



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica



## **ANÁLISE DE PRODUTOS DE CORROSÃO EM AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA API 5L X60 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Matheus Fontes Corrêa

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Adriana da Cunha Rocha

Rio de Janeiro

Setembro de 2020

**ANÁLISE DE PRODUTOS DE CORROSÃO EM AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA E  
BAIXA LIGA API 5L X60 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Matheus Fontes Corrêa

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

---

Prof<sup>a</sup>. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc

PEMM/COPPE - UFRJ

---

Prof<sup>a</sup>. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.

PEMM/COPPE - UFRJ

---

Eng. Andrea Pedroza da Rocha Santos, M.Sc.

PEMM/COPPE - UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO de 2020

Corrêa, Matheus Fontes

Análise de Produtos de Corrosão em Aço de Alta Resistência e Baixa Liga API 5L X60 por Difração de Raios X/ Matheus Fontes Corrêa – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2020.

XI, 48 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Adriana da Cunha Rocha

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 43-48.

1. Corrosão. 2. Aço Alta Resistência e Baixa Liga. 3. Difração de Raios X. I. Rocha, Adriana da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Análise de Produtos de Corrosão em Aço de Alta Resistência e Baixa Liga API 5L X60.

## **Agradecimentos**

Era para eu agradecer inúmeras pessoas que fizeram parte da minha graduação.

Porém vou abrir mão do agradecimento protocolar e dedicar a somente uma pessoa:

Essa graduação é dedicada única e exclusivamente à pessoa que mais faz falta na minha vida. A pessoa que era meu colo, era meu zelo, era minha urgência, minha emergência, meu desespero, minha calma e meu amor mais verdadeiro. Minha querida mãe, dedico essa graduação a você pois sei que está muito orgulhosa aí em cima.

Te amo incondicionalmente.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

## **ANÁLISE DE PRODUTOS DE CORROSÃO EM AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA API 5L X60 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Matheus Fontes Corrêa

Setembro, 2020

Orientador: Adriana da Cunha Rocha

Curso: Engenharia Metalúrgica

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) têm sido bastante utilizados na fabricação de tubulações para o transporte de óleo e gás e, devido às condições em que esses aços são expostos, o processo corrosivo desses é bastante significativo para análise microestrutural. O desenvolvimento de diferentes processos tecnológicos para a produção de tubos de aços ARBL, tais como a laminação controlada e resfriamento acelerado, assim como a diminuição do teor de enxofre, fósforo, carbono e manganês têm levado à elaboração de materiais com propriedades mecânicas otimizadas, permitindo também um melhor controle da microestrutura. Nesse trabalho, cujo objetivo foi a determinação do processo corrosivo sofrido pelas amostras, os mecanismos utilizados foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (*X Ray Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) e a difração de Raios X. Com isso, foram analisadas diferenças e semelhanças em função das fases, composição e morfologia das amostras levando a um resultado satisfatório no que se diz respeito a determinação dos mecanismos corrosivos ocorridos.

Abstract of the Undergraduate Project, presented to POLI/UFRJ as a part of the necessary requirements to obtain the degree of Metallurgical Engineer

