ^e	-	0,030	0,030	f	f	f
L485 ou X70	0,26 ^e	1,65 ^e	-	0,030	0,030	f	f	f

^a Máximo de 0,50% para Cu; máximo 0,50% para Ni; máximo 0,50% para Cr e máximo 0,15% para Mo. Para graus acima de “e” incluindo L360/X52, Cu, Cr e Ni não devem ser adicionados.

^b Para cada redução de 0,01% abaixo da máxima concentração de C, um incremento de 0,05% acima da especificação máxima de manganês é permitido, até um máximo de 1,65% para graus $\geq$ L245 ou B, porém $\leq$ L360 ou X52. Até um máximo de 1,75% para graus $>$ L360 ou X52, porém $<$ L485 ou X70. Até um máximo de 2,00% para graus L485 até X70.

^c Salvo disposição em contrário, a soma do conteúdo de nióbio e vanádio deve ser $\leq$ 0,06%.

^d A soma de nióbio, vanádio e titânio deve ser $\leq$ 0,15%.

^e Salvo disposição em contrário.

^f Salvo disposição em contrário A soma de nióbio, vanádio e titânio deve ser $\leq$ 0,15%.

As restrições na composição química para a fabricação de tubos PSL2 estão apresentadas na Tabela 3, ressaltando-se (em cor cinza) aquelas que se referem aos aços objeto de estudo nesta pesquisa. As letras R, N, Q e M referem-se às condições de entrega dos tubos.

Tabela 3 - Composição química para fabricação de tubos PSL2 com espessura ≤ 25 mm

Fonte: Modificado de (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007).

Classificação Aço	Porcentagem Mássica Máxima									Carbono equivalente máximo ^a % Max.	
	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	Outros	CE _{IW}	CE _{Pcm}
Aços sem soldagem e com soldagem											
L245R ou BR	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	^c	^c	0,04	^e	0,043	0,025
L290R ou X42R	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	0,06	0,05	0,04	^e	0,043	0,025
L245N ou BN	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	^c	^c	0,04	^e	0,043	0,025
L290N ou X42	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	0,06	0,05	0,04	^e	0,043	0,025
L320N ou X46N	0,24	0,40	1,40	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	^{d,e}	0,043	0,025
L360N ou X52N	0,24	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10	0,05	0,04	^{d,e}	0,043	0,025
L390N ou X56N	0,24	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10 ^f	0,05	0,04	^{d,e}	0,043	0,025
L415N ou X60N	0,24 ^f	0,45 ^f	1,40 ^f	0,025	0,015	0,10 ^f	0,05	0,04 ^f	^{g,h}	Conforme combinado	
L245Q ou BQ	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	^e	0,43	0,25
L290Q ou X42Q	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	^e	0,43	0,25
L320Q ou X46Q	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	^e	0,43	0,25
L360Q ou X52Q	0,18	0,45	1,50	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	^e	0,43	0,25
L390Q ou X56Q	0,18	0,45	1,50	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	^{d,e}	0,43	0,25

Classificação Aço	Porcentagem Mássica Máxima									Carbono equivalente máximo ^a % Max.	
	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	Outros	CE _{IIW}	CE _{Pcm}
L415Q ou X60Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25
L450Q ou X65Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25
L485Q ou X70Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,80 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25
L555Q ou X80Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,90 ^f	0,025	0,015	g	g	g	i,j	Conforme combinado	
Aços com soldagem											
L245M ou BM	0,22	0,45	1,20	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e	0,043	0,25
L290M ou X42M	0,22	0,45	1,30	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e	0,043	0,25
L320M ou X46M	0,22	0,45	1,30	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e	0,043	0,25
L360M ou X52M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	d	d	d	e	0,043	0,25
L390 ou X56M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	d	d	d	e	0,043	0,25
L415 ou X60M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,60 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,043	0,25
L450M ou X65M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,60 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,043	0,25
L485M ou X70M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,043	0,25
L555M ou X80M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,85 ^f	0,025	0,015	g	g	g	i	0,043 ^f	0,25

Classificação Aço	Porcentagem Mássica Máxima									Carbono equivalente máximo ^a % Max.	
	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	Outros	CE _{IIW}	CE _{Pcm}
L625M ou X90M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	g	g	g	i		0,25
L690M ou X100M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	g	g	g	i,j	-	0,25
L830M ou X120M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,200	0,010	g	g	g	i,j		0,25

^a Baseado nas análises de produtos. Para tubos sem soldagem com espessura maior que 20 mm, o limite de carbono equivalente deve ser combinado. CE_{IIW} é aplicado se a fração máxima de carbono for maior que 0,12% ou CE_{Pcm} é aplicado se a fração máxima de carbono for igual ou menor a 0,12%.

^b Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para carbono, um aumento no teor de manganês de 0,05% é permissível até um máximo de 1,65% para graus $\geq$ L245 ou B, porém $\leq$ L360 ou X52. Até um máximo de 1,75% para graus $>$ L360 ou X52, porém $<$ L485 ou X70. Até um máximo de 2,00% para graus $\geq$ L485 ou X70, porém $\leq$ L555 ou X80. E um máximo de 2,20% para graus $>$ L555 ou X80.

^c Salvo acordo em contrário, a soma de nióbio e vanádio deve ser $\leq$ 0,06%.

^d A soma de nióbio, vanádio e titânio deve ser $\leq$ 0,15%.

^e Salvo acordo em contrário, se admite um máximo de 0,50% de cobre, 0,30% de níquel, 0,30% de cromo e 0,15% de molibdênio.

^f Salvo acordo em contrário.

^g Salvo disposição em contrário, a soma de nióbio, vanádio e titânio deve ser $\leq$ 0,15%.

^h Salvo disposição em contrário, se admite um máximo de 0,50% de cobre, 0,50% de níquel, 0,50% de cromo e 0,50% de molibdênio.

ⁱ Salvo disposição em contrário, se admite um máximo de 0,50% de cobre, 1,00% de níquel, 0,50% de cromo e 0,50% de molibdênio.

^j Máximo 0,004% de boro.

Devido às grandes dimensões dos oleodutos, os aços ARBL utilizados para a produção de tubulações são frequentemente soldados. Durante a soldagem a estrutura do aço adjacente à solda é aquecida dentro da região de formação da austenita, o que tem como consequência mudanças na composição e morfologia dos grãos. Quando a soldagem é realizada, uma determinada quantidade de hidrogênio entra em solução sólida na austenita, o qual terá seu limite de solubilidade diminuído quando o material se transformar em ferrita. No entanto, se uma estrutura de bainita ou martensita é formada, a presença do hidrogênio pode gerar fragilização e trincamento. Como tais transformações de fase são determinadas principalmente pela composição química do aço, existem algumas fórmulas para o cálculo do carbono equivalente que visam manter a soldabilidade do aço e evitar a fragilização pelo hidrogênio (PALMER e KING, 2008).

Para tubos PSL2 com teor de carbono igual ou menor que 0,12%, o carbono equivalente, CE_{Pcm} , deve ser determinado a partir da porcentagem mássica utilizando a eq. (1):

$$CE_{Pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (1)$$

Por sua vez, para tubos PSL2 com porcentagem mássica de carbono maior que 0,12%, deve ser aplicada a eq. (2) para determinação do carbono equivalente (CE_{IIW}):

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} \quad (2)$$

Além dos requisitos quanto à composição química, a norma API 5L estabelece critérios para as propriedades mecânicas de limite de escoamento, limite de resistência tração e % alongamento. Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades anteriormente mencionadas para os tubos PSL1 e na Tabela 5 para os tubos PSL2, onde foram ressaltados (em cor cinza) os requerimentos para os materiais objeto de estudo neste trabalho de investigação.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas para fabricação de tubos PSL1
 Fonte: Modificado de (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007).

Aços com e sem soldagem			
Classificação	Limite de escoamento ^a MPa (psi) mínimo	Limite de resistência à tração ^a MPa (psi) mínimo	Alongamento mínimo
L175 ou A25	175 (25400)	310 (45000)	b
L175P ou A25P	175 (25400)	310 (45000)	b
L210 ou A	210 (30500)	335 (48600)	b
L245R ou BR L245 ou B	245 (35500)	415 (60200)	b
L290 ou X42R L290 ou X42	290 (42100)	415 (60200)	b
L320 ou X46	320 (46400)	435 (63100)	b
L360 ou X52	360 (52200)	460 (66700)	b
L390 ou X56	390 (56600)	490 (71100)	b
L415 ou X60	415 (60200)	520 (75400)	b
L450 ou X65	450 (65300)	535 (77600)	b
L485 ou X70	485 (70300)	570 (82700)	b

^a Para graus intermediários, a diferença entre o mínimo de resistência à tração e o mínimo de limite de escoamento deve ser dada na tabela para o grau imediatamente superior.

^b O mínimo de alongação, expresso em porcentagem e arredondado à porcentagem mais próxima, deve ser determinado usando a seguinte equação:

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}}$$

Onde C é 1940 para cálculos usando o sistema internacional de unidades SI e 625000 para cálculos usando o *United States Customary Units* UCS.

A_{xc} é a área da seção transversal da peça utilizada para o ensaio de tração, expressa em mm² (ou polegadas quadradas).

U é o mínimo especificado de resistência à tração, expressa em MPa (psi).

Tabela 5 - Propriedades mecânicas para fabricação de tubos PSL2
 Fonte: Modificado de (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007)

Classificação	Aços com e sem soldagem					Alongamento mínimo
	Limite de escoamento ^a MPa (psi)		Limite de resistência à tração ^a MPa (psi)		Razão ^{a,b,c} (Limite de escoamento/Limite de resistência à tração)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo		
L245R ou BR L245N ou BN L245Q ou BQ L245M ou BM	245 (35500)	450 ^d (65300) ^d	415 (60200)	760 (110200)	0,93	e
L290R ou X42R L290N ou X42N L290Q ou X42Q L290M ou X42M	290 (42100)	495 (71800)	415 (60200)	760 (110200)	0,93	e
L320N ou X46N L320Q ou X46Q L320M ou X46M	320 (46400)	525 (76100)	435 (63100)	760 (110200)	0,93	e
L360N ou X52N L360Q ou X52Q L360M ou X52M	360 (52200)	530 (76900)	460 (66700)	760 (110200)	0,93	e
L390N ou X56N L390Q ou X56Q L390M ou X56M	390 (56600)	545 (79000)	490 (71100)	760 (110200)	0,93	e

Classificação	Aços com e sem soldagem					Alongamento mínimo
	Limite de escoamento ^a MPa (psi)		Limite de resistência à tração ^a MPa (psi)		Razão ^{a,b,c} (Limite de escoamento/Limite de resistência à tração)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo		
L415N ou X60N L415Q ou X60Q L415M ou X60M	415 (60200)	565 (81900)	520 (75400)	760 (110200)	0,93	e
L450Q ou X65Q L450M ou X65M	450 (65300)	600 (87000)	535 (77600)	760 (110200)	0,93	e
L485Q ou X70Q L485M ou X70M	485 (70300)	635 (92100)	570 (82700)	760 (110200)	0,93	e
L555Q ou X80Q L555M ou X80M	555 (80500)	705 (102300)	625 (90600)	825 (119700)	0,93	e
L625M ou X90M	625 (90600)	775 (112400)	695 (100800)	915 (132700)	0,95	e
L690M ou X100M	690 (100100)	840 (121800)	760 (110200)	990 (143600)	0,97 ^f	e
L830M ou X120M	830 (120400)	1050 (152300)	915 (132700)	1145 (166100)	0,99 ^f	e

^a Para graus intermediários, a diferença entre o máximo de limite de escoamento especificado e o mínimo deve ser dada na tabela para o grau imediatamente superior.

A diferença entre o máximo limite de resistência à tração especificado e o mínimo deve ser dada na tabela para o grau imediatamente superior. Para graus intermediários mais baixos que L555 ou X80, a resistência à tração deve ser ≤ 760 MPa (110200 psi).

^b Para graus $> L625$ ou X90 aplica-se um limite de resistência à tração de 0,2% de extensão não proporcional.

^c Este limite se aplica para tubos com diâmetro externo $> 323,9$ mm

^d Para tubos com diâmetro externo $< 219,1$ mm o máximo limite de escoamento deve ser ≤ 495 Mpa.

^e O valor da porcentagem de alongamento deve ser calculado usando a seguinte equação:

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}}$$

Onde C é 1940 para cálculos usando o sistema internacional de unidades SI e 625000 para cálculos usando o *United States Customary Units* UCS.

A_{xc} é a área da seção transversal da peça utilizada para o ensaio de tração, expressa em mm² (ou polegadas quadradas).

U é o mínimo especificado de resistência à tração, expresso em MPa (psi).

^f Os menores valores da razão (Limite de escoamento/Limite de resistência à tração) podem ser especificados por acordo para L690 ou X100 e L830 ou X120.

Por oferecerem elevadas condições de segurança na operação e serem economicamente viáveis, tubos de aço ARBL de grandes diâmetros e soldados são amplamente usados para o transporte de petróleo e gás. Os materiais selecionados devem ter capacidade para suportar altas pressões de operação, elevada resistência mecânica e tenacidade. Na Tabela 6, são apresentadas algumas das considerações do projeto dos tubos ARBL de acordo com seus diferentes ambientes de uso e condições de operação.

Tabela 6 - Considerações de projeto de tubos ARBL nas diferentes condições de uso
Fonte: (STALHEIM, BARNES e MCCUTCHEON, 2007)

Condições de aplicação	Projeto do tubo
Altas pressões de operação	Acréscimo da resistência e/ou calibre que pode comprometer a tenacidade à fratura e aumentar os custos de fabricação (adição de elementos microligantes e práticas de laminação controlada).
Ambientes frios	É necessária alta tenacidade à fratura em ambientes frios, aços limpos (inclusões uniformemente distribuídas e liga com baixos teores de C, S e P) e práticas de laminação controlada, o que aumentará os custos de fabricação.
Estabilidade em ambientes terrestres	Projeto baseado na capacidade de tensão. Requisitos de alta resistência mecânica e alongamento uniforme.
Aplicação de soldagem mecânica	Baixo teor de carbono equivalente e aplicação de diferentes projetos de liga.
Resistência ao trincamento pelo hidrogênio em ambientes ácidos (<i>sour</i>)	Baixo teor de carbono, aços limpos (inclusões uniformemente distribuídas e liga com baixos teores de S e P), bom controle de segregação durante a fusão e altos requisitos de custo em relação aos microligantes.
Meios <i>Offshore</i> .	Projeto baseado na capacidade de resistência à tração, altos requisitos de resistência mecânica, anisotropia reduzida e uso de microligantes.

3.3 PROCESSO TMCP E MICROESTRUTURAS ENVOLVIDAS

A produção de placas de aço ARBL para a fabricação de tubos API envolve a aplicação de vários tipos de operações unitárias tais como alto forno, redução direta do ferro, fornos de fusão (forno básico de oxigênio (processo de *Linz-Donawitz*) ou forno de arco elétrico), refinamento do aço, desgaseificação e lingotamento contínuo

(STALHEIM, BARNES e MCCUTCHEON, 2007). A partir dos anos 70, o processo clássico de fabricação de tubos por laminação a quente e normalização foi substituído pelo processo de termomecânico de laminação (TM), o que permitiu a fabricação de tubos X60 e X70 microligados com vanádio e nióbio e com baixo conteúdo de carbono. Posteriormente, o desenvolvimento de um novo processo, denominado laminação termomecânica com resfriamento acelerado (*Thermomechanical Controlled Process* – TMCP) possibilitou a redução adicional no teor de C e a fabricação dos tubos X80, que possuem excelentes propriedades de soldabilidade. Mais recentemente, a adição de microligantes como o molibdênio, cobre e níquel permitiu a fabricação dos tubos X100, quando o aço é processado como chapa aplicando TMCP (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002).

No TMCP as placas são laminadas controladamente e resfriadas rapidamente ao ar frio ou em água (ROSADO, DE WAELE, *et al.*, 2013). O objetivo de aplicar o TMCP é obter uma microestrutura homogênea e refinada e, portanto, com excelentes propriedades de resistência mecânica, tenacidade e alta resistência ao trincamento induzido pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC) (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002).

No TMCP original (laminação termomecânica com resfriamento acelerado), a chapa é aquecida entre 1200-1250 °C e é laminada a quente obtendo-se grãos deformados de austenita. A placa é levada até uma temperatura de resfriamento onde a austenita se mantém estável, evitando-se, porém, a recristalização em larga escala. Subsequentemente, o aço é resfriado até a temperatura limite de transição entre a austenita e ferrita, e é laminado até formar grãos alongados de austenita. Uma terceira laminação é aplicada na zona de transformação da austenita para a ferrita, antes que toda a ferrita seja obtida, para, posteriormente, aplicar resfriamento acelerado. Como resultado é obtida uma estrutura de grãos refinados de ferrita, evitando a formação de estruturas bainíticas e martensíticas que requereriam a aplicação posterior de tratamentos térmicos (PALMER e KING, 2008).

Os processos de resfriamento são governados por variáveis como velocidade de resfriamento e temperatura final de operação, as quais visam refinar o tamanho de grão da ferrita e evitar a formação de perlita, obtendo-se uma microestrutura

homogênea. As principais etapas aplicadas na laminação termomecânica são as seguintes (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002):

- Temperatura de reaquecimento de placa: aplicada para a dissolução de carbonítritos precipitados;
- Fase de desbaste: utilizada para a obtenção de grãos finos de austenita poligonal por meio de recristalização;
- Temperatura final de laminação: deve ser mantida em uma faixa fixa para evitar a recristalização da austenita e conservar o grau final de deformação;
- No resfriamento acelerado, devem ser consideradas adicionalmente variáveis como: taxa e temperatura final de resfriamento.

Na Figura 1, é apresentado o esquema das diferentes etapas do processo de TMCP.

Fonte: Modificado de (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002)

A produção final dos tubos é feita através dos processos de soldagem por resistência elétrica (*Electric Resistance Welding* - ERW), formação de espirais helicoidais (*Helical Spiral Forming*) ou UOE/JCOE ((U/JC) formação, (O) conformação e (E) expansão).

Na ERW usa-se um conjunto de rolos, aplicando sucessivas operações de laminação, para formar um tubo a partir de uma chapa plana e, posteriormente, emprega-se uma resistência elétrica para aquecimento, juntamente com uma carga mecânica, resultando na soldagem. Nos processos de UOE/JCOE e formação de espirais helicoidais, essencialmente, aplica-se uma expansão de 1,5% no diâmetro do tubo obtido para controlar suas dimensões e ajustar as propriedades às normas correspondentes (STALHEIM, BARNES e MCCUTCHEON, 2007).

O maior benefício da aplicação dos processos de laminação termomecânica e resfriamento acelerado é a possibilidade de reduzir a espessura dos tubos o que terá como resultado a redução do peso da estrutura (GRIMPE, MEIMETH, *et al.*, 2005). A Figura 2 mostra a evolução do desenvolvimento dos processos de fabricação de tubos e das tecnologias aplicadas ao longo dos anos.

Fonte: Modificado de (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002)

A microestrutura final é um fator chave para a definição das propriedades dos aços ARBL para fabricação de tubos, e, portanto, deve ser cuidadosamente controlada, a fim de que o produto atenda às condições de serviço com segurança. O refinamento do tamanho de grão é o mecanismo mais importante para melhorar a resistência e tenacidade dos aços ARBL (ROSADO, DE WAELE, *et al.*, 2013) (BILLINGHAM,

SHARP, *et al.*, 2003). Defeitos cristalinos tais como discordâncias, contornos de grão e precipitados, controlam as propriedades mecânicas dos aços. Estas características são determinadas pelas temperaturas de resfriamento e velocidades de processamento (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002).

Na fabricação de tubos, duas microestruturas básicas são comercialmente usadas, dependendo dos requisitos de projeto: ferrita/perlita (F/P) e ferrita/ferrita acicular (F/AF). A microestrutura tipo ferrita acicular é comumente chamada de bainita de baixo carbono formada por nucleação nos contornos de grão. (STALHEIM, BARNES e MCCUTCHEON, 2007).

Na Figura 3 apresentam-se exemplos de microestruturas de um aço X60 convencionalmente laminado e normalizado, de um aço X70 laminado termomecanicamente (TM) e de um aço X80 laminado termomecanicamente e com resfriamento acelerado (TMCP), e que demonstram a evolução da microestrutura devido à aplicação dos processos TMCP. O aço X60 apresenta uma microestrutura de ferrita e perlita bandada e grãos grossos de ferrita. O aço X70 mostra uma estrutura de grãos de ferrita mais finos e uniformes, com redução no teor de perlita, no qual a dureza é compensada por endurecimento por precipitação e aumento da densidade de discordâncias. Finalmente, o aço X80 exibe uma microestrutura mais uniforme que o X70, obtida pela redução no teor de carbono, no tamanho do grão, e incremento na densidade de discordâncias, apresentando microestrutura ferrítica-bainítica (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002).

Figura 3 - Microestruturas obtidas pela aplicação de diferentes técnicas de processamento

Fonte: Modificado de (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002)

3.4 AÇOS ARBL PARA APLICAÇÕES *OFFSHORE* E MEIOS ÁCIDOS (*SOUR*)

Devido ao aumento da demanda por petróleo e gás natural, tem sido necessário explorar e extrair estes recursos de áreas com acesso cada vez mais difícil, tais como campos *offshore*, já que é esperado que para o ano 2025 se tenha um consumo de 100 milhões de barris de petróleo por dia. As reservas *offshore* oferecem uma solução parcial à demanda esperada, estimando-se que extrações de tais reservas aumentarão em 300% na próxima década, o que contribuirá com no mínimo 3% da produção mundial (HILL, 2006).

A aplicação de aços ARBL em áreas de extração *offshore* tem sido ampliada, devido a suas propriedades otimizadas, resultando em menor investimento em material, o que faz com que os processos de extração sejam operativa e economicamente viáveis. Em tais condições, é de grande importância que os materiais apresentem

ótimo desempenho quanto à fadiga, corrosão por fadiga e fragilização pelo hidrogênio, devendo-se optar por materiais com excelente tenacidade, soldabilidade e alta resistência mecânica, o que é característico dos aços ARBL utilizados para a fabricação destes tubos (BILLINGHAM, SHARP, *et al.*, 2003).

Diferentes condições podem afetar as operações de extração *offshore*. Isto inclui a topografia irregular e fatores como grandes mudanças na elevação, ondulações no fundo do mar e condições instáveis de dureza do solo. Para evitar o colapso das tubulações nas regiões de altas pressões hidrostáticas tem-se priorizado as propriedades que exercem maior influência como a geometria e a resistência mecânica, que serão adaptadas de acordo com as necessidades de projeto (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002). Na Figura 4 apresentam-se os tipos de plataformas *offshore* e as diferentes condições de profundidade em que são empregadas (MINERALS MANAGEMENT SERVICE, 2013).

Figura 4 - Tipos de plataformas de perfuração offshore. (Optou-se por apresentar a unidade original da referência (pés). Lembre-se que 1 pé equivale a 0,305 metros)

Fonte: Modificado de (MINERALS MANAGEMENT SERVICE, 2013)

Nas jazidas de petróleo e gás, a presença de substâncias como CO₂ e H₂S (meio *sour*) pode resultar no desenvolvimento de fenômenos como corrosão sob tensão assistida pelo sulfeto, fragilização e trincamento pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC) e corrosão por fadiga. Com o objetivo de evitar a formação e propagação de trincas, um conjunto de controles de processamento em geral é

efetuado para a produção de aços com aplicações *sour*, tais como: quantificação e caracterização das inclusões, definição da estrutura de solidificação das placas e controle dos microconstituintes microestruturais (incluindo de precipitação) (SCHRODER, SCHWINN e LIESSEM, 2007).

Tubos API para aplicações *sour* são caracterizados por apresentarem boas propriedades de tenacidade e alta resistência ao HIC. Outros requisitos operacionais como resistência mecânica e boa soldabilidade são conseguidos através do controle na composição química e dos parâmetros de processo na fabricação do aço (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002).

Uma baixa concentração de elementos como carbono, manganês e enxofre é de grande importância para a obtenção de um aço tipo *sour*. Carbono e manganês, embora melhorem propriedades como resistência mecânica e dureza, têm a tendência a segregar e reduzir a resistência ao HIC. A remoção de carbono, manganês e enxofre é feita através da adição de oxigênio e cálcio, resultando na formação de monóxido de carbono, óxido de manganês e sulfeto de cálcio. A facilidade com que estes elementos formam óxidos depende de suas afinidades com o oxigênio e da diferença entre a energia livre de formação do óxido em relação à impureza originalmente presente no metal. O excesso de oxigênio é removido por meio da adição de alumínio (*aluminum-killed steels*) e/ou silício (*silicon-killed steels*) (GINZBURG, 2004).

Entretanto, a diminuição na concentração de elementos como carbono e manganês resulta na diminuição das propriedades de resistência mecânica e dureza. A adição de elementos como nióbio, vanádio e titânio é vista como solução para estes problemas. O nióbio retarda a transformação de austenita para ferrita, atuando como refinador da estrutura cristalina e age como endurecedor por precipitação. O titânio age como agente ligante do nitrogênio e evita a precipitação de carbonitretos de nióbio, fazendo com que o nióbio tenha uma maior efetividade no endurecimento por precipitação (HILENBRAND, GRAS e KALVA, 2002).

O vanádio, quando presente como microligante, exerce endurecimento por precipitação ao formar carbonetos e nitretos de vanádio, os quais são formados em temperaturas menores em comparação com os carbonetos e nitretos de nióbio. No entanto, para que o vanádio efetue o mesmo endurecimento que o nióbio, o teor de

vanádio deve ser entre duas e quatro vezes a quantidade que seria utilizada de nióbio (GINZBURG, 2004).

3.4.1 AÇOS ARBL COM BAIXO TEOR DE MANGANÊS

Nos últimos 40 anos, a indústria do aço tem desenvolvido técnicas para fabricação de tubos para aplicação em ambientes agressivos, tais como meios com altas concentrações de CO₂ e H₂S, chamados de *sour*. Estas são centradas principalmente na redução do teor de enxofre, carbono e fósforo, na minimização da formação de bandeamento, assim como na adição de cálcio, terras raras e zircônio para o tratamento de inclusões, a fim de evitar problemas relacionados ao trincamento induzido pelo hidrogênio - HIC. Além disso, a redução no teor de manganês tem-se tornado um fator importante para a minimização da tendência à segregação, levando a aços com quantidades inferiores a 1,20% (GRAY, 2012).