**ANALYSIS OF CORROSION PRODUCTS IN HIGH RESISTANCE AND LOW ALLOY  
API 5L X60 STEEL BY X-RAY DIFFERENCE**

Matheus Fontes Corrêa

September, 2020

Tutor: Adriana da Cunha Rocha

Course: Metallurgical Engineering

High-strength and low-alloy steels (HSLA) have been widely used in the manufacture of pipes for the transportation of oil and gas and, due to the conditions in which these steels are exposed their corrosive process is quite significant for microstructural analysis. The development of different technological processes for the production of HSLA steel tubes, such as controlled rolling and accelerated cooling, as well as the reduction of the sulfur, phosphorus, carbon and manganese content have led to the development of materials with optimized mechanical properties, allowing also better control of the microstructure. In this work, whose objective was to determine the corrosive process suffered by, the mechanisms used were scanning electron microscopy (SEM), with analysis by X-ray dispersive energy spectroscopy (X-ray Dispersive Energy Spectroscopy - EDS) and the X-ray diffraction. With this, differences and similarities were analyzed depending on the phases, composition and morphology of the phases, a satisfactory result with regard to the determination of the corrosive mechanisms that occurred.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
2.1	<i>AÇOS DO TIPO ARBL.....</i>	<i>2</i>
2.1.1	<i>DEFINIÇÃO E HISTÓRICO.....</i>	<i>2</i>
2.1.2	<i>COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....</i>	<i>6</i>
2.2	<i>PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DOS AÇOS ARBL.....</i>	<i>8</i>
2.2.1	<i>LAMINAÇÃO CONTROLADA.....</i>	<i>8</i>
2.3	<i>TUBULAÇÕES DE ÓLEO E GÁS.....</i>	<i>12</i>
2.4	<i>CORROSÃO EM TUBOS DE ÓLEO E GÁS.....</i>	<i>14</i>
2.4.1	<i>A CORROSÃO.....</i>	<i>15</i>
2.4.2	<i>CORROSÃO ELETROQUÍMICA.....</i>	<i>16</i>
2.4.3	<i>CORROSÃO EM COLUNAS DE PERFURAÇÃO.....</i>	<i>20</i>
2.4.4	<i>CORROSÃO EM COLUNAS EM MAR.....</i>	<i>21</i>
2.4.5	<i>CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>22</i>
2.4.6	<i>CORROSÃO SOB TENSÃO.....</i>	<i>24</i>
2.4.7	<i>FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....</i>	<i>25</i>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
3.1	<i>MATERIAIS.....</i>	<i>28</i>

3.2	<i>CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL</i> .....	28
3.2.1	<i>DRX</i> .....	29
3.2.2	<i>MEV</i> .....	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>32</b>
4.1	<i>AMOSTRA 1</i> .....	32
4.2	<i>AMOSTRA 2</i> .....	34
4.3	<i>AMOSTRA 3</i> .....	36
4.4	<i>DISCUSSÕES</i> .....	38
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>43</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tendências para dutos e os requisitos correspondentes [1].....	3
Figura 2 - Classe típica de aços API vs. limite de escoamento [10].....	5
Figura 3 - Desenvolvimento dos aços ARBL [10].....	6
Figura 4 - Evolução da laminação controlada e resfriamento acelerado.....	9
Figura 5 - Evolução do tamanho de grão da austenita e da nucleação de ferrita [15]...	11
Figura 6 - Laminação controlada em função da microestrutura obtida [7].....	12
Figura 7 - Ilustração do mecanismo eletroquímico na parede de uma tubulação.....	17
Figura 8 - Produtos de corrosão em tubulação de ferro que transportam água [28].....	19
Figura 9 - Processo de formação do filme de produto de corrosão de $FeCO_3$ [38].....	23
Figura 10 - Mecanismo do HIC em ambientes ácidos [46].....	27
Figura 11 - Representação geométrica da Lei de Bragg [50].....	30
Figura 12 - Difratoograma DRX da amostra 1.....	32
Figura 13 - EDS amostra 1.....	33
Figura 14 - MEV (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x, (d) 2000x amostra 1.....	33
Figura 15 - Difratoograma DRX da amostra 2.....	34
Figura 16 - EDS amostra 2.....	35
Figura 17 - MEV (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x, (d) 2000x amostra 2.....	35
Figura 18 - Difratoograma DRX da amostra 3.....	36

Figura 19 - EDS amostra 3..... 37

Figura 20 - MEV (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x, (d) 2000x amostra 3..... 38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Graus típicos, uso e classes de tubos [10].....	5
Tabela 2 - Principais reações químicas envolvidas no processo de corrosão de aços em presença de água e CO <sub>2</sub> [38].....	23
Tabela 3 - Composição química (% massa) do aço API 5L X60 [47].....	28
Tabela 4 - Limites de escoamento e resistência para um aço API 5L X60 [47].....	28
Tabela 5 - Porcentagem de elementos encontrada pela técnica de EDS.....	39
Tabela 6 - Fases presentes nas amostras.....	39

## 1 – Introdução

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) têm diversas aplicações nos mais vários campos da engenharia, incluindo a construção de tubos, pontes, barcos, carros e componentes estruturais [1]. A presença de microligantes atrelada à tecnologia de fabricação por laminação controlada faz com que esses aços tenham propriedades significativas como: resistência à corrosão, tenacidade, boa soldabilidade, resistência mecânica e dureza. Propriedades essas otimizadas em relação aos aços carbono comuns [1]

Em tubos API (*American Petroleum Institute*) a aplicação de procedimentos TMCP (*thermo-mechanical control process*) [1] viabilizou a redução da espessura dos dutos, favorecendo a diminuição 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.