A determinação do uso de aços com baixo teor de manganês, inferior a 1,20%, em meios com alta suscetibilidade ao desenvolvimento de HIC, é acompanhada por forte redução da quantidade de enxofre, que deve ser restrita a teores entre 0,001% e 0,002%, com o propósito de diminuir a formação de inclusões alongadas de sulfeto de manganês, assim como bandeamento e segregação (NAYAK, MISRA, *et al.*, 2008). Os novos tipos de aço baixo teor de manganês têm porcentagens inferiores a 0,45%, tendo como resultado materiais com melhor configuração e distribuição das inclusões quando tratados com cálcio e titânio. A diminuição no limite de escoamento tem sido compensada pela adição de elementos como cromo e nióbio (GRAY, 2012).

No processo TMCP, a precipitação em aços microligados ocorre durante várias etapas, dependendo das limitações impostas pelo limite de solubilidade, e ocorre durante a transformação de austenita a ferrita nos contornos de grão e/ou contornos de subgrão da fase austenita ou ferrita, ou ainda em defeitos de rede, tais como discordâncias ou interfaces. Aços baixo manganês aumentam a temperatura de transformação da austenita para ferrita e favorecem a cinética de endurecimento por precipitação. A deformação da austenita inclui defeitos na rede tais como discordâncias e lacunas, que contribuem para o controle desta última etapa (NAYAK, MISRA, *et al.*, 2008).

Estudos desenvolvidos em aços com baixo teor de manganês e alto nióbio, mostraram a formação de uma microestrutura majoritariamente de ferrita poligonal com presença de perlita não bandeada. Foi identificada a formação de carbonetos de nióbio que desenvolveram endurecimento por precipitação, assim como a criação de discordâncias. Diferenças em tenacidade foram atribuídas ao tamanho de grão da ferrita e ao tamanho das colônias de perlita. Aços com maior fração de perlita degenerada apresentaram melhor tenacidade em relação àqueles que têm perlita lamelar (ANUMOLU, KUMAR, *et al.*, 2008).

Em trabalho realizado pelo mesmo grupo de pesquisa do Laboratório de H₂S – Ensaio com Gases Especiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica (LabH₂S / PMT) - foram caracterizados dois tubos API 5L X65 produzidos com aços baixo teor de manganês e relativo alto teor de nióbio (0,27% Mn – 0,088-0,090% Nb), onde foi verificada a melhoria das propriedades quando comparados com um tubo API 5L X65 comercial (GONZALEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, 2015). Entre os resultados obtidos por Gonzalez, Hincapié *et al.*, (2015) estão valores ligeiramente superiores de limite de escoamento e de resistência à tração (metal de base do corpo do tubo). A microestrutura apresentou grãos de ferrita e inclusões menores do que aquelas do tubo API 5L X65 comercial; além disso, não foi constatada a presença de bandejamento, nem de segregação. Os materiais foram testados quanto à suscetibilidade ao HIC, com a norma NACE TM-0284 (2011), solução A, e foram aprovados, tanto no corpo dos tubos quanto em suas soldas, uma vez que não apresentaram qualquer formação de trinca em nenhuma dessas regiões.

Em outro trabalho (GONZALEZ, ALONSO-FALLEIROS, *et al.*, 2014) do mesmo grupo, uma placa de aço grau X65 (0,27%Mn – 0,083%Nb) foi submetida a teste de suscetibilidade ao HIC (NACE TM-0284 (2003)), sendo igualmente aprovada, uma vez que não ocorreram trincas. A microestrutura dessa placa era constituída por grãos de ferrita com presença de microconstituente M/A, inclusões uniformemente distribuídas e ausências de bandejamento e linhas de segregação.

Desses resultados, constata-se que os novos aços ARBL, contendo baixo teor de manganês, apresentam-se como ótima opção para aplicações nos meios agressivos como os encontrados na região de petróleo e gás do pré-sal (meio *sour*). Ressalta-se que os dois tubos e a placa grau X65 mencionados nos trabalhos de Gonzalez,

Hincapié *et al.*, (2015) e Gonzalez, Alonso-Falleiros *et al.*, (2014) são os materiais que estão sendo caracterizados no presente estudo.

3.5 DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO

Estes danos são consequência da penetração do hidrogênio atômico na rede cristalina do material, sua acumulação em sítios específicos da microestrutura, denominados *traps*, e posterior recombinação com formação de moléculas de H₂. Este processo tem efeitos prejudiciais nas propriedades metalúrgicas e mecânicas dos aços, levando à perda de ductilidade. Além desses problemas, a formação de gás hidrogênio no interior do reticulado cristalino do metal pode ter como consequência o desenvolvimento de cavidades internas e de bolhas na superfície podendo levar ao trincamento (JONES, 1996).

Segundo a norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97, (2011), define-se o termo *trap irreversível* como: “sítio microestrutural onde o hidrogênio atômico tem um tempo de residência infinito ou extremamente longo, comparado ao tempo necessário para alcançar a estabilidade no teste de permeação, como consequência de uma energia de ligação maior em comparação com a energia de difusão através da rede cristalina do material”. Da mesma forma, o termo *trap reversível* é explicado como: “sítio microestrutural onde o hidrogênio atômico tem um tempo de residência maior comparado com um sítio da rede cristalina, embora menor comparado com o tempo para atingir o estado estacionário no teste de permeação, produto de uma baixa energia de ligação”.

Em um processo corrosivo onde a principal espécie oxidante são os íons H⁺, ocorre a formação de hidrogênio atômico na superfície que, posteriormente, se recombina formando gás hidrogênio (eq. (3)).

Na presença de venenos catódicos, tais como os íons S²⁻ e As³⁺, a reação de recombinação de hidrogênio atômico para molecular é retardada. Isto provoca o acúmulo de hidrogênio atômico na superfície e cria um gradiente de concentração de

hidrogênio entre a superfície e o interior do metal, favorecendo processos de difusão, os quais são facilitados pelo pequeno tamanho dos átomos de hidrogênio.

Quando uma quantidade suficientemente elevada de hidrogênio atômico é acumulada nas heterogeneidades do reticulado cristalino ou em defeitos metalúrgicos, os átomos se recombinarão para formar hidrogênio molecular no interior da estrutura cristalina do metal. O acúmulo de moléculas em fase gasosa desenvolve altos valores de pressão, suficientes para quebrar as ligações interatômicas da rede cristalina, formando micro trincas e bolhas. (JONES, 1996). Na Figura 5, é apresentado um esquema, baseado e modificado de Jones (1996), do fenômeno de permeação do hidrogênio e formação de trincas nas heterogeneidades da estrutura cristalina de um metal.

Figura 5 - Representação esquemática do fenômeno de permeação do hidrogênio e formação de trincas na rede cristalina de um metal

Fonte: Modificado de (JONES, 1996)

Está amplamente documentado na literatura técnica e científica que o hidrogênio é o principal responsável pelo trincamento de aços ARBL em ambientes aquosos contendo H_2S . Este gás se dissocia seguindo o mecanismo apresentado nas equações (4) e (5), produzindo íons H^+ e S^{2-} . Como já apresentado anteriormente, na presença deste último íon a reação de recombinação do hidrogênio atômico é inibida (etapa 2 da equação (3)), provocando o acúmulo destes átomos na superfície do metal. Estes se difundem para o interior da estrutura cristalina, sendo o processo

dependente de diversos fatores, tais como: natureza do metal, associada ao histórico de processos termomecânicos, condições da superfície, composição do eletrólito, densidade de corrente catódica ou potencial de eletrodo e temperatura (GERUS, 1974) (NEWMAN e MARCUS, 2002).

Em situação de corrosão o S^{2-} (reação (5)) pode se combinar com os íons Fe, formando sulfeto de Fe de variadas composições que precipitam sob a forma de produtos de corrosão, tendo como consequência uma diminuição da velocidade de corrosão (BAI, ZHENG e CHEN, 2015). Entretanto, mesmo nesta situação o risco aos danos causados pelo hidrogênio são elevados, pois, de acordo com o documentado na literatura, na presença de camadas de sulfeto de ferro, a taxa de combinação do hidrogênio atômico para formar gás hidrogênio é suprimida, e uma quantidade de até 10 vezes mais hidrogênio atômico difunde através do material (PALMER e KING, 2008).

Os prejuízos associados principalmente ao H_2S estão relacionados à: ataque localizado a partir da quebra de camadas de depósitos de sulfetos, corrosão sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC), trincamento induzido pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* – HIC) e trinca induzida pelo hidrogênio orientada por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen – Induced Cracking* SOHIC) (PALMER e KING, 2008).

O SSC é definido pela NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) como “trincamento de um metal por meio da ação conjunta de tensão e corrosão na presença de água e H_2S ”. Dentro dos principais fatores que afetam o desenvolvimento da SSC estão: composição do material, limite de escoamento, dureza, características microestruturais, pH, pressão parcial de H_2S , tensão total aplicada, temperatura e tempo de exposição (OGDEN, 2005). Com base na norma *NACE MR0175*, dentro das condições para que aconteça o SSC estão que o material deve ter um nível de dureza superior a 22 HRC em ambientes úmidos contendo H_2S . Este tipo de dureza pode ser encontrado em regiões termicamente afetadas próximas a cordões de solda (AL-ANEZI, FRANKEL e AGRAWAL, 1999).

O HIC acontece durante a exposição de aços ARBL a ambientes úmidos contendo sulfeto de hidrogênio sem a influência de uma tensão externa aplicada. O fenômeno ocorre principalmente pelo desenvolvimento de pressões internas no material como resultado do acúmulo de hidrogênio atômico que se torna hidrogênio molecular em inclusões e outros tipos de defeitos cristalinos, originando a formação de bolhas na superfície e trincas internas que se propagam geralmente na direção paralela à laminação (AL-ANEZI, FRANKEL e AGRAWAL, 1999).

O SOHIC é um tipo de HIC que ocorre sob a influência de um esforço externo. Este tipo de dano é caracterizado pela formação de um conjunto de trincas empilhadas na direção paralela à laminação e perpendicular ao esforço aplicado. As tensões externas aplicadas podem ser geradas nas regiões próximas às zonas termicamente afetadas por soldas ou tratamentos térmicos onde são desenvolvidos acúmulos de tensões no material (AL-ANEZI, FRANKEL e AGRAWAL, 1999). Na figura 6, apresenta-se o esquema que mostra os fenômenos de SSC, HIC e SOHIC.

Figura 6 – Esquema geral de danos causados pelo hidrogênio por SSC, HIC e SOHIC

Fonte: Modificado de (AL-ANEZI, FRANKEL e AGRAWAL, 1999)

O transporte do hidrogênio através do reticulado cristalino do metal depende basicamente de dois fenômenos diferentes, mas complementares: da força motriz dependente do gradiente de concentração e que provoca a difusão, e de interações físico-químicas do hidrogênio atômico com defeitos microestruturais denominados *traps* ou armadilhas. Lacunas, discordâncias, contornos de grão, interfaces entre precipitados e inclusões e a matriz da liga, são capazes de reter o hidrogênio atômico na microestrutura (FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, *et al.*, 2014).

A completa caracterização dos defeitos chamados *traps* depende da determinação da energia de ativação da liberação de hidrogênio (desde o *trap* até a rede cristalina), da energia de ligação do hidrogênio no *trap*, da densidade de *traps* e da fração de hidrogênio acumulado (LEE e LEE, 1986). Na Figura 7 apresenta-se o esquema que relaciona os níveis de energia do hidrogênio associados aos *traps* no processo de difusão.

Figura 7 - Níveis de energia de hidrogênio associados ao reticulado e aos *traps*

S_n : sítio normal da rede cristalina,

S_T : sítio de *trap*,

E_s : energia de ativação para a transferência do H aprisionado em S_n até o S_T ,

E_{aT} : energia de ativação para a transformação inversa (H aprisionado em S_T até o S_n),

E_B : diferença entre a E_{aT} e a E_s , a qual corresponde à variação de energia dessas transformações (em módulo) e, corresponde, ainda, à energia de ligação do H ao S_T ,

E_{aD} : energia de ativação da difusão do hidrogênio pela rede cristalina, isto é, transferência do H de um S_n para outro S_n .

Fonte: (LEE e LEE, 1986)

Lee e Lee (1986) estudaram a energia de ativação, E_{aT} , necessária para a liberação do hidrogênio aprisionado em um *trap* até a rede cristalina, através da relação apresentada na eq. (6), a qual representa a velocidade com que o H é liberado a partir de um *trap* a uma dada temperatura (T). Nesta equação, a quantidade de hidrogênio inicial aprisionada pelos *traps* vale N_0 , a quantidade de hidrogênio no instante de tempo (t) vale N , R é a constante universal dos gases. A expressão $(1 - X_T)$ define a quantidade de hidrogênio remanescente nos *traps* e $\exp(-E_{aT}/RT)$ representa a probabilidade de que o hidrogênio seja transferido do *trap* para a rede cristalina.

$$\frac{d\left(\frac{N_0 - N}{N_0}\right)}{dt} = \frac{dX_T}{dt} = A * (1 - X_T) \exp\left(\frac{-E_{aT}}{RT}\right) \quad (6)$$

A energia de ligação entre o *trap* e o hidrogênio, E_B , (Figura 7), é obtida através da análise cinética das reações de *trapping* e *detrapping*, isto é: reação de ligação do hidrogênio ao *trap* e reação de liberação do hidrogênio do *trap*. Tais reações têm a cinética governada pelas energias de ativação E_S ($E_{aT} = E_S + E_B$), definidas anteriormente na Figura 7. A análise cinética está apresentada pelas equações de (7) a (9), onde dn/dt é a variação com o tempo (t) da fração de hidrogênio no *trap*; C_L é a concentração de hidrogênio no volume total (reticulado e *traps*); n é a fração de ocupação dos *traps* com hidrogênio, conseqüentemente, $C_L(1 - n)$ é a concentração de hidrogênio disponível para a reação de ligação no instante de tempo t ; k é a constante de velocidade da reação de ligação de hidrogênio no *trap*; p é a constante de velocidade da reação de liberação do hidrogênio do *trap* (reação inversa), ϑ_1 e ϑ_0 são constantes (LEE e LEE, 1986) (MCNABB e FOSTER, 1963).

$$\frac{dn}{dt} = kC_L(1 - n) - pn \quad (7)$$

$$k = \vartheta_0 * \exp\left(\frac{-E_S}{RT}\right) \quad (8)$$

$$p = \vartheta_1 * \exp\left(\frac{-(E_S + E_B)}{RT}\right) \quad (9)$$

Lee e Lee (1986) analisaram essas relações cinéticas no estado de equilíbrio. Nesta condição, dn/dt vale zero, o que faz com que a nova equação se torne independente de E_S (eq. (10)). Os autores (LEE e LEE, 1986) discutem a eq. (10) com dados da literatura, sugerindo que é possível determinar o valor E_B a partir de representações gráficas da variação da concentração de hidrogênio em função de $1/T$. A dificuldade, que não é mencionada por (LEE e LEE, 1986) está na determinação da C_L e n .

$$\frac{n}{1 - n} = C_L * \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \quad (10)$$

Os *traps* podem ser classificados como reversíveis ou irreversíveis dependendo da sua energia de ligação e da capacidade de acumular hidrogênio sob determinadas condições (FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, *et al.*, 2014). Na Tabela 7, são

apresentados valores de energia de ativação E_{aT} , energia de ligação E_B e energia de ativação E_s associadas a diferentes tipos de *traps*.

Tabela 7 - Energias associadas a diferentes tipos de *traps*
Fonte: (LEE e LEE, 1986) (ASHBY e HIRTH, 1986)

Tipo de <i>trap</i>	T (K)	Energia de ativação E_{aT} (kJ/mol)	Energia de ligação E_B (kJ/mol)	Energia de ativação E_s (kJ/mol)
Contornos de grão	378	17,2	8,8	8,4
Interface de Fe-Fe ₃ C	393	18,5	9,7	8,8
Discordância	495	26,9	26,5	0,4
Microporosidades	573	35,3	29,0	6,3
Interface de óxido de ferro	695	47,0	14,3	32,7
Interface de MnS	768	72,2	-	-
Interface de TiC	996	86,9	28,1	58,8

O hidrogênio que é capturado por *traps* de caráter reversível pode ser liberado à temperatura ambiente ou numa temperatura levemente superior. Por outro lado, o hidrogênio preso em *traps* irreversíveis somente pode ser liberado se o material é aquecido a uma temperatura maior que a temperatura ambiente, até atingir a energia necessária determinada pelo tipo de *trap* (WEI, HARA, *et al.*, 2003), sendo, por exemplo, que numa interface TiC o hidrogênio é liberado até atingir uma temperatura de 996 K (LEE e LEE, 1986).

Os valores das energias de ativação E_{aT} do *trap* vão depender também da morfologia do *trap*. Assim, por exemplo, num aço 0,05C-0,22Ti-2,0Ni a energia de ativação de um TiC foi de 85,7 kJ/mol. Por outro lado, para um aço 0,42C-0,30Ti a energia de ativação de um TiC é de 116 kJ/mol quando temperado entre 700 e 650 °C. Já quando o aço 0,42C-0,30Ti é temperado a 500 °C a energia de ativação do TiC diminui para 68 KJ/mol (WEI, HARA e TSUZAKI, 2004).

Traps irreversíveis sempre se comportam como sítios de ancoramento do hidrogênio. Por outro lado, *traps* reversíveis podem atuar de duas maneiras diferentes, como fonte ou como sítios de ancoramento de hidrogênio, partindo da definição de que eles podem receber ou transferir o hidrogênio. O comportamento dos *traps* reversíveis também depende de diversas condições, tais como a maneira como o hidrogênio é transportado na rede (através dos interstícios, através das inclusões e/ou caminhos

curto circuitados) e do estado inicial da liga (quantidade interna e externa do hidrogênio) (PRESSOUYRE, 1979).

Aqueles defeitos que têm alta energia de ativação são considerados como *traps* irreversíveis e, dessa maneira, o hidrogênio que é aprisionado neste tipo de *trap* é considerado como não difusível, tendo-se como exemplos: interfaces de carbonetos, contornos de grão de alto ângulo e precipitados incoerentes. Em contrapartida, os *traps* reversíveis são classificados como defeitos com baixa energia de ativação, dentro dos quais estão, por exemplo: contornos de grão de baixo ângulo, discordâncias, maclas e precipitados coerentes. Portanto, o hidrogênio ancorado nestes sítios é de caráter difusível (LIU, VENEZUELA, *et al.*, 2016) (HIRTH, 1980).

As inclusões são classificadas como *traps* irreversíveis e, geralmente, são sítios de iniciação de trincas no fenômeno de HIC. Uma grande deformação da rede cristalina ocorre frequentemente na interface das inclusões com o material base, tendo como consequência o desenvolvimento de locais concentradores de tensões, que facilitarão o ingresso de hidrogênio e seu acúmulo, servindo de locais preferenciais para posterior nucleação e propagação de trincas. Inclusões com altos teores de óxidos de silício e alumínio têm maior tendência a formar trincas em relação a inclusões de carboneto de ferro, de Ca-Mg-O-Al e de sulfeto de manganês, devido à sua alta dureza e fragilidade (XUE e CHENG, 2011), já que as trincas têm maior tendência em nuclear e propagar através de fases de alta dureza (KIM, KOH, *et al.*, 2008). Assim, de modo geral, aços com microestrutura mais homogênea, com número reduzido e com controle da forma das inclusões apresentarão maior resistência ao HIC (XUE e CHENG, 2011).

Devido aos aspectos expostos acima, diversos trabalhos científicos têm investigado a relação entre as inclusões e a iniciação de trincas em aços ARBL. No trabalho realizado por Huang, Li *et al.* (2010) observou-se que inclusões de óxido de alumínio e sulfeto de manganês podem promover a iniciação e propagação de trincas em um aço X80, o que foi atribuído à formação de microporosidades na interface metal/inclusão, à não coerência com a matriz do material e às suas características de alta dureza e fragilidade. No entanto, as inclusões arredondadas de óxido de silício não se mostraram como sítios de início e propagação de trincas.

O efeito deletério sobre a iniciação de trincas em um aço API X100 exercido pelas microporosidades interfaciais entre inclusões de óxidos de alumínio e silício e a matriz também foi verificado no trabalho desenvolvido por Jin, Liu e Cheng (2010). Não foram observadas trincas em inclusões de Ca-Al-O-S, o que foi relacionado à forma arredondada que permite suportar maiores tensões, aumentando a resistência ao HIC em relação às trincas com morfologia irregular. De acordo com os autores, se os átomos de hidrogênio são aprisionados nas microporosidades entre as inclusões e a matriz, a pressão interna que é exercida pela formação de hidrogênio molecular é tão elevada que o aço é deformado plasticamente e bolhas de hidrogênio são formadas na superfície.

Em estudo realizado com um aço X70, observou-se que carbonetos e nitretos de titânio e nióbio melhoram as propriedades de resistência e plasticidade do aço, desde que uniformemente distribuídos através da microestrutura e com tamanhos menores que 1 μm , o que é resultado do efeito de barreira ao movimento das discordâncias. Verificou-se que estes precipitados não atuam como sítios para iniciação de trincas, contrariamente às inclusões de óxido de cálcio, onde este fenômeno foi observado, possivelmente devido ao maior tamanho destas últimas, o que pode favorecer acúmulo de maior quantidade de hidrogênio. Da mesma forma, foi visto que trincas têm tendência a se formar nos contornos de grão da ferrita poligonal, mas não foram observadas nos contornos da ferrita acicular (DONG, LI, *et al.*, 2009).

Uma grandeza importante para avaliar o deslocamento de átomos através do retículo cristalino de um material é a difusividade. Esta pode ser determinada a partir do valor da corrente estacionária que se estabelece através de uma lâmina do material com espessura conhecida quando uma de suas faces é polarizada anodicamente, desde que o arranjo experimental permita que a única reação que ocorra nesta face seja a oxidação dos átomos de H a íons H^+ (eq. 11), e que a outra face da lâmina seja submetida a uma condição tal que a taxa de produção de hidrogênio atômico seja constante. Sob estas condições, o gradiente de concentração de hidrogênio atômico entre as duas faces é constante, e sua corrente de ionização apresenta uma relação direta com o fluxo e a difusividade do hidrogênio, podendo ser determinada a partir da primeira lei de Fick para um fluxo em estado estacionário, assumindo gradiente de concentração linear: eq. (12). Nesta equação, i_d é a densidade de corrente de ionização ou permeação, F é a constante de Faraday, A é a área de permeação, J_e é

o fluxo de permeação no estado estacionário, D é a difusividade através da membrana, C é a concentração (de entrada e de saída) e l é a espessura da lâmina (BOCKRIS e REDDY, 1970).

$$\frac{i_d}{F * A} = J_e = \frac{D (C_{entrada} - C_{saida})}{l} \quad (12)$$

Na obtenção de dados experimentais de difusividade e fluxo de hidrogênio, frequentemente se efetuam estudos da permeabilidade com base no uso de técnicas eletroquímicas, utilizando-se a célula dupla de DEVANATHAN e STACHURSKY, (1962). A célula é constituída por duas unidades idênticas, com o corpo de prova disposto sob a forma de membrana entre os dois compartimentos. Cada unidade tem um eletrodo de referência, um contra eletrodo e um potenciostato. Em um dos compartimentos, o corpo de prova é polarizado catodicamente com a finalidade de favorecer a formação de H a partir da solução, sendo este denominado lado da célula de redução de H^+ . Da mesma forma, na outra face, lado da oxidação de H , polariza-se anodicamente o corpo de prova com o objetivo de favorecer a reação de formação de H^+ (eq.11) a partir do hidrogênio atômico que se difunde através da membrana, sendo este o compartimento no qual é obtido o valor da corrente resultante de permeação. Na Figura 8 é apresentado o esquema experimental estabelecido por DEVANATHAN e STACHURSKY, (1962).

Figura 8 - Célula dupla de permeação. Eletrodo de referência (ER), Eletrodo de trabalho (ET), Contraleleto (CE)

Fonte: (DEVANATHAN e STACHURSKY, 1962)

Com base nos dados obtidos no ensaio de permeabilidade de hidrogênio estipulado na norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011) consegue-se fazer estimativas da difusividade efetiva a partir dos valores de *time lag* (t_{lag}), que corresponde ao tempo necessário para que a corrente atinja 63% do valor exibido no estado estacionário do ensaio de permeação ou então do *breakthrough time* (t_b), que corresponde ao tempo para início da variação da corrente em função do tempo ou início do transiente de permeação. As equações (13) e (14) apresentam, respectivamente, a metodologia para o cálculo desta grandeza a partir de cada um destes parâmetros (ASTM INTERNATIONAL G148 – 97., 2011).

$$D_{eff} = \frac{l^2}{6t_{lag}} \quad (13)$$

$$D_{eff} = \frac{l^2}{15,3t_b} \quad (14)$$

Nos dados experimentais de permeabilidade de hidrogênio, os valores de t_b são inferiores aos de t_{lag} , e, portanto, são mais suscetíveis a erros. Isto pode levar à determinação de valores de difusividades com menor precisão (DEVANATHAN e STACHURSKY, 1962). Deste modo, na norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011) recomenda-se o uso de t_{lag} para fins de cálculos de difusividade.