Todavia, o uso de aços ARBL para o transporte de óleo e gás tem sido limitado devido a problemas mecânicos gerados pela influência do hidrogênio atômico e, além disso, danos em relação à corrosão superficial [2]. Portanto, para entender o mecanismo de corrosão deve-se analisar primeiramente os conceitos desses aços, assim como os possíveis ambientes que eles possam ser aplicados. Este trabalho teve como objetivo a análise das fases formadas em um aço do tipo ARBL X60 submetido à condições extremas de trabalho em ambiente de exploração de óleo e gás e seu consequente processo corrosivo. A análise destas fases foi realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura com análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (*X Ray Energy Dispersive Spectroscopy – EDS*) e a difração de Raios X, atingindo resultados os quais possibilitaram a diferenciação dos processos corrosivos ocorridos em cada amostra.

## **2 - Revisão Bibliográfica**

### **2.1 – Aços do Tipo Alta Resistência e Baixa Liga**

#### **2.1.1 – Definição e Histórico**

A junção de uma sociedade de consumo cada vez mais sofisticada com a expansão demográfica resultou em uma demanda maior por matérias-primas e energia. Para atender tais necessidades, a manutenção de uma infraestrutura com redes complexas de oleodutos e gasodutos de grande vazão se fez necessária. Dutos esses que, com o passar do tempo, foram desenvolvidos a partir de aços API (American Petroleum Institute) 5L com grande diâmetro que operam sob alta pressão para transporte de diversos fluidos como água, efluentes domésticos ou industriais, petróleo e seus derivados; gás natural, assim como mostra a Figura 1. [1]

Na década de 50, havia dois tipos de aços para aplicação nos setores de transporte, energia e construção classificados de acordo com o limite de escoamento: (a) aços de baixa resistência ( $250 < \text{limite de escoamento} < 400 \text{ MPa}$ ) caracterizados pela resistência mecânica conseguida da laminação a quente ou normalização e (b) aços de alta resistência ( $\text{limite de escoamento} > 560 \text{ MPa}$ ) temperados e revenidos (aço microligado). [2]

Contudo, estes materiais não exibiam algumas propriedades específicas requeridas para a construção de grandes estruturas utilizadas em serviços de campo como boa soldabilidade, resistência à tração e resistência à fragilização e fratura. Assim, com o passar dos anos, já em 1960 começou-se uma exigência maior nas especificações dos aços e a sua resistência mecânica não podia mais ser cumprida aumentando o teor de carbono e manganês sem comprometer a tenacidade do aço. [1]

Portanto, com objetivo de realizar inovações no setor, desenvolveram-se materiais mais resistentes através de processos como endurecimento por precipitação;

refino de grão; adição de microligantes associados a diferentes escalas de laminação a quente de alta resistência e baixa liga.

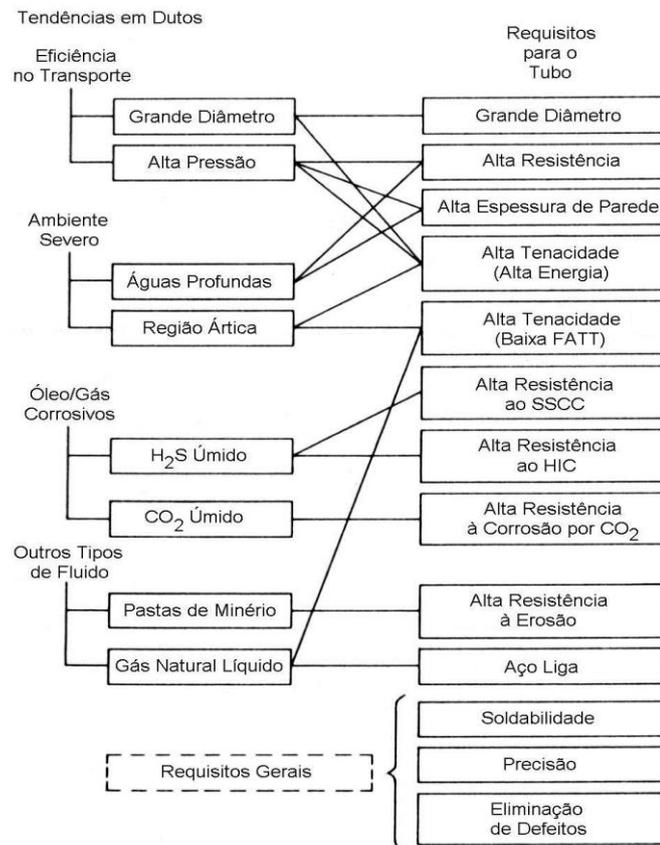


Figura 1: Tendências para dutos e os requisitos correspondentes para tubos [1].

Os aços ARBL - Alta Resistência e Baixa Liga, também conhecidos como HSLA (*High Strength Low Alloy*) - são aços que apresentam (em sua forma original mais simples) microestrutura típica de ferrita-perlita e são caracterizados por apresentarem baixos teores de carbono, em média 0,05% e no máximo 0,08%, teores de manganês de no máximo 2,0% e elementos como o vanádio, nióbio, titânio, níquel, cobre, cromo, molibdênio em quantidades muito pequenas, totalizando menos que 1%. Desse modo, junto com mecanismos adequados de conformação mecânica, como a laminação controlada, obtêm-se microestruturas que resultam em alta resistência mecânica e algumas vezes melhor resistência à corrosão do que os aços carbono laminados. [4]

São aços em que as propriedades de resistência mecânica, conformabilidade, soldabilidade e tenacidade estão balanceadas de modo que a confiabilidade e os custos totais estejam otimizados. [5]

Os primeiros estudos para o desenvolvimento dos aços ARBL tem origem na Europa, entre 1950 e 1960, no BISRA (British Iron and Steel Research Association). Em 1959 houve a construção do primeiro duto utilizando aço ARBL nos Estados Unidos além de desenvolver-se o primeiro aço X52 microligado, com baixo teor de carbono e endurecido por nióbio e vanádio em 0,10%. Durante os anos 60, o aço dominante de gasodutos era o X52, porém fraturas frágeis de grandes extensões levaram ao desenvolvimento de aços acalmados ao alumínio e assim possibilitando refino de grão e aumento de resistência mecânica e tenacidade [6,7].

No final da década de 1960 o melhor material para chapas grossas destinadas à fabricação de tubos de grande diâmetro usados na condução de gás e óleo era o definido pela norma API 5L X60, que especificava limite de escoamento mínimo de 414 MPa (60 ksi). Tubos esses produzidos por chapas grossas normalizadas de aço de baixa liga de V (0,2%), cuja resistência mecânica vinha do refino de grão e também da parcela significativa de perlita na microestrutura e da precipitação de compostos de Vanádio após a normalização [8].

Com explorações em regiões cada vez mais severas se viu necessário reduzir o peso dos tubos para diminuir os custos de construção e operação. A Tabela 1 explicita o uso dos graus típicos nesses casos em que a economia do peso é importante. Logo, maiores resistências foram demandadas sem sacrificar o nível de tenacidade e se possível com Carbono Equivalente (Ceq) mínimo para não afetar a soldabilidade. A resposta para isso veio no uso do Nb, em teores muito pequenos (0,010 a 0,050%) dando origem ao termo microligado com microestrutura perlítica-ferrítica de grão refinado e menor teor de carbono. Para esse novo tipo de aço foi desenvolvida (em torno

de 1970) uma nova rota de produção: o processo de laminação controlada ou TMCP (Thermomechanical Controlled Process), contribuindo para a evolução dos aços até o grau X70 microligado ao nióbio e vanádio com redução de tamanho de grão e teor de carbono provocando o endurecimento através da precipitação e controlando o crescimento do grão [8,9]. A Figura 3 apresenta essa evolução em função dos processos mecânicos utilizados e presença de elementos microligantes.

Tabela 1 - Graus típicos, uso e classes de tubos [10].

Classe (LE)	Graus Típicos	Uso
Min 217 MPa	API 5L A/ B/ X42/ X46/ X52/ X56	Dutos não submetidos à pressão e onde a economia em peso é importante
Min 453 MPa	API 5L X60/ X65	Dutos submetidos à média e alta pressão e onde a preocupação com a economia em peso é considerada.
Min 522 MPa	API 5L X70	Dutos submetidos a alta pressão onde a economia em peso é importante para o projeto
Min 551 MPa	API 5L X80	Dutos submetidos a alta pressão onde a economia em peso é muito importante para o projeto.