O valor do fluxo de hidrogênio no estado estacionário, J_{ss} , pode ser calculado por meio da eq. (15) quando o valor da corrente de permeação torna-se constante.

$$J_{ss} = \frac{i_{ss}}{F * A} \quad (15)$$

A partir do valor de J_{ss} pode ser calculada a concentração de hidrogênio na sub-superfície, C_o , em mol de H/cm³, tal como está estipulado na eq.(16).

$$C_o = \frac{J_{ss}}{D_{eff}} * l \quad (16)$$

Por meio da suposição do equilíbrio local entre a difusão do hidrogênio no estado estacionário e a ocupação de hidrogênio nos *traps*, pode-se calcular a quantidade de *traps* por unidade de volume do material, N_T eq.(17), em função de C_o , de D_{eff} , e da difusividade de hidrogênio atômico na rede, D_l (ORIANI, 1970).

$$N_t = \frac{C_o}{3} * \left(\frac{D_l}{D_{eff}} - 1 \right) \quad (17)$$

A determinação do fluxo utilizando a primeira lei de Fick não proporciona um panorama exato sobre a permeabilidade de hidrogênio em aços ARBL, já que esta fornece informações apenas sobre a concentração no estado estacionário. O fluxo instantâneo de hidrogênio através da espessura de um material em função da variação da corrente com o tempo é obtido usando a eq. (18) (ASTM INTERNATIONAL G148 – 97., 2011).

$$J(t) = \frac{i(t)}{F * A} \quad (18)$$

Segundo a norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011) os resultados dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio devem ser convertidos para uma curva normalizada, onde o fluxo instantâneo, $J(t)$, obtido experimentalmente, é normalizado pelo fluxo em estado estacionário, J_{ss} , (curva $J(t)/J_{ss}$ em função do tempo). Através da

inclinação do transiente de permeação, a curva de permeação normalizada indica se a presença de hidrogênio nos *traps* é significativa: quanto mais afastado for o transiente de permeação da curva normalizada daquele esperado a partir da integração da segunda lei de Fick, maior é a ocupação dos *traps* pelo hidrogênio. Um transiente de permeação que é menos inclinado que aquele prognosticado pela segunda lei de Fick, pode indicar algumas vezes condições de instabilidade na superfície (ASTM INTERNATIONAL G148 – 97., 2011). Esta relação está expressa na eq. (19), na qual n assume valores entre 1 e 6, sendo 3 o mais aceitável, e $\tau = D_I t / l^2$, sendo t o tempo decorrido desde o início do teste de permeação e l a espessura da lâmina (ASTM INTERNATIONAL G148 – 97., 2011).

$$\frac{J(t)}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (19)$$

Uma curva típica para um ensaio de permeação de hidrogênio, mais conhecido como ensaio de (DEVANATHAN e STACHURSKY, 1962), é apresentada na Figura 9. No gráfico, t_b é o *breakthrough time* e t_{lag} é o *time lag*, já definidos anteriormente.

Figura 9 - Curva típica para um ensaio de permeação de hidrogênio

Fonte: Modificado de (DEVANATHAN e STACHURSKY, 1962)

Resultados encontrados na literatura indicam que a difusividade se reduz com a diminuição do tamanho do grão e/ou com o aumento da quantidade de discordâncias e de precipitados tais como carbonetos de nióbio, titânio, nitrogênio, etc. Do mesmo modo, microestruturas com menores quantidades de fases duras apresentam valores mais elevados de difusividade. Dados obtidos por Fallahmohammadi, Bolzoni *et al.* (2014) mostraram uma tendência à diminuição no valor do coeficiente de difusividade com o aumento da resistência mecânica e da dureza em amostras de aço X65 e F22 de microestruturas ferrita-perlita (menos dura), ferrita-martensita temperada e martensita (mais dura). Os autores verificaram também que contornos de grãos e discordâncias atuam como *traps* e também como obstáculos para a difusão física do hidrogênio através do aço.

No trabalho de Park, Koh *et al.* (2008), por meio da aplicação de diferentes tratamentos de TMCP em um aço API X65, obteve-se como resultado diferentes tipos de microestruturas, tais como ferrita/perlita degenerada, ferrita/ferrita acicular e ferrita/bainita. Foram verificados maiores valores de difusividade na microestrutura ferrita/perlita degenerada, por causa da menor quantidade de perlita degenerada, maior quantidade de ferrita e à menor presença de microconstituente M/A (martensita/austenita), o que desfavorece a retenção de hidrogênio na microestrutura do material. O estudo permitiu identificar que o microconstituente M/A se comporta como sítio de ancoramento.

No trabalho realizado por Peng e Cheng (2014) foi verificado que, embora a adição de elementos microligantes melhore as características de resistência à corrosão de um aço X80 em relação a um aço X65, o aço X80 apresentou menor grau de permeação ao hidrogênio em solução 0,5 M H_2SO_4 , o que foi atribuído à maior quantidade de *traps* encontrados neste material e à baixa difusividade efetiva do hidrogênio na microestrutura de ferrita poligonal e ferrita bainítica característica deste aço X80.

Para os aços ARBL, a difusividade pode variar algumas ordens de magnitude, pois depende de fatores como os tipos de barreiras e a existência de caminhos alternativos para a difusão dos átomos através da microestrutura do material. Estes fatores são considerados na determinação da difusividade efetiva D_{eff} , cujo cálculo leva em conta a presença de *traps* reversíveis e irreversíveis. Resultados de diferentes autores que

trabalharam em distintas condições são apresentados na Tabela 8, observando-se significativas diferenças entre os valores de difusividade efetiva de hidrogênio.

Tabela 8 - Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) encontrados na literatura para aços API.
F: Ferrita, FA: Ferrita acicular, P: Perlita, PD: Perlita degenerada, M/A: Martensita/Austenita, B: Bainita, M: Martensita, t_{lag} *time lag*, t_b *breakthrough time*
Fonte: Compilação feita pelo autor

Referência	Material	Microestrutura	Metodologia	D_{eff} (m^2/s)
(PARK, KOH, <i>et al.</i> , 2008)	API X65 (1,25 %Mn)	F, PD, M/A	Solução A da NACE, potencial de oxidação de 250 (mV vs ECS), corrente catódica de 500 $\mu A/cm^2$, camada de Pd, H_2S veneno catódico, método t_b .	$9,27 \times 10^{-10}$
		A, FA, M/A		$4,05 \times 10^{-10}$
		F, PD, M/A		$9,38 \times 10^{-10}$
		F, B, M/A		$4,44 \times 10^{-10}$
(FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, <i>et al.</i> , 2014)	API X65 (1,18 %Mn)	F, M	Solução ácido acético e acetato de sódio (pH 4,2), densidade de corrente de -0,5 mA/cm ² a -1 mA/cm ² , camada de Pd, método t_{lag} .	$4,90 \times 10^{-10}$
		F, P		$2,25 \times 10^{-9}$
		M		$1,40 \times 10^{-10}$
(XUE e CHENG, 2011)	X80 (1,86 Mn)	F, B, M/A	Solução de 0,5% M H_2SO_4 , corrente catódica de 10 mA/cm ² e potencial anódico de 200 mV vs ECS. Eletrodeposição de Pd, método t_{lag} .	$2,20 \times 10^{-11}$
(DONG, LIU, <i>et al.</i> , 2009)	X100 (1,56 Mn)	F, B	Solução de 0,5 M de H_2SO_4 e 250 mg/L de As_2O_3 , corrente catódica de 10 mA/cm ² e potencial de polarização de 300 mV vs ECS, método t_{lag} .	$1,12 \times 10^{-12}$
(HAQ, MUZAKA, <i>et al.</i> , 2013)	Centro X70 (0,5% Mn)	F, P	Solução 0,1 N NaOH e 10 g/L Na_2S , corrente catódica de 10 mA/cm ² . Método t_{lag} .	$1,97 \times 10^{-10}$
	Topo X70 (1,2% Mn)			$2,25 \times 10^{-10}$
	Centro X70 (0,5% Mn)			$1,70 \times 10^{-10}$
	Topo X70 (1,2% Mn)			$1,71 \times 10^{-10}$

Além das diferenças na microestrutura e na composição do aço, a difusão efetiva de hidrogênio pode ser influenciada por outras condições, tais como a solução usada para o carregamento de hidrogênio, a presença de camadas de eletrodeposição (Ni, Pd), o método de cálculo usado (t_{lag} , t_b), as condições do carregamento de H, etc. Portanto, apesar de existir uma ampla disponibilidade de informações relacionadas à permeação de hidrogênio em aços microligados (especialmente aços API 5L) a

análise de dados de difusividade efetiva de hidrogênio não é efetivada com facilidade (HAQ, MUZAKA, *et al.*, 2013).

Diversos trabalhos foram desenvolvidos no laboratório de processos eletroquímicos (LPE) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, partindo da implementação do teste de permeabilidade de hidrogênio na pesquisa de DOYAMA, (2013). Este estudo inicial (DOYAMA, 2013) foi realizado após a instalação do laboratório de gases especiais e usando como base a norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97, (2011). Nele foi definido o uso da célula modificada de DEVANATHAN e STACHURSKY (1962), empregando placas de 1 mm de espessura de uma liga API 5L X65 *sour*, niquelação do lado da oxidação e H₂S como veneno catódico, obtendo-se curvas de permeabilidade com o mesmo padrão exposto na literatura (DOYAMA, 2013). Diferentemente do que recomenda o trabalho de DEVANATHAN e STACHURSKY (1962), nos estudos desenvolvidos no LPE não é aplicado um potencial catódico no compartimento de redução, que é mantido no potencial de circuito aberto em solução saturada com H₂S. Na Tabela 9 é apresentado o resumo dos resultados obtidos nos testes de permeabilidade de hidrogênio nas diferentes pesquisas realizadas no LPE. É importante mencionar que todos os trabalhos utilizaram a solução A da norma NACE TM 0284 (2011), e usaram t_{lag} para realização dos cálculos.

Tabela 9 - Resumo de dados do teste de permeabilidade de hidrogênio das pesquisas do LPE. LM: longitudinal à microestrutura, TM: transversal à microestrutura, TP: topo, N: normalizado, T: temperado, F: ferrita, P: perlita, M/A: martensita/austenita, FA: ferrita acicular, M: martensita
Fonte: Compilação feita pelo autor

Autor	Material	Microestrutura	$D_{eff} \cdot 10^{-6}$ (cm ² /s)	$C_o \cdot 10^{-5}$ (mol/cm ³)	$N_t \cdot 10^{20}$ /(cm ³)
(RUSSO, 2014)	API X65 (1,52 Mn)	F, M/A	2,11	5,08	6,23
	X80 (1,83 Mn)	F, P, M/A	1,40	8,08	15,03
	API X80 (1,79 Mn)	F, P, M/A	1,43	7,03	12,70
(CARVALHO, 2015)	X80 (1,78 Mn)	F, M/A	1,83	5,18	7,09
	API X80 (1,79 Mn)	F, M/A	1,86	4,26	5,72
(FIORI, PEREIRA, <i>et al.</i> , 2016)	API X65 (0,39 Mn)	F e P	1,50	5,97	10,60
	API X65 (1,37 Mn)	F e P	5,40	2,02	0,94
	X65 (0,54 Mn)	F e P	5,45	3,87	1,80
	X65 (0,5 Mn) – LM	F e P	5,90	2,82	0,65

Autor	Material	Microestrutura	$D_{eff} \cdot 10^{-6}$ (cm ² /s)	$C_o \cdot 10^{-5}$ (mol/cm ³)	$N_t \cdot 10^{20}$ /(cm ³)
(SERRA, 2017)	X65 (0,5 Mn) – TM		5,60	3,82	0,93
	X65 (0,5 Mn) – TP		3,17	5,31	3,06
	X65 (1,49 Mn) – LM		4,70	2,77	8,00
	X65 (1,49 Mn) – TM	F e P	5,10	2,28	5,83
	X65 (1,49 Mn) – TP		3,57	2,60	10,00
(HINCAPIE, 2016)	API X65 (1,37 Mn)	F e P	2,67	2,57	2,13
	API X65 (1,52 Mn)	F e FA	2,83	2,90	2,57
	API X65 (1,37 Mn) - N	F e P	6,33	0,87	0,37
	API X65 (1,52 Mn) - N	F e P	5,33	1,50	0,40
	API X65 (1,37 Mn) - T	M	1,87	3,40	3,77
	API X65 (1,52 Mn) - T	M	2,17	3,93	2,06

3.6 CORROSÃO DE AÇOS ARBL

3.6.1 CORROSÃO EM MEIOS NÃO SOUR

O ferro e suas ligas são considerados como os materiais mais versáteis e econômicos aplicados em todos os campos da engenharia. Entretanto, a principal desvantagem exibida por estes materiais é que apresentam baixa resistência à corrosão, inclusive em ambientes pouco agressivos, e, usualmente, precisam de métodos de proteção tais como revestimentos ou modificação das condições do meio (TALBOT e TALBOT, 1997). De modo simplificado e generalista, a corrosão metálica pode ser definida como a degradação das propriedades do metal devido a interações com o ambiente, resultando, geralmente, em perda de massa e deterioração de suas propriedades mecânicas. O fenômeno é consequência da tendência natural dos metais em retornar ao seu estado termodinamicamente mais estável, tais como óxidos, sulfetos ou outros tipos de minerais (SCHWEITZER, 2006). Em meios aquosos, o processo é essencialmente de natureza eletroquímica.

O ferro se encontra na natureza na forma de diferentes tipos de minérios que são processados para produzir diversos tipos de ligas. Portanto, em aplicações em ambientes externos, o ferro tem tendência a retornar às suas diferentes formas

combinadas, as quais são termodinamicamente mais estáveis. Variáveis como pH, fluxo, temperatura, características microestruturais e condições do meio definem o comportamento frente à corrosão do aço (SCHWEITZER, 2006). A corrosão é responsável por cerca de 20 a 40% dos incidentes e falhas registrados em dutos para transporte de petróleo e gás (PALMER e KING, 2008).

A resistência à corrosão dos aços ARBL é similar à dos aços comuns. Nas aplicações *offshore*, externamente, estes aços podem sofrer corrosão generalizada e/ou localizada. A taxa de corrosão generalizada em áreas marítimas estagnadas situa-se em uma faixa de 0,075 até 0,125 milímetros por ano (*millimeters per year* mmpy) e em áreas de alta turbulência encontra-se em valores em torno de 0,6 mmpy. Já a corrosão localizada pode atingir taxas de penetração de até de 1 mmpy (TOTTEN, XIE e FUNATANI, 2004). Na Tabela 10 são apresentadas as principais características da corrosão em diferentes zonas marítimas, seus fatores influenciadores e alguns métodos de proteção.

Tabela 10 - Corrosão da água do mar em diferentes zonas
Fonte: Modificado de (TOTTEN, XIE e FUNATANI, 2004)

Zona	Ambiente	Comportamento frente à corrosão
Atmosfera	Condições climáticas e partículas minúsculas de água do mar.	Superfícies molhadas por chuva têm menor intensidade de ataque que aquelas que estão protegidas.
Ondas	Umidade, superfície bem aerada e sem contaminação biológica.	Áreas de alta agressividade e difíceis de proteger.
Maré	Contaminação biológica, poluentes e alta disponibilidade de oxigênio.	Regiões isoladas do material podem ser atacadas. A aplicação de revestimentos pode ser útil.
Pouca profundidade	Saturado com oxigênio e contaminação biológica.	Áreas mais ativas que a atmosfera. Incrustações de minerais e biocontaminantes podem reduzir a carga de oxigênio. Geralmente é aplicada proteção catódica ou recobrimentos.
Profundidade da plataforma continental	Baixa quantidade de oxigênio e contaminação biológica. Baixas temperaturas.	Corrosão frequentemente menor. Sem presença de incrustações de minerais.

Zona	Ambiente	Comportamento frente à corrosão
Oceano profundo	Variação da concentração de oxigênio, baixa temperatura e baixo pH.	Controle geralmente feito por proteção catódica.
Lama	Bactérias sulfato redutoras podem estar presentes.	

A ação corrosiva da água do mar pode variar de acordo com seu grau de salinidade. Amostras realizadas em diferentes partes do mundo revelam que a porcentagem de salinidade pode variar de 0,2% até 17%. Sais de sódio, potássio, magnésio, cálcio, sulfato, bicarbonato e outros solutos, junto com matéria orgânica viva e em decomposição, além de gases dissolvidos, compõem este meio complexo. (TALBOT e TALBOT, 1997) (GENTIL, 1996).

O grau de corrosividade da água natural aumenta proporcionalmente com a salinidade, pois a cinética das reações de corrosão tende a aumentar com o aumento da condutividade do meio. Entretanto, quando o grau de salinidade atinge um máximo de 3% a corrosividade da água diminui, considerando-se que quanto maior a salinidade menor a solubilidade do oxigênio, sendo este gás uma das principais espécies oxidantes nesse meio. A solubilidade de gases como o dióxido de carbono também diminui com o aumento do grau de salinidade, levando-se em conta que o dióxido de carbono torna o meio mais ácido (ZAKOWSKI, NAROSNY, *et al.*, 2014) (KIRKANDS e PIKUL, 1990).

A disponibilidade de oxigênio é um fator muito importante para o desenvolvimento da corrosão em água do mar, já que na ausência deste oxidante o fenômeno é praticamente desprezível (BAYLISS e DEACON, 2002). De acordo com a literatura clássica, as reações mais prováveis que acontecem para o ferro na água do mar são a oxidação do ferro eq. (20) e a redução do oxigênio eq. (21) (GENTIL, 1996). A concentração do oxigênio aumenta com a diminuição da temperatura e o aumento da turbulência. A contribuição da reação de redução do hidrogênio geralmente não é significativa, pois o pH padrão da água do mar é de cerca de 8,2 (PALMER e KING, 2008).

Os dutos que ficam enterrados em solo oceânico são, em princípio, menos suscetíveis à corrosão, já que o teor de oxigênio da água nessas profundidades é muito baixo em relação à superfície (PALMER e KING, 2008). Entretanto, dependendo do valor do pH, pode ocorrer a reação de redução do hidrogênio (TAWANCY, UL-HAMID e ABBAS, 2004) eq. (3). Este oxidante também pode ser gerado a partir de processos externos, não ligados à corrosão propriamente dita, tais como: proteção catódica, tratamentos de decapagem, soldagem, etc (FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, *et al.*, 2014).

Devido ao uso extensivo dos aços API em aplicações *offshore* diversos trabalhos têm investigado a corrosão destes materiais em meios contendo cloreto, frequentemente relacionando este parâmetro com a microestrutura. Em testes realizados para uma liga API X65 após 1h e 24h de imersão em solução aerada de NaCl 3,5%, foi encontrado por meio de EIS, que a resistência à corrosão aumenta com o tempo devido ao desenvolvimento de uma camada de produtos de corrosão de óxidos de ferro mais estável, compostos principalmente por magnetita, os quais protegem a superfície de ser atacada por espécies agressivas, tais como o íon cloreto, identificando-se nos diagramas de Bode, que a impedância da interface do aço aumenta com o incremento do tempo de imersão em toda a faixa de frequências (SHERIF, ALMAJID, *et al.*, 2013).

GUO *et al.*, (2015) utilizaram técnicas eletroquímicas em solução de NaCl 3,5% naturalmente aerada para avaliação da influência da microestrutura de um aço ARBL em suas propriedades de resistência à corrosão. Para isto, foram aplicados tratamentos térmicos de forma a obter três tipos de microestrutura: ferrita poligonal/perlita (menor dureza), ferrita acicular e martensita (maior dureza), e realizados ensaios após diferentes períodos de imersão: 0, 5, 1 e 24 d. A seguinte ordem de resistência à corrosão foi determinada: ferrita acicular > ferrita poligonal/perlita > martensita. De acordo com os autores a microestrutura com ferrita acicular apresenta uma distribuição uniforme de fases na matriz do aço. Assim, a camada de produtos de corrosão se mostra mais compacta e uniforme, sendo, conseqüentemente, mais protetora. Arcos capacitivos deformados nos diagramas de

Nyquist permitiram identificar a presença de duas constantes de tempo para o sistema (GUO, LI, *et al.*, 2015).

Os processos de corrosão superficial dependem das condições de serviço do tubo. Os principais tipos de corrosão que ocorrem nos procedimentos de transporte de petróleo e gás são os seguintes:

- Corrosão doce (*sweet corrosion*) - causada pela presença de dióxido de carbono dissolvido, e que, geralmente, se manifesta como uma forma de ataque localizado dependente das condições de fluxo, das pressões de operação, temperatura, composição e presença de sólidos;
- Corrosão *sour* - causada por sulfeto de hidrogênio dissolvido nos fluidos, o que pode criar alta suscetibilidade ao desenvolvimento de falhas pelo trincamento dos tubos, além de corrosão localizada;
- Corrosão de linhas com injeção de água - fenômeno que pode resultar da presença de oxigênio na água ou da atividade microbológica de bactérias sulfato-redutoras, encontrando-se em alguns casos dióxido de carbono e/ou sulfeto de hidrogênio no lugar do oxigênio;
- Corrosão microbológica - que resulta da atividade e crescimento de bactérias sulfato redutoras no meio, podendo desenvolver diferentes tipos de ataque localizado (PALMER e KING, 2008).

3.6.2 CORROSÃO EM MEIOS *SOUR*

O sulfeto de hidrogênio, H_2S , é um gás altamente tóxico e corrosivo, que tem influência na corrosão do ferro até quando presente em concentrações da ordem de partes por milhão. Este gás é solúvel em hidrocarbonetos e água, dependendo especificamente das condições de pressão, temperatura, salinidade e pH (PALMER e KING, 2008).

Normalmente, na ausência de oxigênio, a espécie com maior afinidade para se reduzir é o hidrogênio, e a maioria dos átomos gerados pelos diferentes processos se combina na superfície do metal para formar gás. No entanto, uma porcentagem destes átomos pode difundir através da estrutura cristalina do metal, acumulando em imperfeições microestruturais, podendo produzir os fenômenos de fragilização e trincamento pelo hidrogênio, HIC (SCHWEITZER, 2006).

Como já destacado anteriormente, na presença de H_2S a reação de formação de gás hidrogênio na superfície é fortemente inibida e desacelerada, gerando condições que favorecem a ocorrência do HIC (KAWASHIMA, HASHIMOTO e SHIMODAIRA, 1976). O mecanismo de corrosão mais aceito para o aço em condições anaeróbicas e na presença do H_2S é dado pelas reações representadas nas eq. (3), (4), (5) e (20), e que terá como resultante a reação da eq. (22) (KIM, KOH, *et al.*, 2008).

A estabilidade das camadas de sulfeto de ferro formadas durante a corrosão do Fe é afetada por condições como grau de salinidade da solução, temperatura, pH e características metalográficas (PALMER e KING, 2008). Na Figura 10, apresenta-se o diagrama de potencial vs pH do ferro em solução salina para uma concentração de 10 ppm (partes por milhão) de sulfeto ($T = 25^\circ\text{C}$), mostrando-se algumas das regiões onde é formado o sulfeto de ferro. O diagrama evidencia que a formação de sulfetos de ferro pode ocorrer em toda a gama de pH. Porém, na faixa de pH ácido, de interesse para o presente trabalho, a precipitação ocorre a partir da combinação com íons Fe^{2+} , o que indica que um produto de solubilidade deve ser atingido.

Figura 10 - Diagrama de potencial/pH para o ferro em meio salino ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) para uma concentração de 10 ppm de sulfeto em solução (H_2S , HS^- e S^{2-})

Fonte: Modificado de (MACDONALD e SYRETT, 1978)

Em um sistema H_2O - H_2S -Fe podem-se desenvolver diferentes tipos de sulfetos de ferro tais como: macknavita (*Mackinawite*) ($\text{FeS}_{(1-x)}$), FeS cúbico, troilita (*Troilite*) (FeS), pirrotita (*Pyrrhotite*) ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), smitita (*Smythite*) (Fe_3S_4), greigita (*Greigite*) (Fe_3S_4), pirita (*Pyrite*) (FeS_2) e marcassita (*Marcasite*) (FeS_2) (RICKARD e LUTHER, 2007). Resultados encontrados no trabalho de BAI, ZHENG, *et al.*, (2014), usando técnicas como MEV e DRX (difração de raios X) caracterizaram produtos de corrosão de um aço X52 em meio H_2O - H_2S em diversos tipos de pressão, temperatura, tempo e condições de reação. Identificou-se a troilita, pirita e macknavita como os produtos mais relevantes em meio em fase vapor (0,1 MPa, T : $90\text{ }^{\circ}\text{C}$), macknavita, FeS cúbico e troilita como as fases predominantes na condição de 1 MPa e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e macknavita em meio com 5% de NaCl (T : 25, 50, 75 e $99\text{ }^{\circ}\text{C}$) (BAI, ZHENG, *et al.*, 2014).

A formação de camadas de sulfeto de ferro como consequência da reação de corrosão do aço na presença de sulfeto de hidrogênio oferece um aparente grau de proteção contra a corrosão superficial. Contudo, estas camadas podem quebrar como consequência das mudanças na sua densidade, com a transformação do sulfeto de

ferro para um estado superior e devido ao caráter metaestável deste produto, o qual é inicialmente constituído como macknavita (*Mackinawite*), podendo evoluir para greigita (*Greigite*), smitita (*Smythite*) e/ou pirita (*Pyrite*). Quando isto ocorre, o sulfeto de ferro forma um par galvânico com o ferro, o que pode levar a desenvolver um alto grau de ataque localizado nas tubulações em ambientes com presença de H_2S , sendo o processo agravado pela relação desfavorável entre as áreas anódica e catódica, sendo a primeira (aço exposto na falha) muito menor que a segunda (ampla área catódica coberta por sulfetos) (PALMER e KING, 2008). Se a densidade ou os componentes de uma camada de produtos de corrosão mudam com o aumento da espessura, conseqüentemente a resistência à corrosão pode diminuir (BAI, ZHENG e CHEN, 2015). De acordo com o documentado na literatura, na presença de camadas de sulfeto de ferro, a velocidade de combinação do hidrogênio atômico para formar gás hidrogênio é diminuída, e uma quantidade até 10 vezes maior de hidrogênio atômico difunde através do material (PALMER e KING, 2008), o que pode favorecer a ocorrência de fenômenos de fragilização.