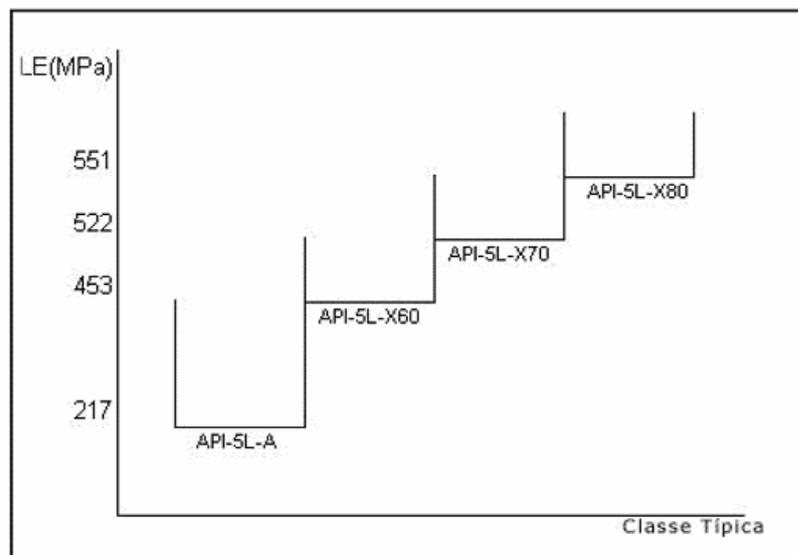


Figura 2 - Classe típica de aços API vs. limite de escoamento [10].

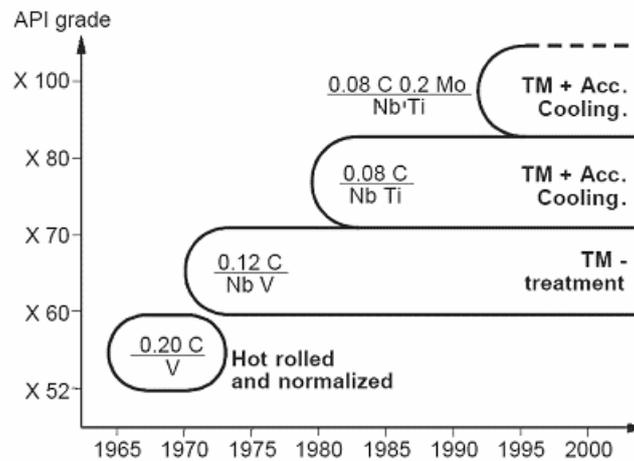


Figura 3 – Desenvolvimento dos aços ARBL [10].

Para o desenvolvimento do aço X70 com uma soldabilidade melhor foi necessária a combinação da redução de perlita (diminuição da resistência, porém compensada pelo endurecimento provocado pelo deslocamento das discordâncias) e pela precipitação.

Mudando a matriz do aço de ferrita-perlita para ferrita-bainita gera-se um aumento na resistência e tenacidade e foi o que conduziu para o desenvolvimento do aço X80 com teor de carbono e tamanho de grão menores e densidade de discordância maior [10].

### 2.1.2 – Composição Química

A adição de elementos de liga nos aços é realizada quando se deseja um ou mais efeitos, como:

- Propriedades Mecânicas
- Melhora da soldabilidade
- Ganho de resistência à corrosão dos aços para dutos.

Assim, a composição química tem efeito determinante na microestrutura [11]:

- Carbono (C): reduz a resistência à corrosão, a tenacidade e a soldabilidade; leva ao aumento da resistência à tração e a dureza. Deve ser mantido o mais baixo possível, preferencialmente abaixo de 0,06%.
- Manganês (Mn): aumenta o limite de resistência à tração, resistência à abrasão e é endurecedor por solução sólida. Faixa usual: 1,0-1,9%.
- Nitrogênio (N): contribui negativamente na tenacidade e soldabilidade. Preferencialmente deve formar nitretos (e não na forma livre) e abaixo de 60 ppm.
- Enxofre (S): aumenta a fragilidade e trincamento; forma sulfeto de manganês (MnS) que atua como sítio preferencial de acúmulo de hidrogênio, levando a trincas internas; na superfície, os sulfetos são iniciadores de pites. Em aplicações ácidas é limitado a  $< 0,005\%$
- Fósforo (P): aumenta a fragilidade e a susceptibilidade ao trincamento. Leva à formação de uma linha central de segregação. Promove o bandeamento em estruturas ferríticas/perlíticas. Para aplicações ácidas é limitado a  $< 0,015\%$ ;
- Silício (Si): usado como desoxidante nas quantidades entre 0,35 a 0,40%; estabilizador da ferrita; aumenta o limite de resistência à tração, mas diminui significativamente a tenacidade; endurecedor por solução sólida. Faixa usual: 0,1-0,5%.
- Alumínio (Al): é utilizado como desoxidante nas quantidades entre 0,02 a 0,05%; aumenta a dureza e refina o grão. Combina com o nitrogênio tirando-o da solução sólida. Faixa usual 0,015 - 0,060%.
- Nióbio (Nb): precipita carboneto de nióbio; aumenta o limite de resistência, de escoamento e a tenacidade. Grande refinador de grão e endurecedor por precipitação. Diminui a temperatura de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ , promovendo a formação de fases mais resistentes. Faixa usual: 0,02 – 0,11%.