Experiências feitas em um meio H_2O-H_2S-Fe usando uma liga X52 mostraram que é formada uma camada de sulfeto de ferro após o início dos ensaios, cobrindo uniformemente toda a superfície. A camada cresce, quebra e transforma-se em outras fases com o aumento do tempo de reação. FeS amorfo é inicialmente formado, que evoluiu para a fase cristalina macknavita (*Mackinawite*) ($FeS_{(1-x)}$) mais estável, e finalmente houve transformação em FeS cúbico. Depois de 96h de ensaio, observou-se quebra da camada, a qual desenvolve porosidades e uma fraca adesão, podendo estes fenômenos serem atribuídos a estresse interno no interior do filme de corrosão, gerado pela formação de novos produtos na interface com a solução. O aumento da espessura da camada dificulta o transporte de íons Fe^{2+} desde o seio do material até a solução, tendo como resultado que com o aumento do tempo de reação o teor de enxofre nos produtos de corrosão aumenta desde a superfície até o interior (BAI, ZHAO, *et al.*, 2015).

No estudo da corrosão do ferro em solução de sulfato de sódio em presença e em ausência de H_2S , com a adição de sulfeto de sódio e variando o pH entre 1 e 5 com H_2SO_4 , nos diagramas de Nyquist, encontrou-se dois arcos capacitivos adicionais ao arco capacitivo de alta frequência correspondente à dupla camada elétrica em meio

com presença de H_2S e dois arcos indutivos em meio livre de H_2S , mostrando que o mecanismo de dissolução do material muda com a introdução do H_2S no meio. Além do mais, foi verificado que o H_2S se adsorve quimicamente na superfície do ferro, catalisando a reação anódica de dissolução. As densidades de corrente de corrosão das curvas de polarização aumentaram proporcionalmente com a diminuição do pH e o aumento da concentração do H_2S . A densidade de corrente de corrosão se torna independente do pH e da concentração de H_2S , quando a concentração de H_2S é suficientemente alta para adsorver-se uniformemente por toda a superfície (CHENG, MA, *et al.*, 1998).

A caracterização da resposta à corrosão de um aço X52 por meio de EIS mostrou que, em períodos de imersão a partir dos 10 minutos até 1h, os diagramas de Nyquist exibem um arco capacitivo na região de altas frequências e um comportamento típico de Warburg na região de baixas frequências, indicando controle por difusão, produto do consumo do H_2S pela reação química que acontece com a superfície do ferro e da baixa difusividade do gás através da solução. Conforme o tempo de imersão aumenta a resistência à corrosão aumenta proporcionalmente e os diagramas de Nyquist se manifestam com um único arco capacitivo incompleto, que indica o domínio de apenas uma constante de tempo (BAI, ZHENG e CHEN, 2015).

Estudos feitos com uma liga API X65 na presença de CO_2 e com pequenas adições de H_2S , em concentrações de até 340 ppm, mostraram a formação de um arco capacitivo deformado nos diagramas de Nyquist, o qual aumentou de diâmetro conforme se aumentava a concentração de H_2S , indicando um aumento na impedância. A resposta observada foi atribuída à formação de uma camada de macknavita (*Mackinawite*), formada quase imediatamente após a imersão, e que não age como uma barreira à difusão, porém retarda a cinética de corrosão pelo “efeito cobertura” que exerce sobre o material nas condições estudadas, aumentando a resistência à corrosão com o tempo de ensaio, que foi de 72h (LEE e NESIC, 2005).

Estudos do comportamento de corrosão de um aço API X100 em salmoura com diferentes concentrações de H_2S mostraram que a cinética de corrosão diminui à medida que a concentração de H_2S aumenta, em uma faixa de 0 a 21 ppm. Os diagramas de Nyquist mostraram a formação de um único semicírculo capacitivo, o qual aumenta de diâmetro, mostrando o seu máximo valor de impedância numa

concentração de 21 ppm, atribuído à formação de uma camada macknavita (*Mackinawite*) que se torna mais espessa e mais protetora nessa condição (OKONKWO, SHAKOOR, *et al.*, 2017).

A presença de H₂S em água do mar contendo CO₂ pode reduzir a velocidade de corrosão, em comparação com sistemas na ausência de H₂S, em condições de temperaturas inferiores a 80 °C, devido à formação de uma camada de sulfeto de ferro metaestável. Entretanto, em altas temperaturas, a ação do H₂S com os cloretos promoverá uma elevada velocidade de corrosão, pois, nestas condições, a camada protetora não será formada (BAI e BAI, 2005).

Trabalhos de pesquisa relacionados a ligas usadas para o transporte de petróleo e gás têm sido efetuados no laboratório de processos eletroquímicos (LPE) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Nos parágrafos a seguir resumem-se os principais resultados encontrados.

MIGLIACCIO, (2009) pesquisou o grau de agressividade de diferentes meios com e sem H₂S para a corrosão de uma liga API X80 em solução de 0,5% de ácido acético, encontrando que a presença de oxigênio dissolvido em meio aquoso exerce um efeito deletério sobre a resistência à corrosão. Não foram observadas diferenças significativas nos resultados encontrados nos meios desaerados e saturado com H₂S, porém a solução desaerada se manifestou como a condição menos agressiva. Exames morfológicos indicaram um forte ataque localizado na interface das inclusões no meio saturado com H₂S, o qual pode levar ao desenvolvimento de HIC.

Por sua parte, STROBL (2010) investigou a influência das inclusões na corrosão localizada de um aço API X65 *sour* e outro não *sour* usando a solução A da norma NACE TM 0284-03. Foi identificado alto grau de ataque corrosivo preferencialmente na interface entre as inclusões e a microestrutura. Os resultados também mostraram o aço não *sour* como menos resistente, o que foi atribuído ao menor teor de elementos microligantes.

No mestrado de HINCAPIE (2012) foram usados um aço API X65 *sour* junto com a sua região de solda, um aço API X65 não *sour* e uma chapa X65, para estudos de corrosão empregando as soluções A e B da norma NACE TM0284-2003. Verificou-se maior grau de agressividade da solução A em relação à B, em razão da diferença de

pH, além de maior resistência à corrosão para o aço API X65 *sour* e menor no API X65 não *sour*. Os resultados foram correlacionados com a microestrutura, sendo que o aço API X65 *sour* apresentou microestrutura constituída por ferrita e microconstituente M/A (martensita/austenita), em contrapartida o aço API X65 não *sour* mostrou ferrita e perlita bandada, sendo que o bandamento afeta negativamente à resistência à corrosão, por fornecer regiões preferenciais para a ocorrência da corrosão e aprisionamento do H.

NAGLE (2013) trabalhou com um aço API X80 em solução de 0,5% de ácido acético com e sem H₂S, nas regiões do metal base e do cordão de solda, encontrando similaridades entre as condições aerada e desaerada saturada com H₂S até 8h de ensaio. Porém, posteriormente se observa maior agressividade para a condição aerada. Além disso, a região do cordão de solda corroeu em menor proporção que o metal base em razão das diferenças das composições químicas.

A pesquisa de AKIO (2013) foi direcionada ao estudo da influência da microestrutura na resistência à corrosão de um aço API X65 em meio aquoso contendo sulfeto e cloreto. Foi utilizado o material como recebido e com tratamentos térmicos de austenitização, austenitização e revenimento, e esferoidização. Foi observada corrosão do tipo generalizada e localizada nas interfaces matriz/inclusão, e identificada maior resistência à corrosão no material esferoidizado e menor na amostra revenida, devido ao fato, segundo o autor, que quanto menor a área das interfases na microestrutura maior será a resistência à corrosão. Em contrapartida a estes resultados, MARTINS, (2014) não encontrou diferenças na resistência à corrosão de um aço API X80 quando aplicados tratamentos térmicos e utilizando solução de ácido acético 5% com e sem H₂S como eletrólito.

QUISPE, HINCAPIÉ, *et al.* (2016) estudaram o efeito de diferentes teores de Mn e Nb nas propriedades de resistência à corrosão das ligas API X65 (0,39 Mn e 0,085 Nb) e API X80 (1,79 Mn e 0,04 Nb) de microestrutura ferrita e microconstituente M/A e com inclusões de formato arredondado de Al e Ca, em solução A da norma NACE TM0284-11, desaerada e saturada com H₂S. Encontrou-se que o aço API X80 é mais suscetível à corrosão e o meio saturado com H₂S mostrou um maior grau de agressividade.

Finalmente, no doutorado de HINCAPIE (2016) foram empregadas duas ligas API X65 com tratamentos térmicos de normalização (ferrita/perlita), têmpera (martensita) e os materiais como recebidos (ferrita/perlita – ferrita/ferrita acicular) em solução A da norma NACETM0284-2011 com e sem H₂S. A menor resistência à corrosão foi observada no material com microestrutura martensítica, devido à maior quantidade de interfaces em relação às outras microestruturas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item faz-se a descrição dos materiais usados para o desenvolvimento desta pesquisa e dos procedimentos aplicados para a obtenção dos resultados.

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas três amostras: dois tubos de aço API 5L X65 e uma chapa de aço grau X65, os quais serão denominados neste trabalho aços: A, B e C, conforme denominação apresentada na Tabela 9. As três amostras atendem às especificações da norma API 5L (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API, 2007) e se caracterizam por apresentarem teores de manganês e de nióbio relativamente baixo e alto, respectivamente, quando comparadas aos materiais comerciais.

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentadas, respectivamente, as composições químicas e as propriedades mecânicas dos aços, previamente obtidas nos trabalhos de González, Hincapié, *et al.* (2014), Gonzalez, Alonso-falleiros, *et al.* (2014) e Gonzalez, Hincapié, *et al.*, (2015). Cabe destacar que para um aço X65 comercial, o teor de manganês está em uma faixa aproximada entre 1,0 e 1,5% e o teor do nióbio está entre 0,00 e 0,05%, segundo os valores extraídos de alguns trabalhos científicos como Fragiél, Schouwenaarf, *et al.* (2005) e Gonzalez, Hincapié, *et al.* (2015). Deve-se ter em mente que os critérios dependem das necessidades do comprador e são limitados a um máximo teor, determinado pela norma do American Petroleum Institute - API (2007). As imagens dos materiais como recebidos estão apresentadas na Figura 11 e a Tabela 13 apresenta suas espessuras.

Tabela 11 - Composições químicas dos aços estudados
 Fonte: (GONZALEZ, ALONSO-FALLEIROS, *et al.*, 2014) (GONZÁLEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, 2014)
 (GONZALEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, 2015)

Elemento	Porcentagem em massa (%)		
	Aço A (tubo)	Aço B (tubo)	Aço C (chapa)
Carbono	0,041 ± 0,002	0,037 ± 0,002	0,046 ± 0,002
Silício	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Manganês	0,27 ± 0,02	0,27 ± 0,01	0,27 ± 0,01
Fósforo	0,009 ± 0,002	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,001
Enxofre	<0,002	<0,002	<0,002

Elemento	Porcentagem em massa (%)		
	Aço A (tubo)	Aço B (tubo)	Aço C (chapa)
Cromo	0,47 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,47 ± 0,01
Níquel	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Molibdênio	0,007 ± 0,001	<0,005	<0,005
Cobre	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Titânio	0,014 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,014 ± 0,001
Nióbio	0,088 ± 0,001	0,090 ± 0,001	0,083 ± 0,002
Alumínio	0,034 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,031 ± 0,001
Cálcio	0,0026 ± 0,0002	<0,0010	0,0006 ± 0,0002

Tabela 12 - Propriedades mecânicas dos aços estudados

Fonte: (GONZALEZ, ALONSO-FALLEIROS, *et al.*, 2014) (GONZÁLEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, 2014)
(GONZALEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, 2015)

Propriedade	Aço A (tubo)	Aço B (tubo)	Aço C (chapa)
Limite de escoamento (MPa)	519 ± 19	534 ± 1	551 ± 3
Limite de resistência a tração (MPa)	566 ± 3	611 ± 1	598 ± 14
Alongamento (%)	36	37	31
Dureza (Vickers HV 0,3)	201 ± 7	203 ± 7	188 ± 6
Energia ao impacto (J)	237 ± 14	204 ± 10	338 ± 30

Figura 11 - Materiais como recebidos

Fonte: Próprio autor

Tabela 13 - Espessuras das amostras recebidas

Fonte: Próprio autor

Espessura (mm)		
Tubo A	Tubo B	Chapa C
9,5	11,5	9,5

Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se como eletrólito a solução B da norma NACE TM 0284 (NACE INTERNATIONAL, 2011), que é indicada pelas diretrizes contidas na norma (ASTM INTERNATIONAL D1141 – 98, 2013) para a preparação de água de mar sintética. Esta solução também foi utilizada para carregamento de hidrogênio nos ensaios de permeabilidade de hidrogênio. Para estas experiências empregou-se as

soluções *stocks* 1 e 2 (composições dadas na ASTM International D1141 – 98 (2013)), tendo em consideração que a solução *stock* 3 somente é usada quando se deseja avaliar o efeito da concentração de metais pesados. A composição química do eletrólito é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição química do eletrólito para os ensaios eletroquímicos e de permeabilidade de hidrogênio

Fonte: (ASTM INTERNATIONAL D1141 – 98, 2013)

Reagente	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003

4.2 MÉTODOS

A realização dos ensaios de caracterização microestrutural, eletroquímicos e de permeação de hidrogênio levaram em consideração as diretrizes das normas que descrevem cada um dos procedimentos, as quais estão apresentadas em conjunto com as respectivas descrições.

4.2.1 ENSAIOS METALOGRAFICOS

Devido à grande influência que a microestrutura tem nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais, o que determina os seus diferentes usos e aplicações na indústria, é de suma importância o estudo da microestrutura destes tanto no estado como recebido como após os ensaios de corrosão, a fim de correlacionar com os resultados dos ensaios eletroquímicos. Para estas análises foram aplicadas as técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV),

espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) e difração de raios X (DRX).

Para a caracterização microestrutural foi empregado um microscópio óptico *Olympus BX60M* e um microscópio eletrônico de varredura *Inspect F50* com EDS incorporado, fazendo-se preparação dos corpos de prova conforme as recomendações da norma ASTM International E3-11 (2011). Deste modo, estes foram cortados a partir das seções longitudinal e transversal à laminação, usando uma serra *Struers*, e tendo como precaução a aplicação de uma baixa velocidade de corte, com o propósito de evitar o excessivo aquecimento e minimizar as alterações na microestrutura do material. As amostras foram cortadas com 1,0 cm² de área aproximadamente.

Após o corte, as peças foram lixadas em todas as faces até #1200 e embutidas com baquelite em uma máquina embutidora *Teclago EM30D*. Na Figura 12, são apresentados os corpos de prova obtidos.

Figura 12 - Amostras preparadas para ensaios metalográficos

Fonte: Próprio autor

Para a caracterização das inclusões, foram escolhidos corpos de prova cortados a partir da seção longitudinal à laminação, já para a caracterização da microestrutura estes foram obtidos a partir da seção transversal à laminação que corresponde à mesma seção utilizada nos ensaios de corrosão. Os corpos de prova foram lixados até #1200, polidos com pasta de diamante até 1 µm, enxaguados com álcool, secos em jato de ar quente e finalmente atacados com reagente Nital 2% (ácido nítrico 2% v/v em etanol – tempo de ataque médio 1 min) para ressaltar as diferentes fases e os contornos de grão.

A quantificação e determinação do tamanho de grão foram realizadas utilizando o indicado na norma (ASTM INTERNATIONAL E112-13, 2014), e aplicando-se as técnicas de MO e MEV. Antes de descrever o procedimento empregado, é importante destacar que, apesar de utilizar o estabelecido pela norma, esta determinação não é completamente exata, pois os grãos estão distribuídos aleatoriamente em diferentes tamanhos e formas, de acordo com as condições de processamento do material. Portanto, os resultados obtidos são uma estimativa média dos tamanhos de grão.

O método aplicado foi o dos interceptos circulares, o qual elimina o erro apresentado quando os grãos não têm crescimento equiaxial, já que o círculo quantifica todas as orientações. Com ajuda do *software* ImageJ, foram desenhados círculos de perímetros conhecidos e quantificados todos os interceptos usando as imagens obtidas em MEV, tendo como base a recomendação de se ter, no mínimo, 35 interceptos por imagem. Os cálculos da média dos interceptos ($\bar{X}$), desvio padrão (s), intervalo de confiança 95% (IC 95) e porcentagem relativa de precisão (%RA), foram realizados utilizando, respectivamente, as equações (23), (24), (25) e (26), nas quais “ n ” é o número de contagens e “ t ” é um fator multiplicador determinado por “ n ”. Nas determinações, o valor de %RA tido como aceitável foi menor que 10%. Para a determinação foram usadas micrografias com aumento de 1000x, devido ao pequeno tamanho de grão das amostras.

$$\bar{X} = \sum \frac{X_i}{n} \quad (23)$$

$$s = \left[\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \right]^{0,5} \quad (24)$$

$$95\% \text{ IC} = \frac{t * s}{\sqrt{n}} \quad (25)$$

$$\%RA = \frac{95\% \text{ IC}}{\bar{X}} * 100 \quad (26)$$

Na determinação da morfologia e distribuição das inclusões, foram aplicadas as recomendações da norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (2013) a qual considera certo número de parâmetros para determinar a classificação, tais como tamanho, forma, distribuição, concentração e composição química. Utilizaram-se os corpos de prova obtidos a partir da seção longitudinal à laminação, e que foram lixados até lixa #1200 e polidos até 1 μm .

De acordo com a norma empregada (ASTM INTERNATIONAL E45-13 , 2013), as inclusões podem ser classificadas em quatro categorias baseadas na morfologia: *A-Sulfide Type*, *B-Alumina Type*, *C-Silicate Type* e *D-Globular Oxide/Sulfide Type*, além de duas subcategorias baseadas na forma: *Heavy* e *Thin*. As quatro categorias são subdivididas em níveis de severidade baseados na quantidade de inclusões encontradas em uma área de 0,50 mm². As classificações *Heavy* ou *Thin* foram efetuadas por meio da medição do tamanho das inclusões com ajuda do *software* ImageJ, tendo a definição prévia da categoria e da morfologia. Assim, por exemplo, inclusões tipo D com tamanhos entre 2 e 8 µm são classificadas como *Thin* e as maiores que 8 µm são classificadas como *Heavy*.

Utilizando as técnicas de MO, MEV e EDS foram identificados e quantificados os diferentes parâmetros indicados pela norma ASTM International E45-13 (2013) a partir de regiões escolhidas de forma aleatória.

Na caracterização da morfologia da corrosão os corpos de prova como mostrados na Figura 11 foram imersos durante 1h na solução B NACE TM0284-2011 aerada e desaerada. Em seguida, foram retirados da célula eletroquímica, enxaguados com álcool e secos em jato de ar quente, para, posteriormente, serem caracterizados por MO, MEV e EDS. Na solução saturada com H₂S foram usados tempos de imersão de 1h e 24h, aplicando-se as mesmas condições anteriormente mencionadas para as técnicas de MO, MEV e EDS.

Na caracterização dos produtos de corrosão do meio saturado com H₂S após 2h e 24h de imersão, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), a fim de identificar os produtos de corrosão formados no período. Os corpos de prova foram cortados com disco de fio de diamante num equipamento de corte *Secotom Struers*, em dimensões de 2,0x2,0x0,1 cm aproximadamente, lixados até grana #1200, lavados com álcool e secados em ar quente. Posteriormente foram imersos em eletrólito previamente desaerado, aplicando-se mais 30 min de desaeração e posterior injeção de 1h de H₂S. Finalmente as peças foram retiradas nos seus tempos correspondentes, enxaguadas levemente com álcool e secadas em jato de ar quente. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em um equipamento Philips X'Pert PRO PW 3040/00. Foi usada geometria

convencional, com ângulo inicial e final de, respectivamente, 5° e 100° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição 100 s por passo. Foi aplicada uma tensão na faixa entre 40 e 45 kv/mA. A análise dos resultados foi feita por meio do software Match 3. Uma amostra para DRX é ilustrada na Figura 13.

Figura 13 - Amostra para os ensaios de DRX

Fonte: Próprio autor

Para a determinação da influência dos defeitos microestruturais nos resultados de resistência à corrosão (especialmente relacionado à presença de perlita e inclusões), foram usados corpos de prova cortados na seção transversal à laminação, lixados e polidos (Figura 12). Inicialmente foi realizada uma marcação com microdurômetro seguida de ataque com Nital (2%). Este procedimento permite identificar as regiões de interesse, que poderão ser observadas novamente após os ensaios de corrosão. Uma vez realizada a análise por MEV da amostra atacada com Nital em torno da região demarcada, as amostras foram novamente lixadas e polidas, removendo a região da superfície atacada pelo Nital, porém sem remover a indentação devida à marcação com o microdurômetro. Subsequentemente as amostras foram submetidas à imersão em solução NACE B TM0284, (2011) previamente desaerada por 1h e com pH ajustado para 5 com 0,1 M HCl, a qual foi considerada como própria para efetuar um leve ataque corrosivo nas amostras. Aplicou-se mais uma hora de desaeração após os corpos de prova serem colocados na célula. Finalmente, ao termino de 2h de imersão, os espécimes foram retirados, enxaguados com álcool e secos em jato de ar quente, para serem levados a análise no MEV. Na Figura 14 é mostrada uma micrografia óptica onde é visto como foram feitas as demarcações por microdurômetro.

Figura 14 - Microscopia óptica de uma amostra lixada, polida e submetida a ataque corrosivo por 2h em solução NACE B TM 0284,2011 com pH 5, demarcada com microdurômetro

Fonte: Próprio autor

4.2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO

Os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos foram confeccionados levando-se em consideração as recomendações estipuladas na norma ASTM INTERNATIONAL G1 – 03 (2011). Assim, as peças foram cortadas a partir da seção transversal à laminação.

Inicialmente, os corpos de prova foram lixados em todas as faces até grana #1200 e embutidos em baquelite. Após o embutimento estes foram providos de contato elétrico, e a face exposta ao eletrólito lixada até grana #600, lavada com água deionizada e álcool, em banho de ultrassom, e seca com jato de ar quente. A Figura 15 mostra o corpo de prova preparado para os ensaios.

Figura 15 - Amostra pronta com contato elétrico para os ensaios eletroquímicos

Fonte: Próprio autor

Os ensaios foram realizados utilizando uma célula do tipo balão de 1L de volume, dotada de sistema de injeção de gases, à qual foi adicionado um volume de solução de 700 ml aproximadamente. Empregou-se como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS – saturado com KCl) e como contraeletrodo um fio de platina em espiral. Na Figura 16 apresenta-se uma imagem da célula pronta para a realização dos ensaios. Foram realizados ensaios com a solução B (Tabela 14) nas condições aerada, desaerada com pH original de 8,2 e pH de 5,0, e desaerada e saturada com H_2S (pH 5,0).

Figura 16 - Célula eletroquímica com sistema de injeção de gases

Fonte: Próprio autor

A desaeração do eletrólito foi realizada por meio de borbulhamento de nitrogênio durante 1h, aplicando-se um fluxo de 1010 ml/min em um sistema externo de desaeração mostrado na Figura 17. Após transferência desta solução para a célula eletroquímica e posicionamento do corpo de prova foi realizado mais 30 min de desaeração, sendo este considerado como o “tempo zero” para os ensaios em meio desaerado. O fluxo de nitrogênio foi controlado por um controlador de vazão de gases da marca AALBORG N082-03 (Figura 17).

Para os ensaios no meio saturado com H_2S , realizou-se inicialmente a desaeração com nitrogênio, como descrito anteriormente, e depois foi realizado borbulhamento de H_2S durante 1h, utilizando o mesmo controlador de vazão descrito no parágrafo anterior. O fluxo de H_2S utilizado no procedimento de saturação foi de 523 ml/min. Para estes ensaios, durante a realização dos procedimentos de desaeração, as amostras já se encontravam posicionadas no interior do eletrólito. De modo semelhante ao meio desaerado, o “tempo zero” para estes ensaios foi considerado como sendo após o término do procedimento de saturação com H_2S .

Figura 17 - Sistema de controle do fluxo de gases utilizado nos procedimentos de desaeração e injeção de H_2S

Fonte: Próprio autor

As técnicas eletroquímicas aplicadas para a caracterização da resistência à corrosão foram: acompanhamento do potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) e curvas de polarização potenciodinâmica. Em todos os ensaios, o tempo de acompanhamento do OCP foi de 1h, que se mostrou suficiente para atingir um valor estável.

Os ensaios de impedância foram realizados no OCP, tendo sido iniciados sequencialmente à sua estabilização. Utilizou-se uma amplitude de perturbação 10 mV (rms - *root mean square*) aplicada na faixa de frequência entre 10^5 Hz e 10^{-2} Hz, com taxa de aquisição de 10 pontos/década.

Foram feitos ensaios de OCP e EIS para a condição saturada com H₂S durante um período de 24h para os três materiais, aplicando-se as mesmas condições anteriormente mencionadas para o início do ensaio (desaeração por 1h e 30 min e saturação com H₂S por 1h) e com os mesmos parâmetros estabelecidos para estas técnicas, fazendo-se medições a cada hora até o término do ensaio.

As curvas de polarização foram obtidas com velocidade de varredura de 1 mV/s, com varredura no sentido anódico na faixa de potencial entre -200 mV vs OCP e +250 mV vs OCP. Estes ensaios foram realizados após o término dos experimentos de EIS, tendo sido iniciados após 15 minutos adicionais de estabilização do OCP.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato *Metrohm Autolab Type III*, usando o *software Nova 1.11*. Para o desenvolvimento das diferentes técnicas eletroquímicas aplicadas, assim como para a avaliação dos resultados e realização de cálculos, foram levadas em consideração algumas das recomendações das normas ASTM International G3 – 14 (2013) e ASTM International, G106 – 89, (2004).

4.2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ENSAIO DE PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO

Os corpos de prova para os ensaios de permeabilidade de hidrogênio foram confeccionados em forma de placas de aproximadamente 2 cm² de área (área exposta no teste de permeabilidade de hidrogênio de 0,79 cm²) e 1 mm de espessura. Foi

usado para o corte um equipamento Secotom/*Struers* e disco de fio de diamante. A norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011) recomenda uma relação de raio/espessura de 10:1 ou maior. Os corpos de prova foram confeccionados a partir da seção longitudinal à laminação devido à pequena espessura dos materiais na seção transversal, o que impedia obter a área necessária para o desenvolvimento do ensaio.

Posterior ao corte, as amostras foram lixadas em ambas as faces: com lixa até grana #600 no lado do carregamento de hidrogênio e com lixa até grana #1200 na face a ser exposta à solução de oxidação do H (lado da medição da corrente resultante de permeação de H). Em seguida, foram imersas em banho ultrassônico durante 10 min e, finalmente, secas em jato de ar quente.

Segundo a norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011) do lado da medição do fluxo de hidrogênio (célula de oxidação) deve ser feita uma eletrodeposição com um material que se comporte de maneira inerte no meio escolhido, a fim de assegurar que a única reação que aconteça deste lado da célula seja a reação de oxidação do hidrogênio (eq. 11) que fornecerá a corrente resultante de permeação. Como já estabelecido em trabalhos previamente desenvolvidos no laboratório de processos eletroquímicos (LPE) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, foi realizado um eletrodepósito de níquel, segundo as especificações do trabalho de DOYAMA, (2013).

A eletrodeposição foi realizada em modo galvanostático, aplicando uma corrente de 1mA/cm^2 durante 10 min, usando um potenciostato *Metrohm Autolab Type III*, com o *software Nova 1.11*, também empregado nos testes de permeação de hidrogênio. Foi empregada como contraeletrodo uma barra de níquel puro, calomelano (ECS-saturado com KCl) como eletrodo de referência e uma célula tipo balão de 1L. O banho de eletrodeposição é constituído de 15% w/w de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,5% w/w de NH_4Cl e 1,5% w/w de H_3BO_3 em água destilada (HINCAPIE, 2016). Na Figura 18 apresenta-se uma imagem da montagem utilizada para a eletrodeposição. Durante o procedimento, as bordas do corpo de prova e o lado da placa a ser exposto no compartimento de carregamento de hidrogênio foram protegidos com um filme plástico aderente, a fim de evitar qualquer tipo de contato com a solução de eletrodeposição e a ocorrência de alguma reação indesejável com o meio. Ao término do procedimento,

o filme protetor era removido e as amostras eram lavadas em banho ultrassônico com álcool e secas em jato de ar quente. A Figura 19 apresenta a imagem da amostra antes e depois da eletrodeposição. Após a eletrodeposição a face niquelada exibiu uma coloração/aspecto amarelado.

Figura 18 - Célula eletroquímica para eletrodeposição de níquel na face da amostra a ser exposta ao compartimento de oxidação da célula modificada de Devanathan e Stachursky, (1962)

Fonte: Próprio autor

Figura 19 - Corpo de prova para o ensaio de permeação de hidrogênio antes (A) e depois (B) da eletrodeposição. Face a ser exposta ao compartimento de oxidação de Hidrogênio na célula de Devanathan e Stachursky, (1962)

Fonte: Próprio autor

Para os ensaios de permeação foi empregada uma célula dupla modificada de DEVANATHAN e STACHURSKY (1962). Foi utilizada a solução B da norma NACE TM 0284 (2011) saturada com H_2S como solução de carregamento de hidrogênio, e uma solução de NaOH 0,2 M no compartimento para detecção da corrente de permeação de hidrogênio (célula de oxidação). O compartimento de detecção da

corrente de permeação foi provido de um contraeletrodo de platina e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl - saturado com KCl) que foram conectados ao potenciostato previamente descrito. Como definido no trabalho de DOYAMA (2013) no compartimento de carregamento de hidrogênio o corpo de prova lixado ficou exposto à solução B (NACE TM 0284, 2011) saturada com H₂S no OCP.

Para a realização dos ensaios as soluções de carregamento e de oxidação foram previamente desaeradas por um período de 1h no mesmo sistema de controle de fluxo de gases indicado na Figura 17, e usando os mesmos fluxos de nitrogênio. Em seguida, a amostra foi posicionada entre os dois compartimentos (área exposta de 1cm²), seguido da vedação da célula entre os compartimentos e introdução das mangueiras para injeção de gases. Em seguida era injetado nitrogênio durante 15 minutos em cada um dos compartimentos, ainda sem as soluções, a fim de deixá-los livres de qualquer contaminação de oxigênio. Ao término deste procedimento a solução de NaOH 0,2M, previamente desaerada, era imediatamente introduzida no compartimento de oxidação (célula de detecção de hidrogênio), aplicando-se então uma desaeração suplementar de 30 min. A face da amostra exposta a este compartimento (revestida com camada eletrodepositada de Ni) foi então polarizada anodicamente a +0,200 V (vs Ag/Ag/Cl, saturado com KCl) em modo potenciostático durante 15 min, tempo necessário para atingir uma densidade de corrente anódica de aproximadamente 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este procedimento tem a finalidade de remover o hidrogênio acumulado na microestrutura do material e que tenha sido proveniente dos processos de preparação das amostras, como é estipulado na norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011).

Com o potenciostato conectado ao compartimento de oxidação desligado, o próximo passo consistia do preenchimento do compartimento de geração de hidrogênio com a solução B da NACE TM 0284-2011, previamente desaerada. A solução era então saturada com H₂S utilizando os mesmos tempos e fluxos empregados nos ensaios de corrosão. Terminada esta etapa, a face da amostra voltada para o compartimento de oxidação era novamente polarizada anodicamente em modo potenciostático a +0,200 V (vs. Ag/AgCl, saturado com KCl) sendo registrada a corrente. O ensaio era finalizado quando a corrente de permeação atingia o estado estacionário.

O esquema geral da dupla célula modificada de DEVANATHAN e STACHURSKY, (1962) com as conexões para desaeração e saturação com H_2S é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Célula eletroquímica dupla de DEVANATHAN e STACHURSKY (1962) modificada, com dutos para inserção e saída de gases

Fonte: Próprio autor

5. RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização microestrutural, ensaios eletroquímicos para caracterização das propriedades de resistência à corrosão e morfologia da corrosão, e dos ensaios de permeação de hidrogênio, dos tubos API X65-(A) e API X65-(B) e da chapa X65-(C), denominados subsequentemente como aços A, B e C, respectivamente.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização das amostras por MO mostrou uma baixa quantidade de inclusões uniformemente distribuídas para os três materiais em estudo. Imagens foram obtidas a partir de regiões aleatórias, que, no entanto, não apresentaram diferenças significativas entre si. A Figura 21 apresenta imagens típicas obtidas com este procedimento.

Figura 21 - Microscopia óptica de amostras polidas dos aços A (A), B (B) e C (C). Inclusões destacadas com círculo vermelho

Fonte: Próprio autor

Os exames por MEV e as análises por EDS permitiram identificar com maiores detalhes as formas das inclusões, seus tamanhos, bem como suas composições químicas. A Figura 22 (A) apresenta uma micrografia da superfície polida do aço A. Para este material, as inclusões têm forma arredondada, com tamanho médio entre 1,5 e 4,6 μm . A distribuição e tamanho das inclusões permite classificar esta liga como *D-globular oxide-sulfides and thin series*, segundo a norma (ASTM INTERNATIONAL E45-13, 2013) (JERNKONTORET, 2016). As análises por EDS (Figura 22 (B) e (C)) mostraram a presença de alumínio, cálcio e enxofre. A presença do Al indica que o aço passou por um tratamento de desoxidação, e, por sua vez, a adição do Ca tem por finalidade o controle (forma e quantidade) das inclusões, principalmente de sulfetos (GINZBURG, 2004) (TOTTEN, SINHA, *et al.*, 2006).

Figura 22 - MEV apresentando detalhe de inclusões da liga A (A) e espectros EDS das inclusões 1 (B) e 2 (C) indicadas em (A)

Fonte: Próprio autor

Os resultados das observações por MEV para o aço B (Figura 23 (A)) mostraram que as inclusões têm formato arredondado, com tamanho médio entre 2,8 e 10,1 µm. As

análises por EDS (Figura 23 (B)) mostraram a presença de alumínio e silício, os quais são usados no tratamento de desoxidação do aço, além do cálcio, que é empregado para a modificação da forma das inclusões principalmente de sulfetos. De acordo com a norma (ASTM INTERNATIONAL E45-13 , 2013) (JERNKONTORET, 2016) as inclusões deste aço podem ser classificadas como *D-globular oxide-sulfides and heavy series*, devido, ao maior tamanho das inclusões.

Figura 23 - MEV apresentando detalhe de inclusão da liga B (A) e espectro por EDS da inclusão (B)

Fonte: Próprio autor

Para a liga C encontraram-se inclusões de forma arredondada, porém, destaca-se o formato irregular de algumas delas, as quais apresentaram tamanhos médios entre 1,7 e 6,3 µm. As análises da composição química por EDS mostraram a presença de alumínio e de cálcio como elementos majoritários tanto nas inclusões arredondadas como nas de formato irregular, os quais são empregados, respectivamente, na etapa

de oxidação e para controle da forma das inclusões. Em relação à norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (2013) e ao especificado por JERNKONTORET (2016) as inclusões deste aço são classificadas como *D-globular oxide-sulfides and thin series*. O cálcio é acrescentado como carboneto de cálcio ou siliceto de cálcio para o tratamento das inclusões no aço, os quais reagem com o enxofre e o oxigênio, retirando-se finalmente os produtos na escória. Uma segunda adição de cálcio é feita com o propósito de dar uma morfologia esférica às inclusões. Quando uma adição insuficiente de cálcio é realizada, as inclusões não conseguirão mudar de forma ou mudarão apenas parcialmente, já quando uma quantidade excessiva de cálcio é adicionada se formarão produtos que afetarão as propriedades mecânicas do aço (PALMER e KING, 2008). Na Figura 24, são apresentadas: micrografias obtidas por MEV e um espectro EDS típico das inclusões para este material.

Figura 24 - MEV apresentando detalhe de inclusões da liga C (A) e (B), e espectros por EDS das inclusões 1 (C), 2 (D) e 3 (E)

Fonte: Próprio autor

Os exames por MO após ataque com reagente Nital 2% mostraram microestrutura refinada para os três aços, com matriz majoritariamente composta por ferrita. A análise das imagens mostrou ausência de linhas de segregação e de bandeamento (perlita bandada) para os três aços. Na Figura 25, são apresentadas imagens para cada um dos aços estudados.

Figura 25 - Microscopia óptica dos aços A (A), B (B) e C (C) polidos e atacados com reagente Nital 2%

Fonte: Próprio autor

Os exames por MEV das amostras atacadas com Nital 2% permitiram identificar outros constituintes da microestrutura. No aço A (Figura 26) foi possível observar a microestrutura majoritária de ferrita (F) e uma pequena fração de perlita (P) (no centro da Figura 26 (B)), assim como o aparecimento do microconstituente M/A (Martensita/Austenita), que se caracteriza pela coloração esbranquiçada nos contornos de grão. A determinação do tamanho de grão, considerando algumas das recomendações da norma (ASTM INTERNATIONAL E112-13, 2014), permitiu encontrar um valor médio de $(6,8 \pm 0,4) \mu\text{m}$.

Figura 26 - MEV do aço A polido e atacado com reagente Nital 2%: (A) aspecto geral, (B) detalhe de uma região de (A). Na Figura (B) os principais microconstituintes estão indicados

Fonte: Próprio autor

Para o aço B (Figura 27) conseguiu-se identificar uma matriz majoritariamente ferrítica (F) com a presença do microconstituente M/A. Para este material, determinou-se um tamanho de grão médio de $(6,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ (ASTM INTERNATIONAL E112-13, 2014). Neste aço não foi identificada perlita na microestrutura.

Figura 27 - MEV do aço B polido e atacado com reagente Nital 2%: (A) aspecto geral, (B) detalhe de uma região de (A). Na Figura (B) os principais microconstituintes estão indicados

Fonte: Próprio autor

Com relação ao aço C (Figura 28), a matriz é constituída majoritariamente por ferrita (F), com pequena fração de perlita (P) e microconstituente M/A (Figura 28 (B)). O tamanho de grão médio determinado foi de $(7,2 \pm 0,5) \mu\text{m}$ (ASTM INTERNATIONAL E112-13, 2014).

Figura 28 - MEV do aço C polido e atacado com reagente Nital 2%: (A) aspecto geral, (B) detalhe de uma região de (A). Na Figura (B) os principais microconstituintes estão indicados

Fonte: Próprio autor

5.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLOGIA DA CORROSÃO

5.2.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO AERADO

Apesar das jazidas de petróleo do tipo *sour* se encontrarem em condições anaeróbicas, com os materiais sendo expostos a atmosfera saturada com H_2S e CO_2 , os ensaios iniciais foram realizados em condição naturalmente aerada. Estes testes tiveram a finalidade de comparar o comportamento dos aços quando expostos em condições *offshore* externas com pouca profundidade (levando-se em consideração

que o eletrólito usado é água do mar sintética), onde a concentração de oxigênio dissolvido é considerável.

5.2.1.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Como especificado no procedimento experimental, estes ensaios foram realizados durante uma hora, tempo necessário para o OCP dos três materiais alcançar uma condição estável. Os resultados estão apresentados na Figura 29. Identificou-se que para os aços B e C, ocorre um decaimento do potencial logo após a imersão, com tendência mais rápida à estabilização para este último material. Já para o material A, praticamente, não houve variação do OCP, que atingiu uma condição estável logo após sua imersão. A média do OCP das três repetições feitas para cada material estabilizou em valores aproximadamente iguais, obtendo-se para o aço A $-0,703 \pm 0,006$ V (ECS), para o aço B $-0,679 \pm 0,005$ V (ECS) e para o aço C, $-0,703 \pm 0,007$ V (ECS), observando-se finalmente que ao término de 1h de imersão os três materiais tem a tendência a atingir o estado estacionário próximo a $-0,70$ V (ECS).

Figura 29 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada

Fonte: Próprio autor

5.2.1.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Os resultados dos ensaios de EIS para o meio aerado (Figura 30) mostraram, nos diagramas de Nyquist, a formação de arcos capacitivos deformados para os três materiais, indicando que a interface se comporta como um eletrodo não ideal e/ou a possibilidade de sobreposição de mais de uma constante de tempo. Alguns autores demonstram que aços carbono em salmoura naturalmente aerada apresentam um arco capacitivo e uma região dominada pela impedância de Warburg, definindo que o processo corrosivo é controlado pela difusão da espécie oxidante, neste caso o oxigênio, onde a camada de produtos de corrosão pode agir como uma reatância capacitiva e impedância (HU, CAO e XIE, 2013). Observa-se ainda que o material C apresenta o menor valor de impedância, indicando maior suscetibilidade à corrosão. Os materiais A e B mostram praticamente os mesmos valores de impedância para este meio.

Figura 30 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada

Fonte: Próprio autor

Os diagramas de ângulo de fases mostraram que o sistema em estudo se define por meio de uma constante de tempo alargada na faixa de frequências estudada, indicando que na interface se desenvolvem processos mais complexos que aqueles associados somente a uma constante de tempo (RUBINSTEIN, 1995). Os módulos de impedância dos aços A e B foram superiores ao apresentado pelo aço C. Cabe destacar que alguns pontos em baixas frequências dos diagramas de impedância foram deletados, por terem sido considerados como pontos fora de tendência, apresentando dispersões, indicando que o sistema não se encontra mais em estado estacionário ao final do experimento. Nos diagramas de ângulo de fases observam-se diferenças entre os comportamentos capacitivos das amostras na região de altas frequências, estas podem ser resultantes tanto da diferença no comportamento eletroquímico das amostras como da resistência do eletrólito (afetada pelo posicionamento do eletrodo de referência), a origem real desta diferença só pode ser determinada a partir do ajuste dos diagramas com circuito equivalente, metodologia não utilizada no presente estudo. Na Figura 31, são mostrados os diagramas de Bode para o meio naturalmente aerado.

Figura 31 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fase para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada

Fonte: Próprio autor

5.2.1.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de polarização para os aços A, B e C na solução B naturalmente aerada. Observa-se que as curvas anódica e catódica para o aço C apresentam-se mais despolarizadas em relação aos aços A e B indicando cinética de dissolução mais rápida, em concordância com os resultados dos ensaios de EIS. As curvas indicam ainda que as prováveis reações anódica e catódica estão apresentadas nas eq. (20) e eq. (21), as quais definem, respectivamente, a dissolução do ferro, controlada por polarização por ativação, e a redução do oxigênio e formação do íon hidroxila, para a qual se observa um controle por difusão. Em meios com pH próximos à neutralidade, a reação catódica para o ferro e suas ligas em meios aquosos naturalmente aerados é a reação de redução do oxigênio. Por outro lado, a principal reação anódica é a dissolução do ferro para íons Fe^{2+} , em maior proporção que a oxidação deste para Fe^{3+} , acelerada proporcionalmente em relação à quantidade de oxigênio presente (SHERIF, ALMAJID, *et al.*, 2013). Para esta condição, as determinações de densidade de corrente de corrosão não foram incluídas, pois a cinética de corrosão é controlada pela difusão do oxigênio no eletrólito, o que impossibilita determinar as inclinações de Tafel da parte catódica.

Figura 32 - Curvas de polarização para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada

Fonte: Próprio autor

5.2.1.4 MORFOLOGIA DA CORROSÃO

Por meio da aplicação da técnica de microscopia óptica (MO), observou-se que os aços, após 1h de imersão na solução B naturalmente aerada, apresentam o desenvolvimento de corrosão generalizada e corrosão localizada, possivelmente atribuída à influência do íon Cl^- . O aço C mostrou um maior grau de ataque em relação aos aços A e B, em concordância com os resultados obtidos nos testes eletroquímicos. Na Figura 33, mostram-se as micrografias obtidas por MO dos três aços.

Figura 33 - Microscopia óptica (MO) dos aços A (A), B (B) e C (C) após 1 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), naturalmente aerada

Fonte: Próprio autor

Exames mais detalhados da morfologia da corrosão aplicando as técnicas de MEV e EDS permitiram identificar a influência do íon cloreto no desenvolvimento de uma forte corrosão localizada, e a formação de óxidos de ferro. A presença de elementos como enxofre, manganês, silício e carbono nos produtos de corrosão sugere que o ataque localizado é preferencialmente iniciado na região das inclusões. Além do mais, as análises confirmaram que o aço C apresenta o maior grau de ataque generalizado e localizado, confirmado a partir da análise de diversas regiões. Aços carbono e aços microligados em água do mar naturalmente aerada podem desenvolver corrosão localizada em condições de fluxo e estagnada. Os pites geralmente são superficiais e tem uma taxa de formação entre 5 – 45 (mpy milipolegadas/ano), governada principalmente por fatores como pH e grau de aeração (SCHWEITZER, 2006). Na Figura 34 são mostradas as micrografias obtidas por MEV para os três aços, juntamente com as análises por EDS dos produtos de corrosão.

Figura 34 - Micrografias por MEV (A, C, E) e espectro EDS (B, D, F) dos produtos de corrosão para os aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F) após 1 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), naturalmente aerada

Fonte: Próprio autor

5.2.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO DESAERADO

Dando sequência ao estudo, foram realizados ensaios eletroquímicos na solução B, NACE TM-0284, na condição desaerada, a fim de determinar o grau de agressividade da solução nesta condição e, posteriormente, comparar com os testes na condição de saturação com H_2S . Como mencionado anteriormente, inicialmente a solução foi desaerada por 1h em recipiente separado, e então injetada na célula eletroquímica, onde já se encontrava posicionada a amostra, aplicando-se então mais 30 min de desaeração, para posteriormente iniciar os testes eletroquímicos.

5.2.2.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Para a condição desaerada (Figura 35), observa-se que o OCP dos três aços estabiliza em valores próximos, obtendo-se para o aço A - $0,761 \pm 0,015$ V (ECS), para o aço B - $0,765 \pm 0,007$ V (ECS) e para o aço C - $0,758 \pm 0,018$ V (ECS). Estes valores foram atingidos logo após o início dos testes eletroquímicos, indicando que não ocorrem modificações significativas da superfície com o tempo de contato com o eletrólito.

Figura 35 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada

Fonte: Próprio autor

5.2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Os diagramas de Nyquist para os três aços na solução B, NACE TM-0284, desaerada (Figura 36) exibem a formação de arcos capacitivos deformados, onde são encontrados valores de impedância menores para o aço C, confirmando a maior suscetibilidade à corrosão deste material. Entretanto, para esta condição, verificou-se que a impedância do aço B foi maior que a do aço A. Como já explicitado anteriormente, a deformação nos arcos capacitivos pode ter sua origem tanto na não uniformidade do eletrodo, ou então à sobreposição de constantes de tempo. (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

Figura 36 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada

Fonte: Próprio autor

Os ângulos de fase (Figura 37) exibem apenas uma constante de tempo alargada, indicando que na interface podem se desenvolver processos mais complexos que os relacionados a apenas uma constante de tempo. Por sua vez, os diagramas de módulo de impedância, assim como os diagramas de Nyquist, mostram uma diferenciação mais clara entre os três materiais. Assim como nos ensaios em meio naturalmente

aerado, alguns pontos em baixa frequência foram deletados por apresentarem dispersão.

Figura 37 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada

5.2.2.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização na solução B desaerada (Figura 38) mostram uma clara despolarização da reação catódica sobre o aço C, que corresponde àquele que apresentou menores valores de impedância. Neste meio a curva anódica para este aço coincidiu com as demais. Por outro lado, para os aços A e B as curvas anódica e catódica se apresentaram bastante similares, dificultando a diferenciação imediata da resistência à corrosão por meio desta técnica.

O trecho linear das curvas de polarização em sobretensões maiores que $|30|$ mV mostra que, na condição desaerada, tanto o processo catódico como o anódico, respectivamente, a redução do íon H^+ (eq. (3)) e oxidação do Fe (eq. 20), são controlados por ativação. Assim, o método gráfico de extrapolação de Tafel foi empregado para a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de

corrente de corrosão (i_{corr}), assim como para determinar os valores das inclinações das retas de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c). Os resultados estão apresentados na Tabela 15. Os valores de i_{corr} obtidos por esta metodologia confirmam que o aço C apresenta cinética mais rápida de corrosão entre os três aços estudados, o que concorda com os resultados obtidos por EIS. Verifica-se também que $i_{\text{corr}}(\text{A})$ e $i_{\text{corr}}(\text{B})$, têm bastante similaridade, o que determina um menor grau de sensibilidade na caracterização da resistência à corrosão por esta metodologia em relação à EIS. Vale dizer que, as curvas catódicas e anódicas nas sobretensões mais altas e baixas apresentam aumento de inclinação; esses trechos foram desprezados na determinação das inclinações de Tafel.

Figura 38 - Curvas de polarização para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada

Fonte: Próprio autor

Tabela 15 - Valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e coeficientes anódico e catódico determinados pelo método de extrapolação de Tafel para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada

Fonte: Próprio autor

Liga	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V vs ECS)	β_a (V/década)	β_c (V/década)
A	$1,20 \pm 0,11$	-0,800	0,057	-0,125
B	$1,53 \pm 0,32$	-0,780	0,054	-0,127
C	$2,05 \pm 0,13$	-0,770	0,052	-0,137

Os valores de β_c determinados encontram-se entre -0,122 e -0,137 V/década. Para o sistema Fe em ácido sulfúrico diluído valores de β_c no intervalo de -0,060 até -0,120 V/década são encontrados (DRAZIC e VASCIC, 1985). Talvez o fator que diferencie os valores aqui obtidos seja o pH relativamente alto da solução B da norma NACE TM-0284 (2011), que tem valor de 8,2. Valores de β_c para a reação de hidrogênio em meios isentos de íons complexantes com valor de -0,12 V/década também são apresentados (WEST, 1986). WEST (1986) cita entre os íons complexantes o OH^- , o qual está presente na solução B, na forma de NaOH. Isto sugere que os valores mais elevados de β_c para a reação de hidrogênio podem estar relacionados à presença deste íon. Por sua vez, os valores de β_a ficaram entre 0,052 e 0,054 V/década. Tais valores encontram-se no intervalo mencionado por WEST (1980) de 0,05 a 0,08 V/década.

5.2.2.4 MORFOLOGIA DA CORROSÃO

Por meio da técnica de MO foi avaliado o desenvolvimento da corrosão nos três aços após 1 h de imersão no eletrólito desaerado. Observou-se uma corrosão de caráter geral similar pra os três materiais. Portanto análises mais detalhadas foram feitas por meio de MEV e EDS, as quais serão apresentadas a seguir. Na Figura 39 apresentam-se as micrografias obtidas para os aços A, B e C nas condições descritas neste parágrafo. Devido à baixa intensidade do ataque corrosivo não foi possível ranquear a suscetibilidade dos três aços usando esta metodologia.

Figura 39 - Microscopia óptica (MO) dos aços A (A), B (B) e C (C) após 1 h de imersão na solução B NACE TM-0284 (2011) desaerada

Fonte: Próprio autor

O exame mais detalhado da superfície das amostras por MEV com análise por EDS mostra apenas uma ligeira degradação, não tendo sido observada a formação de produtos de corrosão nem o desenvolvimento de corrosão localizada, como aconteceu no meio aerado. Na Figura 40 são apresentadas micrografias representativas das superfícies das três amostras de aço associadas aos espectros por EDS (de toda a área). Nestes últimos se identifica o Fe e o O como elementos majoritários, este último originado, provavelmente, da leve corrosão e da exposição das amostras à atmosfera quando do final dos ensaios de imersão.

Figura 40 - Micrografias por MEV (A, C, E) e espectros EDS (B, D, F) para os aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F) após 1 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), desaerada.

Fonte: Próprio autor

5.2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO SATURADO COM H₂S

Dentro do contexto do estudo que está sendo desenvolvido, os testes realizados na solução B, NACE TM-0284 (2011), saturada com H₂S são considerados como os mais relevantes, já que permitirão observar o comportamento dos aços em meio *sour* e identificar as diferentes variáveis que estão envolvidas. O procedimento de desaeração foi efetuado da mesma maneira como para o meio desaerado, sendo seguido por borbulhamento de H₂S durante 1h para saturação da solução. Terminada a injeção de H₂S, foram iniciados os testes eletroquímicos.

5.2.3.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Os resultados de OCP no meio saturado com H_2S (Figura 41) mostram que o estado estacionário para os três aços é atingido quase que imediatamente após o início do registro do OCP, o que pode ser consequência do tempo decorrido durante a desaeração. Os valores dos OCP ao final de 1h de imersão foram: $-0,744 \pm 0,002$ V (ECS) para o aço A, $-0,763 \pm 0,008$ V (ECS) para o aço B e $-0,765 \pm 0,002$ V (ECS) para o aço C.

Figura 41 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

5.2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Assim como para os demais ensaios, no eletrólito saturado com H_2S , os diagramas de Nyquist (Figura 42) se mostraram como arcos capacitivos levemente deformados e exibiram arcos com maiores diâmetros para o aço B e menores para o aço C. Resultados similares foram reportados por BAI, ZHENG e CHEN, (2015) e OKONKWO, SHAKOOR, *et al.*, (2017) que encontraram a formação de um único arco capacitivo e o controle do sistema por uma única constante de tempo para aços API em soluções salinas com H_2S .

Figura 42 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

No diagrama de ângulo de fases (Figura 43) os ângulos se apresentaram menos alargados que nos casos anteriores, o que pode ser consequência das características menos protetoras de produtos de corrosão formados sobre a superfície, indicando somente a existência de uma única constante de tempo. O ângulo de fase do aço B foi mais capacitivo que para os aços A e C, o que é consequência de sua maior resistência à corrosão e menor resistência do eletrólito. Assim como nos ensaios anteriores, alguns pontos BF foram deletados por apresentarem dispersão.

Figura 43 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

5.2.3.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Os resultados dos ensaios de polarização (Figura 44) mostram controle por ativação tanto no ramo catódico como no anódico, cujas reações correspondem, respectivamente, à redução do H^+ (Eq. 3) e a oxidação do Fe (Eq. 20). Neste meio ocorre nítida despolarização da reação anódica do aço C em relação aos demais, indicando que, a maior suscetibilidade à corrosão deste material se deve à aceleração da reação de oxidação do Fe. A partir das curvas obtidas, usando o método de extrapolação de Tafel, foram determinados os parâmetros E_{corr} , i_{corr} , β_a e β_c , apresentados na Tabela 16. Verifica-se maior i_{corr} para o aço C, enquanto os aços A e B apresentam valores bastante semelhantes para esta grandeza, sendo provável que este método de medida seja menos sensível em relação à EIS para detectar diferenças entre os materiais. Por outro lado, o potencial de corrosão não tem variações muito importantes em relação aos dados obtidos nos ensaios de OCP.

Figura 44 - Curvas de polarização para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H₂S

Fonte: Próprio autor

Tabela 16 - Valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e coeficientes anódico e catódico determinados pelo método de extrapolação de Tafel para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H₂S

Fonte: Próprio autor

Liga	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V vs ECS)	β_a (V/década)	β_c (V/década)
A	$35,70 \pm 5,48$	-0,774	0,097	-0,125
B	$38,90 \pm 4,01$	-0,777	0,095	-0,142
C	$50,20 \pm 5,57$	-0,794	0,103	-0,129

Aqui valem os mesmos comentários feitos para β_c do meio desaerado. No entanto, os valores obtidos para β_a , os quais foram semelhantes para os três aços, estão acima do intervalo mencionado por WEST (1986), de 0,05 a 0,08 V/década. Aparentemente a presença de H₂S altera o mecanismo da reação anódica do Fe, o qual é o mesmo para os três aços aqui estudados. De acordo com a literatura, a adição de H₂S aos eletrólitos, meios *sour*, acelera substancialmente tanto a corrente de dissolução anódica como a corrente catódica de evolução do hidrogênio sobre a superfície do ferro (MA, CHENG, *et al.*, 2000).

5.2.3.4 MORFOLOGIA DA CORROSÃO

A observação da superfície das amostras por microscopia óptica (MO) após 1h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), saturada com H_2S , permitiu identificar, para os três materiais, o desenvolvimento de uma forte corrosão generalizada, caracterizada pela formação de uma camada preta, uniforme e de pouca aderência, que tinha partes destacadas da superfície, inclusive, durante o procedimento de secagem. As imagens não mostraram muita nitidez no microscópio óptico devido ao matiz escuro dos produtos de corrosão. Portanto, foi efetuada diretamente a caracterização da morfologia mediante MEV.

As micrografias obtidas por MEV evidenciaram a formação de uma camada de produtos de corrosão relativamente espessa, cobrindo grande parte da superfície (Figura 45). Também foi possível evidenciar a existência de regiões não cobertas por produtos de corrosão (micrografias não apresentadas), que podem ter sido originadas tanto por um ataque não uniforme da amostra como pelo destacamento da camada durante a secagem, como frisado anteriormente. A análise por EDS da superfície mostrou forte presença de enxofre e ferro, indicando a formação de sulfeto de ferro, inclusive sobre as inclusões.

Figura 45 - Micrografias por MEV (A, D, E, H, I) e espectros EDS das superfícies (B, F, J) e inclusões (C, G, K) para os aços A (A-B-C) B (D-E-F-G) e C (H-I-J-K) após 1 h de imersão na solução B NACE TM-0284 (2011) saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

5.2.3.5 ENSAIOS DE IMERSÃO POR 24H EM MEIO SATURADO COM H₂S

A importância do estudo da corrosão em meio *sour* levou a examinar a variação do potencial de circuito aberto e a evolução da impedância durante um período de 24 h na solução B da norma NACE TM-0284 (2011) saturada com H₂S. A desaeração e a saturação com H₂S foram feitas da mesma maneira como descrito anteriormente, porém, neste caso, o tempo de imersão total foi de 24h, com medições feitas a cada 4h a partir da primeira hora.

5.2.3.5.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Os resultados de OCP (Figura 46) mostraram que estes não apresentam modificações significativas em relação ao tempo, ficando em um valor médio para o aço A de $-0,761 \pm 0,002$ V (ECS), $-0.749 \pm 0,001$ V (ECS) para o aço B e $-0.749 \pm 0,003$ V (ECS) para o aço C, os quais se assemelham aos testes de imersão feitos durante 1 h.

Figura 46 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo (24h) para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H₂S

Fonte: Próprio autor

5.2.3.5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Os diagramas de Nyquist (Figura 47) mostraram arcos capacitivos ligeiramente achatados para todos os ensaios desenvolvidos, indicando a existência de apenas uma constante de tempo para os três aços, e que não ocorre mudança nem do mecanismo nem da etapa controladora da reação durante o período. Os valores de impedância aumentaram com o tempo a partir da primeira hora. No entanto, no decorrer dos experimentos, observaram-se alguns decaimentos no módulo de impedância (evidenciados na Figura 47 (D) para os aços A, B e C, respectivamente, para tempos selecionados), devido ao destacamento da camada de produtos de corrosão, o que podia ser observado visualmente, porém com subsequentes aumentos nas medidas feitas posteriormente, o que é consequência do rápido processo corrosivo na interface e da regeneração da camada de produtos de corrosão. Autores como BAI, ZHENG, *et al.*, (2014), definem que a presença do íon cloreto pode danificar a camada de produtos de corrosão de sulfeto de ferro, porém destaca que a camada tem capacidade de auto-reparação e uma maior espessura desta dificultaria a difusão dos íons ferro para a solução, diminuindo a cinética de corrosão. Os diagramas da Figura 47 foram representados em uma mesma escala para evidenciar a diferença entre os módulos de impedância entre os três aços

investigados. Durante todo o período de teste o aço B apresentou a melhor resposta, seguido do A e do C.

Figura 47 - Diagramas de Nyquist para o aço A (A), B (B) e C (C) em função do tempo (24h) de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S . Diagramas selecionados evidenciando decaimento da impedância entre medidas consecutivas dos aços A, B e C (D)

Fonte: Próprio autor

Os diagramas de Bode (Figura 48) mostram, além do ligeiro aumento no módulo de impedância, já comentado na análise dos diagramas de Nyquist, que o ângulo de fases se desloca para frequências mais baixas com o aumento do tempo de ensaio. Este último fenômeno indica uma redução da cinética dos processos interfaciais com o aumento do tempo de contato do eletrodo com o eletrólito teste, o que é coerente com o aumento do módulo da impedância. Destaca-se, entretanto, que, apesar de, ao final do ensaio, o eletrodo exibir a presença de uma camada de produtos de corrosão de cor escura visível a olho nu, os diagramas de ângulo de fase indicam a existência de apenas uma constante de tempo no intervalo de frequências investigado, o que não é o comportamento esperado, já que as medidas de impedância são bastante sensíveis à presença de produtos de corrosão na superfície dos eletrodos. Estes resultados indicam então que a camada de produtos de corrosão formada é bastante permeável e deve possuir capacitância elevada devido ao acúmulo de íons em sua composição. No entanto, o aumento da espessura da camada com o tempo e a sua rápida capacidade de auto-reparação, fazem com que a cinética de corrosão diminua (BAI, ZHENG, *et al.*, 2014).

Figura 48 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A (A), B (B) e C (C) em função do tempo de imersão (24h), na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

5.2.3.5.3 MORFOLOGIA DA CORROSÃO

No item 5.2.3.4 foi apresentada a morfologia e a caracterização dos produtos de corrosão por MEV e EDS para as amostras dos três aços em estudo após 1h de imersão em meio saturado com H_2S . Foi observada corrosão generalizada, de cor preta e com pouca aderência, presumivelmente de sulfeto de ferro. Após 24h de imersão dos aços neste mesmo meio, observou-se a formação de uma camada de produtos de corrosão mais espessa em forma de flocos, que pode ter sido originada do crescimento dos produtos inicialmente formados. Os resultados dos ensaios de EIS mostraram que, apesar desta camada não ter um caráter protetor, o aumento de sua espessura com o tempo de imersão contribuiu para diminuir a velocidade de dissolução dos três aços. Na Figura 49 são apresentadas as micrografias de MEV e espectros de EDS da superfície dessas amostras.

Figura 49 - Micrografias por MEV (elétrons secundários) (A, C, E) e espectros de EDS (B, D, F) das superfícies dos aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F) após 24 h de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

Para uma liga X52 imersa em salmoura na presença de H_2S , BAI, ZHENG e CHEN (2015) verificaram a formação de macknavita (*mackinawite*) em forma de flocos, que cresceu e aderiu à superfície, diminuindo a cinética de corrosão. Uma análise mais

detalhada da composição da camada de produtos de corrosão formada na solução B NACE TM-0284 (2011) saturada com H_2S foi feita por DRX em amostras do aço A que permaneceram imersas por 2h e 24h. Os três aços mostraram uma morfologia de corrosão e composição química dos produtos semelhante no meio saturado com H_2S , pelo qual foi considerado usar somente amostras de um dos aços, neste caso o aço A. Para identificação dos produtos foi utilizado o software Match 3. Independentemente do tempo de imersão, foi identificada a formação de macknavita como único produto de corrosão, mostrando uma maior intensidade dos picos nas amostras com 24h de imersão. A macknavita (Mackinawite), FeS , é o constituinte principal dos produtos de corrosão do Fe em meios aquosos contendo enxofre, a qual apresenta uma microestrutura tetragonal na forma de nanocristais (RICKARD e LUTHER, 2007). BAI, ZHENG e CHEN (2015), em seu estudo, indicam que a presença de íons cloreto em solução impede a evolução do sulfeto de ferro para outros estados mais estáveis.

Figura 50 - Espectros de DRX das amostras do aço A analisadas após 2h (A) e 24 h (B) de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), saturada com H_2S

Fonte: Próprio autor

5.2.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM MEIO DESAERADO COM AJUSTE PARA pH 5

O pH da solução B da norma NACE TM 0284 é originalmente 8,2. Entretanto, este foi reduzido para 5,0 quando realizada a saturação com H₂S. Assim, para melhor avaliar o efeito da presença deste gás sobre a corrosão dos aços estudados, ensaios eletroquímicos foram realizados com o eletrólito teste desaerado e acidificado a pH 5 com adição de uma solução aquosa de 0,1 M de HCl.

5.2.4.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Os resultados dos ensaios de OCP (Figura 51) mostraram uma rápida estabilização em uma faixa de potencial próxima àquelas obtidas nos ensaios desaerados (pH 8,2) e saturados com H₂S. Para a liga A o valor do OCP foi de $-0,775 \pm 0,011$ V (ECS), para a liga B foi de $-0,781 \pm 0,009$ e para a liga C, $-0,747 \pm 0,005$ V (ECS), mostrando pouca diferença no valor desta variável.

Figura 51 - Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0

Fonte: Próprio autor

5.2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Os resultados dos ensaios de impedância, exibidos na forma de diagramas de Nyquist (Figura 52) e de Bode (Figura 53) apresentaram as mesmas tendências observadas nos ensaios com o meio desaerado não acidificado (pH = 8,2), isto é, o aço B foi mais resistente à corrosão do que os aços A e C. Além disso, o módulo da impedância para o aço B foi da mesma ordem de grandeza nos dois meios e, o mesmo comportamento foi obtido para os aços A e C. Destaca-se que, para esta condição, os diagramas de ângulo de fases são fortemente deformados, indicando de modo bastante claro a ocorrência de duas constantes de tempo no intervalo de frequências investigado.

Figura 52 - Diagramas de Nyquist com detalhe na região de altas frequências para os aços A, B e C, após 1h de imersão na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0

Fonte: Próprio autor

Figura 53 - Diagramas de Bode: módulo de impedância e ângulo de fases para os aços A, B e C, na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0

Fonte: Próprio autor

5.2.4.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Comparando-se a Figura 38 (pH = 8,2) com a Figura 54 (pH = 5,0), nota-se que os comportamentos das curvas de polarização anódicas e catódicas, dos aços A, B e C, são muito semelhantes entre si. Ou seja, independentemente do pH, a curva catódica do hidrogênio sobre o aço C é despolarizada em relação a do aço A e B; e, por sua vez, as curvas anódicas dos três aços são muito semelhantes entre si. Como é possível obter parâmetros eletroquímicos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, conforme os procedimentos já apresentados anteriormente, os valores destes parâmetros determinados pelo método de extrapolação de Tafel estão agrupados na Tabela 17 para o eletrólito desaerado com pH 5,0.

Figura 54 - Curvas de polarização para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0

Fonte: Próprio autor

Tabela 17 - Valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e inclinações de Tafel anódicas e catódicas para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH = 5,0

Fonte: Próprio autor

Meio	Liga	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} V vs ECS	β_a (V/década)	β_c (V/década)
Desaerado pH 5	A	$1,07 \pm 0,24$	-0,812	0,073	-0,112
	B	$1,08 \pm 0,11$	-0,813	0,074	-0,123
	C	$2,18 \pm 0,14$	-0,802	0,074	-0,111

5.2.4.4 MORFOLOGIA DA CORROSÃO

Como descrito na parte experimental, com o intuito de correlacionar a microestrutura com o processo corrosivo, amostras dos aços A, B e C foram inicialmente marcadas com microdurômetro e atacadas com Nital (2%). Regiões próximas à indentação foram analisadas por MEV. Em seguida, as amostras foram lixadas novamente, até remoção total do ataque superficial com Nital, sem, no entanto, remover completamente a indentação causada pelo microdurômetro. As amostras assim preparadas foram imersas por 2h na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e com pH 5,0. A Figura 55 apresenta micrografias da mesma região após o ataque com Nital (2%) e após o ensaio de imersão por 2h. Verifica-se que um ataque corrosivo se desenvolveu de forma mais intensa apenas nas amostras onde, após ataque com Nital, foi possível identificar a presença de perlita, e que correspondeu ao aço A (Figura 55 (A) e (B)) e ao aço C (Figura 55 (E) e (F)). As implicações destes resultados para a interpretação da resistência à corrosão dos aços serão discutidas com mais profundidade no capítulo de discussão.

Figura 55 - Micrografias por MEV de uma mesma região das superfícies para os aços A (A-B), B (C-D) e C (E-F), após ataque com Nital (A, C, E), e após lixamento e imersão por 2h de imersão na solução B (pH 5,0), NACE TM-0284 (2011), desaerada (B, D, F). Regiões localizadas com auxílio de indentação realizada com microdurômetro

Fonte: Próprio autor

Nestas experiências também foi identificado o desenvolvimento de um forte ataque localizado na interface entre as inclusões e o metal base (Figura 56). Sítios de iniciação de pites são algumas vezes relacionados às inclusões, sendo o seu mecanismo de nucleação ainda desconhecido. Não obstante, é sabido que microtrincas podem ser criadas a partir da dissolução das inclusões, podendo estas atuar como sítios eletroquimicamente ativos e corroer preferencialmente. No entanto, algumas inclusões (principalmente inclusões de sulfetos) podem agir de modo mais nobre que o metal base, originando microcélulas galvânicas que aceleram a dissolução anódica local da interface da inclusão com o metal base (JONES, 1996).

Figura 56 - Micrografias por MEV das superfícies das inclusões para os aços A (A), B (B) e C (C) após 2h de imersão na solução B (pH 5,0) da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada

Fonte: Próprio autor

5.3 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os resultados dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio das curvas de corrente de permeação $i(t)$ vs t , sendo t o tempo transcorrido desde o início do ensaio de permeação (Figura 57A), foram normalizados (conforme metodologia descrita no item 3.5), segundo as diretrizes da norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97 (2011), sendo plotado o transiente da corrente $J_{ss}/J(t)$ vs $\tau = D_I \cdot t/l^2$, sendo D_I a difusividade na rede cristalina do material e l a espessura do corpo de prova do ensaio de permeação (Figura 57B). Como valor padrão da difusividade na rede foi usado $D_I = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ do trabalho de DONG, LI, *et al.*, (2009), que é o coeficiente de difusividade na α -ferrita, considerando que este constituinte é predominante na microestrutura dos três

materiais em estudo. Observa-se que a curva resultante do aço B é mais deslocada para a esquerda, indicando uma menor quantidade de *traps* e uma maior difusividade do hidrogênio que os demais aços estudados.

Figura 57 – Curvas resultantes (A) e normalizadas (B) de permeação de hidrogênio dos aços A, B e C

Fonte: Próprio autor

Como mencionado no item 3.5, o uso do método t_{lag} oferece maior precisão para efeito dos cálculos de difusividade efetiva, segundo o estabelecido pela norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97., (2011), portanto esta metodologia foi adotada para a realização dos cálculos.

A determinação de D_{eff} , j_{ss} , C_0 , e N_t foi efetivada com base nas equações 13, 15, 16 e 17 previamente definidas na seção 3.5. Na equação 17 para determinar o número de

$traps$ por unidade de volume N_t é necessário partir da relação entre a difusividade na rede cristalina do material D_l e a difusividade efetiva D_{eff} . Cabe ressaltar que, devido à variação observada entre as medições, são apresentados os resultados das três repetições feitas para cada aço e não uma média ponderada. Os valores calculados de D_{eff} , j_{ss} , C_o e N_t são apresentados na Tabela 18, onde l é a espessura da amostra e i_{ss} é o valor da densidade de corrente no estado estacionário.

Tabela 18 - Resultados de D_{eff} , C_o , j_{ss} e N_t para os aços A, B e C obtidos apartir de t_{lag} . Solução B da norma NACE, TM0484 (2011), do lado de carregamento de H e solução de 0,2 M de NaOH do lado da oxidação de H
Fonte: Próprio autor

Amostra	l (cm)	t_{lag} (s)	$i_{ss} \cdot 10^{-5}$ (A)	$D_{eff} \cdot 10^{-6}$ (cm ² /s)	$j_{ss} \cdot 10^{-10}$ (mol/s.cm ²)	$C_o \cdot 10^{-5}$ (mol cm ³)	$N_t \cdot 10^{20}$ (traps/cm ³)
A1	0,113	2217	1,51	0,96	1,99	2,33	6,21
A2	0,081	1156	1,55	0,95	2,02	1,74	4,68
A3	0,074	896	2,19	1,02	2,87	2,09	5,22
B1	0,084	711	1,91	1,65	2,50	1,27	1,94
B2	0,087	791	1,92	1,59	2,51	1,37	2,18
B3	0,110	973	1,69	2,07	2,22	1,17	1,43
C1	0,140	1691	1,40	1,93	1,84	1,33	1,74
C2	0,079	719	1,88	1,45	2,47	1,35	2,36
C3	0,094	1151	1,73	1,28	2,27	1,66	3,31

Os valores determinados para D_{eff} , j_{ss} , C_o e N_t são da mesma ordem de grandeza que os encontrados por FIORI, PEREIRA, *et al.*, (2016) para um aço API X65 0,39% Mn, SERRA, (2017), para um aço X65 com 0,5% Mn e HAQ, MUZAKA, *et al.*, (2013), para um aço X70 com 0,5% de Mn. Para uma observação mais clara entre as diferenças obtidas para os materiais estudados, foram construídos gráficos de coluna apresentados na Figura 58.

Figura 58 - Diagrama de colunas para os valores de D_{eff} (1), C_o (2), e N_t (3) dos aços A, B e C obtidos a partir da metodologia de t_{lag}

Fonte: Próprio autor

Observa-se que o aço B, que exibiu maior resistência à corrosão entre os materiais estudados e que apresenta microestrutura ferrítica com microconstituente M/A, mostra os valores mais altos de difusividade efetiva, a menor concentração de hidrogênio na sub-superfície e o menor número de *traps* por unidade de volume, tal como adiantado a partir das análises preliminares das curvas normalizadas (Figura 57). Menores valores de difusividade estão relacionados a materiais com maior suscetibilidade a aprisionar hidrogênio e com maior quantidade de *traps* (PARK, KOH, *et al.*, 2008). Observa-se também que na solução B da norma NACE TM0284-11 são obtidos maiores valores de t_{lag} e menores valores de densidade de corrente de permeação no estado estacionário, i_{ss} , que na solução A NACE TM0284-11 ao se comparar com os trabalhos de HINCAPIE, (2016), SERRA, (2017) e FIORI, PEREIRA, *et al.*, (2016) realizados no LPE e com a mesma metodologia. Isto é consequência da formação de produtos de corrosão na solução B, solução de carregamento de H que dificulta a difusividade de hidrogênio, tal como afirmado na norma ASTM INTERNATIONAL G148 – 97, (2011).

6. DISCUSSÃO

Neste item serão comparados e discutidos os resultados obtidos nas análises microestruturais e nos ensaios eletroquímicos empregados para caracterizar os fenômenos de corrosão que ocorrem com os três aços nos diferentes meios.

6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As análises microestruturais por MO das amostras polidas e sem ataque (Figura 21) permitiram observar uma baixa densidade de inclusões para os três aços, e verificar que estas estão uniformemente distribuídas na microestrutura. Da mesma forma, caracterizou-se a composição química e detalhou-se a morfologia por meio de MEV e EDS (Figuras 22, 23 e 24), encontrando-se, principalmente, inclusões arredondadas com tamanhos inferiores e próximos a 10 µm de óxidos e sulfetos, cujos principais elementos identificados foram cálcio, alumínio, titânio e silício.

Os aços comerciais contêm certo número de inclusões não metálicas, entretanto, nem todas são consideradas prejudiciais. De um modo geral, inclusões com tamanhos inferiores a 4 µm não se constituem em um problema na qualidade e rendimento do aço, desde que se encontrem uniformemente distribuídas através da microestrutura (PRETORIUS, OLTMANN e SCHAT, 2013).

No que se refere ao efeito dos tipos de inclusões, para uso em meios *sour*, JIN, LIU e CHENG (2010) relatam que a presença de óxidos de silício e de alumínio aumenta a propensão aos fenômenos de fragilização e trincamento pelo hidrogênio em um aço API 5L X100. De acordo com os autores, a existência de microporosidades entre as inclusões e a matriz facilita o acúmulo de hidrogênio em comparação com inclusões de óxidos-sulfetos de cálcio e alumínio que não mostraram formação de trincas (JIN, LIU e CHENG, 2010).

Para aços API X70 com microestruturas de base ferrítica, bainítica e com microconstituente M/A, KIM, KOH, *et al.* (2008) verificaram que inclusões de óxidos de cálcio e alumínio com tamanhos superiores a 20 µm são prejudiciais para a resistência ao fenômeno de HIC em solução A da norma NACE TM-0284 em diferentes concentrações de H₂S e pH. No presente trabalho, considerando-se que existe uma

baixa quantidade de inclusões e que estas estão uniformemente distribuídas e que possuem tamanhos menores ou próximos a 10 μm , é de se esperar uma alta resistência ao fenômeno de HIC, tal como mencionado nos trabalhos de GONZALEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, (2015) e GONZALEZ, ALONSO-FALLEIROS, *et al.*, (2014) (nas duas investigações foram usadas as mesmas ligas API X65 A e B e X65 C), onde não foi observado o desenvolvimento de trincas em testes de HIC usando a solução A da norma NACE TM0284-2011.

O fator morfológico é outro aspecto que determina o quão detrimenais podem ser as inclusões em relação à suscetibilidade ao HIC. Assim, geralmente, a concentração crítica de hidrogênio para nucleação de trincas em inclusões alongadas é inferior àquela necessária para que este mesmo fenômeno ocorra quando as inclusões são arredondadas (PRESOUYRE, 1980), pois, nestas últimas, ocorre uma menor concentração de tensões em suas proximidades. Neste sentido, a caracterização por MEV mostrou que, diferentemente dos aços A e B, o aço C apresentou algumas inclusões com formas irregulares (Figura 24B), indicando que o processamento utilizado para este aço não foi suficiente para modificar a forma de todas as inclusões, de maneira que estas se tornassem arredondadas.

A caracterização microestrutural mostrou ainda que os três aços apresentam microestrutura constituída de ferrita com a presença do microconstituente M/A. Além disso, nos aços A e C foi identificado um pequeno teor de perlita, observando-se que esta microestrutura no aço C é levemente mais grossa que no aço A. Globalmente, estes resultados concordam com aqueles apresentados no trabalho de SHANMUGAM, MISRA, *et al.*, (2006), no qual a microestrutura de um aço ARBL com alto nióbio (0,05 – 0,085%) era constituída principalmente de grãos de ferrita com perlita degenerada e uma pequena fração de ferrita acicular, ferrita/bainita e M/A. As diferenças encontradas entre o presente trabalho e o destes autores (SHANMUGAM, MISRA, *et al.*, (2006)) podem ser atribuídas à influência dos diferentes microligantes usados e às diferentes condições dos procedimentos TMCP empregados.

Como já apresentado na revisão de literatura (Seção 3.3), a ferrita poligonal nucleia na primeira temperatura de equilíbrio da fase ferrítica durante o resfriamento contínuo, nucleando heterogeneamente nos contornos de grão da austenita. Por sua vez, a ferrita acicular é formada na faixa intermediária de temperatura de transformação,

durante o resfriamento contínuo, nucleando heterogeneamente nos contornos de grão da austenita e nas inclusões. Finalmente, a perlita degenerada é formada por nucleação da cementita nas interfaces da ferrita e austenita, e que fica envolvida por finas camadas de ferrita livres de carbonetos, nucleando na faixa de temperatura de transformação da perlita laminar e da bainita superior. O microconstituente M/A é formado durante o resfriamento acelerado, pelo enriquecimento em carbono da fase austenítica, transformando-a em martensita, que coexistiria com a austenita retida (SHANMUGAM, MISRA, *et al.*, 2006).

A literatura documenta que o aumento da fração de ferrita melhora a resistência à corrosão de aços microligados, resultando na formação de produtos de corrosão mais compactos que aqueles formados em aços com frações mais importantes de fases secundárias, tais como a perlita (GUO, YANG, *et al.*, 2008). Neste sentido, foi visto que a resistência à corrosão de um aço X52 em meio salino contendo dióxido de carbono, foi superior ao de um aço X60, o que foi atribuído ao maior teor de ferrita no primeiro aço (RIHAN, 2013). HINCAPIE (2012) também verificou que aços API 5L X65 exibem maior resistência à corrosão na solução B da norma NACE TM-0284 (2003) quando apresentam maior fração de ferrita e menor quantidade de inclusões. Deste modo, as matrizes dos três aços investigados estão de acordo com o que se espera em relação à resistência à corrosão e ao HIC.

Infelizmente não se tem conhecimento das condições nas quais foram aplicados os processos TMCP nos aços em estudo, a fim de obter mais informações em relação à microestrutura. Não obstante, por meio do uso do software de cálculo de propriedades termodinâmicas *Thermo-Calc P* (Figura 59), onde foi usada a base de dados TCFE, conseguiu-se identificar que, se as ligas fossem resfriadas no equilíbrio, a tendência seria que o aço C formasse uma maior quantidade de cementita e o aço B a menor quantidade, considerando-se que este aço tem um menor teor de carbono disponível, concordando com os exames metalográficos realizados e com os resultados obtidos de corrosão que mostraram o aço B com maiores valores de impedância em relação à ausência de perlita na microestrutura.

Figura 59 - Dados de formação da cementita para resfriamento em equilíbrio dos aços API X65 A, B e X65 C obtidos por meio do software *Thermo-Calc* base de dados TCFE.

Fonte: Próprio autor

Finalmente, a presença do microconstituente M/A favorece o aumento da resistência mecânica e a tenacidade da matriz, pois atua como elemento que se opõe ao movimento das discordâncias (GUO, LI, *et al.*, 2015). Entretanto HUANG, LIU *et al.* (2010) indicam que, devido à elevada dureza, a presença deste microconstituente pode incitar o desenvolvimento do fenômeno de HIC (HUANG, LIU, *et al.*, 2010).

No que se refere à perlita, esta pode provocar corrosão galvânica no aço, já que a cementita presente na mesma é mais estável eletroquimicamente que a ferrita (GUO, LI, *et al.*, 2015). Além do mais, as interfaces entre a cementita e a ferrita, no interior da perlita, bem como as interfaces entre esta última e a ferrita agem como *traps* para o hidrogênio (PARK, KOH, *et al.*, 2008). Assim, os teores de perlita detectados nas microestruturas através das observações por MEV tendem a aumentar a suscetibilidade à corrosão e a afetar a permeabilidade do hidrogênio, relacionado à diminuição da difusividade efetiva do hidrogênio e ao aumento do número de *traps*. Não obstante, os fatores microestruturais que afetam a permeabilidade de hidrogênio podem ir mais além do teor de perlita, observando-se nos três materiais maiores t_{lag} e menores i_{ss} (consequentemente menores difusividades efetivas e maiores quantidades de *traps*) que aqueles determinados em trabalhos com aços comerciais (alto Mn) (PARK, KOH, *et al.*, 2008). Entretanto, os valores determinados para estas grandezas no presente trabalho foram similares aos encontrados na pesquisa de FIORI, PEREIRA, *et al.*, (2016), que trabalhou com aço X65 baixo Mn. Deste modo,

deve-se considerar a possível influência da formação de carbonetos de nióbio sobre os parâmetros de permeação do hidrogênio. Provavelmente, estes agiriam como *traps* irreversíveis, os quais não são detectáveis por meio das técnicas aplicadas no presente trabalho de investigação (MEV e EDS).

6.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLOGIA DA CORROSÃO

Os resultados encontrados para os três meios estudados mostraram uma rápida estabilização do OCP dos três aços. Devido à presença do oxigênio, no meio aerado, o OCP dos três aços foi deslocado para valores mais positivos em relação aos demais meios (desaerado com pH = 5,0 e 8,2 e saturado com H₂S), que, por sua vez, apresentaram valores semelhantes entre si. A Tabela 19 apresenta um resumo dos OCP determinados. O OCP permaneceu estável mesmo após 24h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), saturada com H₂S (Figura 46), indicando que não ocorrem grandes mudanças nos processos interfaciais com o aumento do tempo de ensaio.

Tabela 19 - Comparação entre os valores de OCP para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), naturalmente aerada, desaerada e acidificada para pH 5, desaerada e com pH 8,2 e desaerada e saturada com H₂S

Fonte: Próprio autor

Meio	Liga	OCP V (ECS)
Naturalmente aerado	A	-0,703 ± 0,006
	B	-0,679 ± 0,005
	C	-0,703 ± 0,007
Desaerado pH 8,2	A	-0,761 ± 0,015
	B	-0,765 ± 0,007
	C	-0,758 ± 0,018
Saturado com H ₂ S	A	-0,744 ± 0,002
	B	-0,763 ± 0,008
	C	-0,765 ± 0,002
Desaerado pH 5	A	-0,775 ± 0,011
	B	-0,781 ± 0,009
	C	-0,747 ± 0,005

Os diagramas de Nyquist, para todas as condições avaliadas (Figuras 30, 36, 42 e 52), mostraram valores de impedância maiores para o aço B em relação aos aços A

e C. Do mesmo modo, nos ensaios de polarização (Figuras 32, 38, 44 e 54), sistematicamente, o aço C apresentou curvas mais despolarizadas, indicando que este tem menor resistência à corrosão. As análises microestruturais indicam que este último aço possui colônias mais grossas de perlita, além de que foi o único a apresentar algumas inclusões com formas irregulares (Figura 24B). De acordo com as discussões apresentadas no item anterior, fatores microestruturais são determinantes para o aumento da suscetibilidade à corrosão. Portanto, os aspectos microestruturais podem ser os responsáveis em determinar a maior resistência à corrosão do aço B e a menor do aço C.

O mencionado anteriormente pode ser constatado por meio dos resultados apresentados no item 5.2.4.4 e nas Figuras 55 e 56, nas quais foi identificado que as áreas mais suscetíveis ao ataque corrosivo foram aquelas onde a perlita foi detectada e na interfase das inclusões com o metal base.

Os diagramas de Nyquist mostraram ainda, que, para todos os aços, nos meios não saturados com H_2S , a resposta de impedância é caracterizada por um único arco capacitivo achatado (Figuras 30, 36 e 52). Arcos capacitivos achatados podem ser originados tanto devido à não idealidade do sistema, associada normalmente a superfícies rugosas ou heterogêneas que proporcionam uma distribuição não homogênea de corrente na superfície do eletrodo (CAI e PARK, 1996) (LEVIE, 1965) (JORCIN, ORAZEM, *et al.*, 2006) como à sobreposição de constantes de tempo, indicando a ocorrência de um processo interfacial caracterizado pela presença de mais de uma etapa ou ainda à formação de uma camada de produtos de corrosão que atua como dielétrico (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008) (RUBINSTEIN, 1995). Os diagramas de ângulo de fase de Bode para estas condições específicas (Figuras 31, 37 e 53) apresentaram-se alargados e deformados, indicando que, provavelmente, no intervalo de frequências investigado o processo interfacial é caracterizado por no mínimo duas constantes de tempo.

Como nos demais ensaios, no meio saturado com H_2S , os diagramas de Nyquist foram caracterizados por apenas um arco capacitivo (Figura 42), mesmo para os ensaios realizados durante 24h de imersão (Figura 47). Porém, diferentemente dos casos discutidos no parágrafo anterior, estes foram menos achatados e os diagramas de ângulo de fases de Bode não se apresentaram alargados (Figuras 43 e 48), indicando

a presença de apenas uma constante de tempo no intervalo de frequências investigado. O resultado foi surpreendente, pois, como revelado na caracterização do comportamento de corrosão, uma camada escura se formava na superfície de todos os corpos de prova, mesmo após apenas uma hora de imersão no eletrólito teste (Figuras 45 A, 45 D e 45 H). Além do mais, a literatura relata que a resposta de impedância para aços API em soluções contendo NaCl e saturadas com H₂S é caracterizada por duas constantes de tempo, com fenômenos difusivos associados (GALVAN, MENDOZA, et al., 2004), o que foi também verificado em ensaios de outro trabalho que está sendo desenvolvido no LPE com outros tipos de aços API em contato com a Solução A da norma NACE TM- 0284 (2011) (NaCl 5% em massa + CH₃COOH 0,5% em massa) saturada com H₂S (QUISPE, 2016). Como já relatado (item 5.2.3.5.3), no presente trabalho, quando da retirada das amostras do eletrólito teste após 24h de imersão e de sua preparação para observação por MEV houve destacamento da camada de produtos de corrosão formada, mostrando baixa aderência e pouca capacidade de proteção ao substrato. Deste modo, é possível que, na solução B, NACE TM-0284 (2011) saturada com H₂S, a camada de produto de corrosão não seja detectada pelos ensaios de impedância devido às suas pobres propriedades protetoras e elevada capacidade de reter espécies iônicas, implicando em aumento da capacitância.

A Figura 60 apresenta a comparação entre os diagramas de Nyquist obtidos para os diferentes aços nos diferentes meios estudados: solução B, NACE TM-0284 (2011) naturalmente aerada, desaerada (com pH 8,2 e 5,0) e saturada com H₂S. Para todos os aços investigados verifica-se claramente a seguinte ordem crescente em termos de resistência à corrosão: soluções desaeradas > solução naturalmente aerada > solução saturada com H₂S. Esta tendência também foi verificada nas curvas de polarização (análise realizada na Tabela 20).

Figura 60 - Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para as diferentes condições estudadas: Meio naturalmente aerado, desaerado (pH 8,2 e pH 5) e meio saturado com H_2S . Aços A (A), B (B), C (C)

Fonte: Próprio autor

Os resultados da Figura 60 estão de acordo com os publicados por MIGLIACCIO, (2009), que estudou o comportamento de corrosão de um aço X80 nas condições aerada, desaerada e saturada com H_2S em um meio com 0,5% de ácido acético, encontrando maior resistência à corrosão em meio desaerado. A maior agressividade do meio aerado em relação ao desaerado deve-se à presença do oxigênio, que é um forte oxidante. Por sua vez, de acordo com alguns autores, o H_2S adsorve na superfície do aço catalisando a reação anódica de dissolução do Fe (CHENG, MA, *et al.*, 1998) e levando à precipitação de produtos de corrosão (BAI, ZHENG e CHEN, 2015), o que contribui para a elevada agressividade do meio *sour* aos aços ARBL tipo API.

Além disso, os resultados apresentados na Figura 60 mostram que a mudança do pH da solução desaerada de 8,2 para 5,0 praticamente não alterou as respostas de impedância. Este último valor de pH corresponde àquele da solução saturada com H_2S . Portanto, é possível concluir que o efeito deletério do H_2S sobre a corrosão dos aços estudados não se deve ao efeito de diminuição do pH do meio, que poderia acelerar a reação catódica de redução do íon H^+ , mas sim ao efeito catalisador deste gás na dissolução anódica do Fe.

Os resultados dos ensaios de polarização, resumidos na Tabela 20, mostram que a diminuição do pH, através da adição de HCl, manteve os valores de i_{corr} dos respectivos aços na mesma ordem de grandeza do meio de pH 8,2 (10^{-6} A/cm²), sendo estes menores (em uma potência de 10) do que os respectivos i_{corr} para o meio contendo H₂S (10^{-5} A/cm²). Assim, os resultados destes testes confirmam que o efeito deletério exercido pelo H₂S não pode ser atribuído apenas à diminuição do pH mas, também, ao efeito deste gás sobre a cinética da reação de oxidação do Fe. Como já destacado anteriormente, os parâmetros eletroquímicos não estão sendo apresentados para o meio naturalmente aerado pelo fato da reação catódica não ser controlada por ativação.

Tabela 20 - Comparação entre os valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e inclinações de Tafel anódicas e catódicas para os aços A, B e C na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), desaerada e acidificada para pH 5, desaerada e com pH 8,2 e saturada com H₂S

Fonte: Próprio autor

Meio	Liga	i_{corr} (μA/cm ²)	E_{corr} (V vs ECS)	β_a (V/década)	β_c (V/década)
Desaerado pH 5	A	1,07 ± 0,24	-0,812	0,073	-0,112
	B	1,08 ± 0,11	-0,813	0,074	-0,123
	C	2,18 ± 0,14	-0,802	0,074	-0,111
Desaerado pH 8,2	A	1,20 ± 0,11	-0,800	0,057	-0,125
	B	1,53 ± 0,32	-0,780	0,054	-0,127
	C	2,05 ± 0,13	-0,770	0,052	-0,137
Saturado com H ₂ S	A	35,70 ± 5,48	-0,774	0,097	-0,125
	B	38,90 ± 4,01	-0,777	0,095	-0,142
	C	50,20 ± 5,57	-0,794	0,103	-0,129

Os ensaios de impedância realizados durante 24 h de imersão na solução B, NACE TM-0284 (2011), saturada com H₂S, mostraram que o módulo da impedância aumenta com o tempo de imersão (Figura 47), porém com decaimentos observados em algumas ocasiões e subseqüentes aumentos, sendo este um processo aleatório governado pelo destacamento da camada de produtos de corrosão (nos ensaios foram observados produtos de corrosão em forma de escamas no fundo da célula) e a sua capacidade de auto-reparação. Diversos trabalhos realizados com aços API em meio saturado com H₂S mostram esta mesma tendência (GALVAN, MENDOZA, *et al.*, 2004) (BAI, ZHENG e CHEN, 2015) (QUISPE, 2016), o que tem sido atribuído à precipitação de uma camada de sulfeto de ferro com composição complexa e o seu

aumento de espessura através do tempo. Entretanto, a comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os da literatura indica que o aumento da impedância aqui verificado é inferior ao dos demais trabalhos. Como já destacado anteriormente, verificou-se pouca aderência da camada de produtos de corrosão formada em relação ao substrato, o que pode explicar o resultado obtido.

No que se refere às análises da superfície dos três aços após ensaios por imersão nos diferentes meios, verificou-se que, para cada meio, a morfologia da corrosão era semelhante para os três aços, cujos aspectos foram diferentes em cada um dos meios. No meio naturalmente aerado, verificou-se o desenvolvimento de corrosão generalizada, caracterizada pela formação de uma camada marrom, onde foi identificada a presença de óxidos e cloretos, verificando-se também ataque localizado na região das inclusões, corroborado pelos resultados das análises EDS (Figuras 34 B, D e F). Resultados apresentados por SHERIF, ALMAJID, *et al.* (2013), para a corrosão do aço API X65 em meio naturalmente aerado em solução de 3,5% NaCl, mostraram que ocorre a formação de uma camada de produtos de corrosão de óxidos parcialmente protetores (SHERIF, ALMAJID, *et al.*, 2013). MIGLIACCIO (2009) observou corrosão por pites na interface das inclusões em meios aerado e desaerado para um aço X80 em solução de 0,5% de ácido acético (MIGLIACCIO, 2009).

Para as soluções desaeradas (pH de 8,2 e 5,0) identificou-se o desenvolvimento de corrosão generalizada de pouca intensidade, caracterizada pela degradação uniforme da superfície (Figuras 39, 40 e 55).

Finalmente, para o meio saturado com H_2S , desenvolveu-se uma forte corrosão generalizada, caracterizada pela formação de uma camada preta espessa, presumivelmente de sulfeto de ferro, inferido das análises por EDS (Figuras 45 B, C, F, G, J, K). Em estudos de corrosão de aços microligados em condições anaeróbicas na presença de H_2S , que são comumente encontradas em campos de produção de petróleo, acontece a formação de sulfetos de ferro, que podem tomar diferentes formas tais como: FeS , FeS_2 , Fe_7S_8 e Fe_9S_8 , dependendo dos valores de pH, pressão parcial de H_2S e potencial de oxidação do ambiente (KANE e CAYARD, 1998). A camada de produtos de corrosão aumentou o seu grau de espessura através do tempo nos testes realizados num período de 24h (Figura 49), até chegar a um ponto onde ocorre destacamento da mesma, porém com subsequente regeneração, como

mentionado anteriormente. Tanto o metal base como a camada de produtos de corrosão podem ser destruídos pela ação do íon cloreto em soluções salinas saturadas com H_2S , porém, a capacidade de auto-reparação da camada de produtos de corrosão, aumenta a sua espessura melhorando a resistência à corrosão com o tempo de ensaio (BAI, ZHENG, et al., 2014).

Análises por difração de Raios-X permitiram identificar a formação de sulfeto de ferro na forma metaestável de macknavita (Mackinawite) em amostras analisadas após 2h e 24h de imersão em meio saturado com H_2S . Os resultados mostraram também que ao longo das 24h de imersão a quantidade de macknavita aumenta significativamente em relação às primeiras 2h de ensaio. Além do mais, não foi observada a sua evolução para outros estados mais estáveis do sulfeto de ferro como reportado na literatura (PALMER e KING, 2008) (KANE e CAYARD, 1998). No trabalho de BAI, ZHENG, *et al.* (2014) foi identificado em espectros de DRX que a macknavita foi o único produto de corrosão formado em diferentes temperaturas em salmoura saturada com H_2S num aço X52 após 168h de imersão numa faixa de pH de 4,3 até 6. Este composto metaestável, com estrutura tetragonal, é identificado como o constituinte principal de sulfetos de ferro formados em soluções aquosas em baixas temperaturas (RICKARD e LUTHER, 2007), tal como verificado no presente estudo.

6.3 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO

A tendência mostrada pelos três materiais pode ser relacionada com alguns fatores microestruturais, onde o aço B, que não apresentou perlita na microestrutura, exibiu os maiores valores de difusividade efetiva, menor concentração de hidrogênio na sub-superfície e menor quantidade de *traps* calculados pelo método t_{lag} .

Em microestruturas constituídas de perlita é identificado que a maior quantidade de *traps* está situada na interface entre a cementita e a ferrita ou nos limites de grão da perlita (LUU e WU, 1996) (PARK, KOH, *et al.*, 2008). A permeação de hidrogênio pode ser diminuída pela presença de ilhas de perlita encontradas nos contornos da ferrita (TAU e CHAN, 1996).

A presença de fases secundárias na microestrutura dos aços API afeta de modo determinante a tendência que estes têm em acumular hidrogênio na rede cristalina.

Para aços X65, PARK, KOH, *et al.* (2008) mostraram que a difusividade e a permeabilidade do hidrogênio diminuem com o aumento do teor de fases secundárias, enquanto a concentração deste elemento nos *traps* e a suscetibilidade ao HIC aumentam. Do mesmo modo, FALLAHMOHAMMADI, BOLZONI, *et al.* (2014) relatam que microestruturas com maior resistência mecânica e dureza, relacionadas com maiores quantidades de discordâncias e contornos de grãos, assim como menor fração de ferrita, apresentaram menor capacidade de difusividade do hidrogênio e maior suscetibilidade ao fenômeno de HIC.

No entanto, considerando-se que o material C mostrou perlita de morfologia mais grossa que o material A, era de se esperar que este aço apresentasse as piores condições de difusividade efetiva, concentração de hidrogênio na sub-superfície e quantidade de *traps*, porém estas características foram mostradas pelo material A. Portanto, acredita-se que existam outros fatores microestruturais que podem influenciar nestas propriedades, os quais não puderam ser identificados por meio das técnicas metalográficas aplicadas, podendo estar relacionados principalmente à quantidade de carbonetos de nióbio e titânio, à quantidade de discordâncias, etc. (XUE e CHENG, 2011), como discutido nos próximos parágrafos.

Em trabalhos de caracterização das energias de ligação de defeitos cristalinos por meio de análises térmicas, a interfase ferrita-cementita manifestou-se numa temperatura de liberação de hidrogênio de 383 K e com uma energia de ligação de $8,4 \pm 0,7$ KJ/mol (HONG e LEE, 1983) característica de um *trap* reversível. Por outro lado, a interfase de carboneto de titânio aparece em uma temperatura de liberação de hidrogênio entre 991 e 1060 K, com uma energia de ligação de 86,9 KJ/mol, sendo caracterizado, como um *trap* irreversível (LEE e LEE, 1984). *Traps* irreversíveis agem como sítios de ancoramento do hidrogênio e reversíveis como sítios de ancoramento ou como fonte de átomos de hidrogênio, dependendo das condições de como o mecanismo de transporte de hidrogênio ocorre através da rede e do estado inicial do material (PRESSOUYRE, 1979).

Outros estudos relatam que diferenças no teor de perlita não afetaram significativamente os parâmetros de permeabilidade de hidrogênio relacionados à difusividade efetiva e número de *traps* de um tubo X65 baixo Mn, uma chapa X65 baixo Mn e um tubo X65 comercial, mostrando-se mais relevantes as diferenças nos

teores de manganês e nióbio, observando-se que o material que tem maior teor de nióbio e menor manganês apresentou menor difusividade efetiva e maior quantidade de *traps* por unidade volume (FIORI, PEREIRA, *et al.*, 2016). Entretanto, no presente trabalho, os teores de Nb e Mn nos aços estudados são muito semelhantes, portanto, a presença da perlita pode se tornar um fator relevante.

O tamanho de grão e a presença de perlita não se mostraram como fatores relevantes que afetassem a difusividade efetiva de hidrogênio e quantidade de *traps* em dois aços X70 comerciais, sendo um alto (1,2% Mn) e outro médio Mn (0,5%). Isto foi explicado pelo fato de que o aço com teor médio de Mn apresentou uma quantidade significativa de precipitados de carbonetos de nióbio e titânio, NbC e TiC, com tamanho médio de 0,8 μm , que agiram como *traps* irreversíveis. Apesar do aço X70 médio manganês ter apresentado menor difusividade efetiva de hidrogênio que o aço comercial X70, o primeiro apresentou microestrutura mais homogênea e, portanto, uniformidade nos valores de difusividade efetiva nas regiões de topo e central, contrariamente ao aço comercial que mostrou menor difusividade efetiva na região de topo que na central, causada pela anisotropia microestrutural (HAQ, MUZAKA, *et al.*, 2013).

Da mesma maneira, no trabalho de mestrado de SERRA (2017) foram observados valores superiores de difusividade efetiva de hidrogênio, menor de concentração de hidrogênio na sub-superfície e menor número de *traps* para um aço comercial X65 (1,49% Mn) em relação a um aço X65 com médio manganês (0,53% Mn), atribuído à maior quantidade de carbonetos de nióbio e de titânio neste último aço. No entanto, as características microestruturais do aço médio Mn em relação ao comercial, relacionadas à ausência de bandejamento e de linhas de segregação, fazem que este seja menos suscetível ao fenômeno de HIC.

Portanto, considerando que os testes de permeação de hidrogênio caracterizam o total da quantidade de *traps* reversíveis e irreversíveis, pode-se inferir que apesar de ter-se mostrado a diferença no teor de perlita como fator diferencial no material que mostrou a maior difusividade, menor concentração da sub-superfície de hidrogênio e menor número de *traps*, outros tipos de variáveis microestruturais que não foram caracterizados no presente trabalho, como, por exemplo, carbonetos de titânio e

nióbio, provavelmente também estão influenciando nos resultados obtidos com esta técnica.

Os três materiais exibiram inclusões em tamanhos inferiores a 10 μm em formas arredondadas e algumas com formas irregulares como visto no aço C. No entanto, estes materiais não têm suscetibilidade ao desenvolvimento do fenômeno de HIC, tal como foi comprovado nos trabalhos de GONZALEZ, HINCAPIÉ, *et al.*, (2015) e GONZALEZ, ALONSO-FALLEIROS, *et al.*, (2014), onde foi usada a solução A da norma NACE TM-0284, motivo pelo qual neste trabalho de investigação decidiu-se não efetuar este tipo de testes na solução B NACE TM-0284, considerando que esta tem um caráter menos agressivo que a solução A e portanto uma menor probabilidade de desenvolver HIC.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas e comparadas a resistência à corrosão e as propriedades de permeabilidade do hidrogênio de dois aços API 5L X65 e de uma chapa de aço API 5L X65, todas com baixo teor de manganês e alto nióbio, e com composições químicas e propriedades mecânicas bastante similares. Os resultados obtidos foram correlacionados com variáveis microestruturais e permitiram concluir que:

- Os três aços estudados são constituídos de matriz ferrítica e uma leve quantidade de microconstituente M/A, além de uma pequena fração de perlita nos aços A e C. O aço C, diferentemente dos aços A e B, que apresentam apenas inclusões arredondadas, exibe inclusões arredondadas e irregulares. Além do mais, a fase constituída de perlita apresentou-se mais grossa no aço C quando comparada ao aço A.
- Em todos os meios investigados o aço C apresentou menor resistência à corrosão que os aços A e B. No meio naturalmente aerado observou-se valores similares de impedância para os aços A e B. Por outro lado, nos meios desaerados e saturado com H_2S , o aço B mostrou valores superiores de impedância, relacionados com as características microestruturais anteriormente mencionadas, onde o aço B não exibiu presença de perlita.
- No que se refere aos resultados dos ensaios eletroquímicos realizados na solução B da norma NACE, TM-0284 (2011), verificou-se, para todos os aços, a seguinte ordem crescente de agressividade em relação à resistência à corrosão: meio saturado com H_2S < meio naturalmente aerado < meios desaerados. Ensaio realizados no meio desaerado com diferentes pHs indicaram que a ação deletéria do H_2S sobre a corrosão dos aços investigados está fortemente relacionada à despolarização da reação anódica quando este gás é introduzido no eletrólito teste. Assim, a diminuição do pH da solução B da norma NACE, TM-0284 (2011) quando da saturação com H_2S exerce efeito secundário no aumento da velocidade de corrosão dos aços.
- No que se refere à morfologia da corrosão, o meio saturado com H_2S mostrou a formação de produtos de corrosão característicos de uma camada preta, uniforme e pouco aderente de sulfetos de ferro. O meio aerado mostrou a formação de corrosão

uniforme de cor marrom, observando-se também uma forte corrosão localizada, desenvolvida perto das inclusões. No meio desaerado (pH 5 e pH 8,2) foi observada uma leve degradação uniforme do material. A caracterização microestrutural feita em regiões demarcadas com microdurômetro no meio desaerado e com pH 5, demonstrou que a corrosão é preferencialmente desenvolvida em regiões onde foram observadas previamente ilhas de perlita, além de se verificar uma forte corrosão localizada na interfase entre as inclusões e o material base.

- A impedância aumenta em relação ao tempo no meio saturado com H_2S nos três aços estudados. No entanto, foram observadas algumas quedas atribuídas à falta de aderência da camada de sulfetos de ferro, constatando-se o destacamento e precipitação de produtos de corrosão no fundo do recipiente de ensaio. Este processo pode gerar a formação de corrosão galvânica entre o sulfeto de ferro formado e o material exposto, aumentando momentaneamente a intensidade do ataque corrosivo. Contudo, apesar das quedas esporádicas da impedância, globalmente, esta continuou aumentando paulatinamente, atingindo um máximo ao final das 24h de ensaio, verificando-se finalmente uma espessa camada de sulfetos de ferro distribuída uniformemente sobre o material, a qual é facilmente removível.
- Resultados de difração de raios X (DRX) mostraram que houve formação de sulfeto de ferro na forma metaestável de macknavita (Mackinawite) como único produto de corrosão, em corpos de prova que foram submetidos a testes de imersão em meio saturado com H_2S em 2h e em 24h, observando-se uma maior intensidade dos picos de macknavita após 24h de ensaio. A camada de produtos de corrosão não tem caráter protetor, porém o aumento da sua espessura faz com que se diminua a cinética de corrosão.
- Resultados de permeabilidade de hidrogênio mostraram que o aço B tem os maiores valores de difusividade efetiva, menor concentração de hidrogênio na sub-superfície e menor número de *traps* calculados pelo método t_{lag} em relação aos aços A e C, vinculado principalmente à ausência de perlita na microestrutura. No entanto, outros fatores microestruturais que não foram caracterizados podem influenciar nos resultados, tais como o teor de carbonetos de nióbio e titânio, segundo o descrito por outros autores que trabalharam com aços baixo Mn e alto Nb. Apesar disso, a distribuição e morfologia dos defeitos microestruturais destes aços, relacionados principalmente à ausência de linhas de segregação e ausência de bandejamento,

estão relacionados com uma baixa suscetibilidade ao fenômeno de HIC, segundo como foi demonstrado em resultados prévios obtidos nestes materiais de caracterização de HIC em solução A da norma NACE TM-0284.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho, algumas sugestões serão feitas a fim de continuar acrescentando os conhecimentos relacionados ao uso de aços ARBL em meios *sour*.

- Considerar o efeito do uso de CO₂ nos meios para o estudo do trincamento induzido pelo hidrogênio, permeabilidade do hidrogênio e corrosão, considerando as altas concentrações deste gás nas jazidas de petróleo e gás junto com o H₂S.
- Usar técnicas com maior poder de resolução e que permitam identificar outras variáveis na microestrutura dos materiais, tal como a microscopia eletrônica de transmissão, a fim de identificar precipitados como carbonetos e nitretos de nióbio e titânio, assim como discordâncias, com o propósito de verificar a influência que estes têm na permeação de hidrogênio em aços ARBL.
- Desenvolver estudos específicos aplicando circuitos equivalentes de EIS para identificar a formação e crescimento da camada de produtos de corrosão em meios *sour*.
- Efetuar estudos de permeabilidade de hidrogênio em solução A da norma NACE TM0284-2011 nos materiais usados neste trabalho, a fim de verificar a influência da formação de produtos de corrosão na difusividade efetiva e na concentração sub-superficial de hidrogênio.
- Incluir o uso de equipamentos que induzam movimento no corpo de prova através do fluido, a fim de estudar a corrosão em condições reais de fluxo dos eletrólitos ao longo das tubulações.
- Estudar a cinética de corrosão e a permeabilidade do hidrogênio em condições variáveis de temperatura.

9. REFERÊNCIAS

AKIO, G. S. Influência da Microestrutura Sobre a Resistência à Corrosão do Aço API 5L X65. São Paulo: Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2013.

AL-ANEZI, M. A.; FRANKEL, G. S.; AGRAWAL, A. K. Susceptibility of Conventional Pressure Vessel Steel to Hydrogen-Induced Cracking and Stress- Oriented Hydrogen-Induced Cracking in Hydrogen Sulfide-Containing Diglycolamine Solutions. Corrosion Engineering , San Antonio, TX., v. 55, n. 11, p. 1101-1109, 1999.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE API. Specification for Line Pipe ANSI/API 5L ISO 3183/2007. Washington, D.C., p. 1-153. 2007.

ANUMOLU, R. et al. On the Determining Role of Microstructure of Niobium-Microalloyed Steels With Differences in Impact Toughness. Materials Science and Engineering, Louisiana, USA. , v. A 491, p. 55-61, 2008.

ASHBY, M. F.; HIRTH, J. P. Perspectives in Hydrogen in Metals. [S.l.]: Pergamon Press, 1986.

ASM INTERNATIONAL. Alloying: Understanding the Basics: High-Strength Low-Alloy Steels, 2001. Disponível em: <www.asminternational.org>. Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL D1141 – 98. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, 2013. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL E112–13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, 2014. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL E3–11. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2011. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL E45–13. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, 2013. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL G148 – 97. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, 2011. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL G3 – 14. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 2013. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

BAI, P. et al. Investigations of the Diverse Corrosion Products on Steel in a Hydrogen Sulfide Environment. Corrosion Science, Beijing, China, v. 87, p. 397–406, 2014.

BAI, P. et al. Initiation and Developmental Stages of Steel Corrosion in Wet H₂S Environments. Corrosion Science, Beijing, China, v. 93, p. 109–119, 2015.

BAI, P.; ZHENG, S.; CHEN, C. Electrochemical Characteristics of the Early Corrosion Stages of API X52 Steel Exposed to H₂S Environments. Materials Chemistry and Physics, v. 149, p. 295 - 301, 2015.

BAI, Y.; BAI, Q. Subsea Pipelines and Risers. 1. ed. Oxford, UK: Elsevier, 2005.

BAYLISS, D. A.; DEACON, D. H. Steelwork Corrosion Control. New York: Taylor & Francis , 2002.

BETA - KIRKWOOD, PHIL - CRESSWELL CONSULTANS LTD. International Seminar on Ultra Sour Service, Low Manganese Linepipe Steel. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), 2012. Disponível em: <<http://www.beta-metallurgy.co.uk/ultra-sour-service>>.

BEZERRA, P. S. A.; JÓIA, C. J. B. M.; ASSUNÇÃO, F. C. R. Proceedings of 18 Congresso Brasileiro de Corrosão. Rio de Janeiro: ABRACO. 1995.

BILLINGHAM, J. et al. Review of the Performance of High Strength Steels Used Offshore. Bedfordshire: Cranfield University, 2003.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. Modern Electrochemistry. Pennsylvania, USA: Plenum Press, New York, p. 1265-1349, v. 1, 1970.

CAI, M.; PARK, S. Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Journal of The Electrochemical Society, Albuquerque, New Mexico. , v. 143, p. 3895-3902, 1996.

CALOI, C. Dissertação: Análise da Soldabilidade do Aço API 5L X 80 por Meio dos Testes Tekken e de Implante. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 2008.

CARNEIRO, R. A.; RATNAPULI, R. C.; LINS, V. F. C. The Influence of Chemical Composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking. *Materials Science and Engineering*, Belo Horizonte., v. A357, p. 104 - 110, 2002.

CARVALHO, S. L. S. Investigação da Permeabilidade de Hidrogênio em Aço Alta Resistência Baixa Liga Grau X80 Contendo Nióbio. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

CHENG, X. L. et al. Corrosion of Iron in Acid Solutions with Hydrogen Sulfide. *Corrosion Science* , v. 54, n. 5, p. 369-376, 1998.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKY, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. *The Royal Society*, Philadelphia, p. 90-102, 1962.

DONG, C. F. et al. Effects of Hydrogen-Charging on the Susceptibility Of X100 Pipeline Steel to Hydrogen-Induced Cracking. *International Journal of Hydrogen Energy* - Elsevier, Beijing, China, v. 34, p. 9879 - 9884, 2009.

DONG, C. F. et al. Hydrogen-Induced Cracking and Healing Behaviour Of X70 Steel. *Journal of Alloys and Compounds*, Beijing, China, p. 966–972, 2009.

DOYAMA, L. H. Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

DRAZIC, D. M.; VASCIC, V. The Inflection Point on the Polarization Curve and Its Use in Corrosion Rate Measurements. *Corrosion Science*, Belgrade, Yugoslavia, v. 25, p. 483-491, 1985.

FALLAHMOHAMMADI, E. et al. Hydrogen Diffusion Into Three Metallurgical Microstructures of a C-Mn X65 And Low Alloy F22 Sour Service Steel Pipelines. *International journal of hydrogen energy*, Milan, v. 39, p. 13300-13313, 2014.

FIORI, M. A. P. et al. Efeito do Teor de Nióbio e Manganês Sobre a Permeabilidade de Hidrogênio e Comportamento Eletroquímico de Aços Para Tubos API 5L X65 Sour em Meio Contendo H₂S. *INTERCORR*, Búzios/RJ, 2016.

FRAGIEL, A. et al. Microstructural Characteristics of Different Commercially Available API 5L X65 Steels. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, México D.F, v. 8, p. 115-119, 2005.

GALVAN, M. R. et al. Effects of Turbulent Flow on the Corrosion Kinetics of X52 Pipeline Steel in Aqueous Solutions Containing H₂S. *Materials and Corrosion*, v. 55, p. 586-593, 2004.

GENTIL, V. Corrosão. 3^o Edição. ed. Rio de Janeiro : LTC. Livros Técnicos e Científicos , 1996.

GERUS, B. R. D. Detection and Mitigation of Weight Loss Corrosion in Sour Gas Gathering Systems. Society of Petroleum Engineers. Symposium on Sour Gas and Crude, Tyler, Texas, 1974.

GINZBURG, V. B. Metallurgical Design of Flat Rolled Steels: Primary and Secondary Steelmaking. Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A: CRC Press. Marcel Dekker, Inc., 2004.

GONZÁLEZ, . F. et al. Characterization of a Low Manganese, Niobium Microalloyed Pipeline Steel For Sour Service. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2014.

GONZALEZ, M. et al. Characterization of a Low Manganese Niobium Microalloyed Pipeline Steel For Sour Service. CSM Steel Congress Baosteel Biennial Academic Conference. Shanghai, China: [s.n.]. 2015.

GONZALEZ, R. M. et al. Characterization of a New Low Manganese, Niobium Microalloyed Steel for Sour Service. 69 Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2014.

GORNI, A. A.; DA SILVEIRA, J. H. D. Accelerated Cooling of Steel Plates: The Time Has Come. *Journal of ASTM International*, Cubatão SP, Brazil. , v. 5, 2008.

GRAY, J. M. Technology of Microalloyed Steel For Large Diameter Pipe. Applied Science Publishers Ltd, New York, p. 95-112, 1973.

GRAY, J. M. Low Manganese Sour Service Linepipe Steel. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar., São Paulo, Brasil., 2012.

GRIMPE, F. et al. Development, Production and Application of Heavy Plates in Grades up to X120. 1° International Conference Super High Strength Steels , Roma, Italia , 2005.

GUO, J. et al. Influence of Carbon Content and Microstructure on Corrosion Behaviour of Low Alloy Steels In a Cl Containing Environment. Corrosion Science, Beijing, China, v. 51, p. 242–251, 2008.

GUO, Y. B. et al. Effect of Microstructure Variation on the Corrosion Behavior of High-Strength Low-Alloy Steel in 3.5 wt% NaCl Solution. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Tianjin, China. , v. 22, n. 6, p. 604-612, 2015.

HAQ, A. J. et al. Effect of Microstructure and Composition on Hydrogen Permeation in X70 Pipeline Steels. International Journal of Hydrogen Energy, Wollongong, Australia, v. 38, p. 2544-2556, 2013.

HILENBRAND, H. G.; GRAS, M.; KALVA, C. Development and Production of High Strength Pipeline Steels. EUROPIPE GmbH, Ratingen, Germany, 2002.

HILL, R. T. Offshore Oil and Gas Development Activities and Challenges. International Symposium On Microalloyed Steels for the Oil And Gas Industry , Houston, p. 15-26, 2006.

HINCAPIE, D. L. Tese: Corrosão, Permeabilidade e Danos Provocados por Hidrogênio em Aços Microligados. São Paulo: Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, 2016.

HINCAPIE, L. D. Dissertação: Resistência à Corrosão e ao Trincamento Induzido por Hidrogênio de Aços para Tubos API 5L X65. São Paulo, Brasil: Universidade de São Paulo, 2012.

HIRTH, J. P. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. METALLURGICAL TRANSACTIONS A, Ohio, USA. , v. 11A, p. 861-890, 1980.

HONG, G. W.; LEE, J. Y. The Measurement of the Trap Binding Energy by the Thermal Analysis Technique. Pergamon Press Ltd., Seoul, Korea, v. 17, p. 823-826, 1983.

HU, J.; CAO, S.; XIE, J. EIS Study on the Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel In 3% Nacl Solution. Anti-Corrosion Methods and Materials, Suzhou, China, v. 60, p. 100-105, 2013.

HUANG, F. et al. Effect of Microstructure and Inclusions on Hydrogen Induced Cracking Susceptibility and Hydrogen Trapping Efficiency of X120 Pipeline Steel. *Materials Science and Engineering*, Beijing, China, v. 527, p. 6997–7001, 2010.

HUANG, F. et al. Hydrogen-Induced Cracking Susceptibility and Hydrogen Trapping Efficiency of Different Microstructure X80 Pipeline Steel. *Springer Science+Business Media*, Wuhan, China. , p. 715-722, 2010.

JERNKONTORET. Chart for Determining the Inclusion Content of Steel. Jernkontoret, Stockholm Sweden, 2016. Disponivel em: <<http://www.jernkontoret.se/sv/om-oss/biblioteket/>>.

JIN, T.; LIU, Z.; CHENG, Y. Effect of Non-Metallic Inclusions on Hydrogen-Induced Cracking of API5L X100 Steel. *International Journal of Hydrogen Energy* , Calgary, Alberta, Canada, v. 35, p. 8014-8021, 2010.

JONES, D. A. Principles and Preventions of Corrosion. Segunda edição. ed. United States of America. : Prentice - Hall, Inc., 1996.

JORCIN, J. B. et al. CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1473–1479, 2006.

KANE, R.; CAYARD, M. S. Roles of H₂S in the Behavior of Engineering Alloys: A Review of Literature and Experience. NACE International. Intercorr-CLI-International ILC. Corrosion 98, Houston, Texas, 1998.

KAWASHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. Hydrogen Electrode Reaction and Hydrogen Embrittlement of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. *CORROSION* , v. 32, 1976.

KIM, W. K. et al. Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking of HSLA Steels. *Corrosion Science*, Republic of Korea, v. 50, p. 3336–3342, 2008.

KIRKANDS, J.; PIKUL, J. ASTM STP 1086 Corrosion in Natural Waters. Seawater Corrosivity Around the World: Results from Three Years of Testing. ASTM: American Society for Testing and Materials. Philadelphia , p. 2-36. 1990.

LEE, H. G.; LEE, J. Y. Hydrogen Trapping by Tic Particles In Iron. *Acta Metallurgica - ScienceDirect.com*, Seoul, Korea, v. 32, p. 131-136, 1984.

LEE, J. Y.; LEE, S. M. Hydrogen Trapping Phenomena in Metals with B.C.C. and F.C.C. Crystal Structures by the Desorption Thermal Analysis Technique. Surface and Coatings Technology., Seoul, South Korea., p. 301-314, 1986.

LEE, K. L. J.; NESIC, S. The Effect of Trace Amount of H₂S on CO₂ Corrosion Investigated by Using the EIS technique. Corrosion, Athens, USA, p. 1-16, 2005.

LEVIE, R. On Impedance Measurements: The Determination of the Double Layer Capacitance in the Presence of an Electrode Reaction. Electrochimica Acta, Baton Rouge, USA., v. 10, p. 395-402, 1965.

LIU, Q. et al. Hydrogen Trapping in Some Advanced High Strength Steels. Corrosion Science, Shanghai, China, v. 111, p. 770–785, 2016.

LUU, W. C.; WU, J. K. The Influence of Microstructure on Hydrogen Transport in Carbon Steels. Corrosion Science, Keelung, Taiwan, v. 38, p. 239-245, 1996.

MA, H. et al. The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron Under different Conditions. Corrosion Science, Republic of China, v. 42, p. 1669±1683, 2000.

MACDONALD, D. D.; SYRETT, B. C. A Thermodynamic Analysis of Corrosion Phenomena in High Salinity Geothermal Brines. Geothermal Systems Materials: A Workshop/Symposium. Austin, Texas: Radian Corporation. 1978. p. 124-177.

MARTINS DE ARAÚJO, D. S. Influência do Tratamento Térmico Sobre a Resistência à Corrosão de Aço Alta Resistência Baixa Liga. São Paulo: Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2014.

MCNABB, A.; FOSTER, P. K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Wellington, New Zealand, v. 227, p. 618-627, 1963.

MIGLIACCIO, R. I. Trabalho de Formatura: Desempenho Quanto à Resistência à Corrosão de um Aço Alta Resistência Baixa Liga em Presença de Sulfeto. São Paulo, Brasil.: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

MINERALS MANAGEMENT SERVICE. Naturalgas.org, 2013. Disponível em: <<http://naturalgas.org/naturalgas/extraction-offshore/>>. Acesso em: 2016.

NACE INTERNATIONAL. Standar Test Method 0284-Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen Induced Cracking. Nace International. Houston , p. 1-19. 2011.

NAGLE, A. B. Tubo API 5L X80: Desempenho Quanto à Corrosão na Presença de Sulfeto. São Paulo: Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2013.

NAYAK, S. S. et al. Microstructure and Properties of Low Manganese and Niobium Containing HIC Pipeline Steel. Materials Science and Engineering A, Louisiana, USA. , v. 494, p. 456–463, 2008.

NEWMAN, R. C.; MARCUS, P. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Second Edition. ed. Manchester, England: MARCEL DEKKER, INC, 2002.

OGDEN, B. L. Sulfide Stress Cracking - Practical Aplication to the Oil and Gas Industry. Southwest Petroleum Short Course. [S.l.]: Texas Tech University. 2005. p. 1-34.

OKONKWO, P. C. et al. Corrosion Behavior of API X100 Steel Material in a Hydrogen Sulfide Environment. Journal Metals, Qatar, v. 7, p. 1-12, 2017.

ORAZEM, M.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. New Jersey: [s.n.], 2008.

ORIANI, R. A. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. Acta Metallurgica, Pennsylvania, USA. , v. 18, p. 147-157, 1970.

PALMER, A. C.; KING, R. A. Subsea Pipeline Engineering. 2. ed. Oklahoma, USA: PennWell Corporation, 2008.

PARK, G. T. et al. Effect of Microstructure on the Hydrogen Trapping Efficiency and Hydrogen Induced Cracking of Linepipe Steel. Corrosion Science, Republic of Korea, v. 50, p. 1865–1871, 2008.

PARONI, A. S. M. Tese de Doutorado: Estudo do Comportamento Eletroquímico da Liga UNS N07090 em Diferentes Concentrações de Ácido Sulfúrico. São Paulo: Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2015.

PENG, X. Y.; CHENG, Y. F. A Comparison of Hydrogen Permeation and the Resulting Corrosion Enhancement of X65 and X80 Pipeline Steels. Canadian Metallurgical Quarterly, Calgary, Canada, v. 53, p. 107-111, 2014.

PRESOUYRE, G. M. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. *Acta Metallurgica*, United Kingdom, v. 28, p. 895-911, 1980.

PRESSOUYRE, G. M. A Classification of Hydrogen Traps in Steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 10A, n. American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME, p. 1571-1573, 1979.

PRETORIUS, E. B.; OLTMANN, H. G.; SCHAT, B. T. An Overview of Steel Cleanliness From an Industry Perspectiv. *AISTech Conference Proceedings - Nucor Steel Berkeley*. [S.l.]: Association for Iron & Steel Technology. 2013.

QUISPE, A. J. et al. Caracterização Microestrutural e Corrosão de Aços Microligados com Diferentes Teores de Mn e Nb. *ABRACO - INTERCORR*, Búzios/RJ, 2016.

QUISPE, A. J. M. Exame de Qualificação Mestrado: Investigação da Relação Entre a Susceptibilidade ao Trincamento Induzido pelo Hidrogênio (HIC) e Parâmetros de Resistência à Corrosão e de Permeabilidade de Tubos API 5L X65 E X80 com Diferentes Teores de Mn e Nb. São Paulo: Universidade de São Paulo USP, 2016.

RICKARD, D.; LUTHER, G. W. *Chemistry of Iron Sulfides*. American Chemical Society, Philadelphia, Pennsylvania, p. 514-562, 2007.

RIHAN, R. O. Electrochemical Corrosion Behavior of X52 and X60 Steels in Carbon Dioxide Containing Saltwater Solution. *Materials Research*, Arabia Saudi, v. 16, p. 227-236, 2013.

ROSADO, D. B. et al. Latest Developments in Mechanical Properties and Metallurgical Features of High Strength Line Pipe Steels. *Sustainable Construction and Design*, Ghent University, Department of Materials Science and Engineering, Belgium, 2013.

RUBINSTEIN, I. *Physical Electrochemistry: Principles, methods, and applications*. New York: Marcel Dekker, 1995.

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

SCHRODER, J.; SCHWINN, V.; LIESSEM, A. Recent Developments in Sour Service Line Pipe Steels. Germany: *International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry* , 2007.

SCHWEITZER, P. A. Corrosion Engineering Handbook Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals. United States of America : Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

SERRA, V. M. P. Efeito de Características Microestruturais na Difusividade do Hidrogênio em Dois Aços Grau API X65. São Paulo: Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, 2017.

SHANMUGAM, S. et al. Microstructure of High Strength Niobium-Containing Pipeline Steel. Materials Science and Engineering, v. 441, p. 215–229, 2006.

SHERIF, E. S. M. et al. Electrochemical Studies on the Corrosion Behavior of API X65 Pipeline Steel in Chloride Solutions. International Journal of Electrochemical Science, v. 8, p. 9360 – 9370, 2013.

SHIKANAI, N.; MITAO, S.; ENDO, S. Recent Development in Microstructural Control Technologies through the Thermo-Mechanical Control Process (TMCP) with JFE Steel's High-Performance Plates. JFE TECHNICAL REPORT. [S.l.]. 2008.

STALHEIM, D. G.; BARNES, K. R.; MCCUTCHEON, D. B. Alloy Desings for High Strength Oil and Gas Transmission Linepipe Steels. Vancouver: International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry, 2007.

STROBL, H. C. Influência das Inclusões sobre a Corrosão Localizada de Aços ARBL na Presença de Sulfeto. São Paulo: Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2010.

TALBOT, D.; TALBOT, J. Corrosion Science and Technology: Corrosion of Iron and Steels. United States of America: CRC series in materials science and technology, 1997.

TAU, L.; CHAN, S. Effects of Ferrite/Pearlite Alignment on the Hydrogen Permeation in a AISI 4130 Steel. Materials Letters , Taipei, Taiwan, v. 29, p. 143-147, 1996.

TAWANCY, H. M.; UL-HAMID, A.; ABBAS, N. M. Practical Engineering Failure Analysis. Columbus, Ohio: Marcel Dekker, Inc. CRC Press , 2004.

TOTTEN, G. E. et al. Steel Heat Treatment Handbook. Metallurgy and Technologies. 2. ed. Oregon, USA. : Taylor & Francis Group, LLC., 2006.

TOTTEN, G. E.; XIE, L.; FUNATANI, K. Handbook of Mechanical Alloy Design. New York : Marcel Dekker, Inc., 2004.

WEI, F. G. et al. Hydrogen Trapping in Quenched and Tempered 0.42C–0.30Ti Steel Containing Bimodally Dispersed TiC Particles. ISIJ International, Tsukuba, Japan, v. 43, p. 539–547, 2003.

WEI, F. G.; HARA, T.; TSUZAKI, K. Precise Determination of the Activation Energy for Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a Single Thermal- Desorption Spectrum. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 35, p. 587 - 597, 2004.

WEST, J. M. Basic Corrosion and Oxidation. 2. ed. [S.l.]: Ellis Horwood Ltd , Publisher, 1986.

XUE, H.; CHENG, Y. Characterization of Inclusions of X80 Pipeline Steel and Its Correlation With Hydrogen-Induced Cracking. Corrosion Science, Calgary, AB, Canada, p. 1201-1208, 2011.

ZAKOWSKI, K. et al. Influence of Water Salinity on Corrosion Risk—The Case of the Southern Baltic Sea Coast. Springer, Gdansk, Poland, v. 186, p. 4871–4879, 2014.