- Vanádio (V): precipita carbonetos e nitretos de vanádio; aumenta o limite de resistência à tração, a temperabilidade e a resistência ao desgaste. Ótimo endurecedor por precipitação na presença de C>0,07% e N>60 ppm. Faixa usual: 0,02-0,1%.
- Titânio (Ti): precipita carboneto e nitreto de titânio retirando o nitrogênio de solução sólida assim como o Alumínio; aumenta o limite de resistência à tração, a temperabilidade e a resistência ao desgaste. Aumenta a ductilidade a quente. Faixa usual: 0,005 – 0,025%.
- Cobre (Cu): com o Ni presente, estabiliza a película de óxidos aumentando a resistência à corrosão atmosférica; causa endurecimento por precipitação e aumenta a resistência ao meio ácido. Em teores significativos pode causar falta de ductilidade a quente no lingotamento contínuo. Faixa usual: 0,02%-0,40% (comum à 0,25%).
- Cromo (Cr): auxilia na redução da taxa de corrosão durante a fabricação do tubo. Aumenta a resistência à fragilização por hidrogênio. Faixa Usual: 0,12 – 0,60% (usualmente 0,25%).
- Níquel (Ni): melhora a resistência à corrosão; aumenta o limite de resistência à tração e à tenacidade em baixas temperaturas. Faixa usual: 0,08 – 0,8% (comum à 0,15%).
- Molibdênio (Mo): usado em graus de resistência X70 e maiores. Aumenta o limite de resistência à tração, porém tem um alto custo. Teores típicos: 0,08-0,35%.

## **2.2 – Processos de Fabricação dos Aços ARBL**

### **2.2.1 – Laminação Controlada**

A laminação controlada é um procedimento que agrega o controle da temperatura, a quantidade de redução pré-determinada em cada passe e temperatura de acabamento bem definida. Com o auxílio das figuras 5 e 6, pode-se entender seu

mecanismo e seu objetivo básico: deformar os grãos de austenita durante o processo de laminação para obter grãos de ferrita finos durante o resfriamento, resultando em um aumento de resistência e tenacidade e a consequente redução do teor de carbono nos aços ARBL, melhorando sua soldabilidade [10].

Como a Figura 4 demonstra, a partir dos anos 70 o processo clássico de fabricação de tubos por laminação a quente e normalização foi substituído pelo processo termomecânico de laminação controlada (TMCP – Thermomechanical Controlled Process), o que permitiu a fabricação de tubos X60 e X70 microligados com vanádio e nióbio e com baixo teor de carbono e tamanho de grão [9, 12].

Ano	1970	1980	1990	2000
<u>Processos Termo-Mecânicos</u>	Laminação Controlada	Laminação Intercrítica SHT	OLAC Resfriamento Acelerado TMCP	P&D sobre Aço com TG Ultra-Fino
<u>Mecanismos de Endurecimento</u>	Refino de Grão Endurecimento por Precipitação	Endurecimento por Encruamento	Endurecimento por Martensita ou Bainita Endurecimento por Transformação	Endurecimento por Ultra-Refino de Grão
<u>Normas</u>			ASTM A841 (Aço Ref. Acet.)	JIS-SN (Constr. Civil)

Figura 4 – Evolução da laminação controlada e resfriamento acelerado [7].

Na laminação controlada, os esforços de deformação são aplicados em três estágios com faixas de temperaturas distintas:

- O primeiro estágio ocorre em temperaturas superiores a 1000°C, onde há recristalização da austenita. Os passes de deformação são aplicados sem que haja tempo suficiente para crescimento de grão após a recristalização. O tamanho da austenita recristalizada diminui com o aumento da deformação aplicada antes da

recristalização. Assim, essa etapa promove refino de grão da austenita através de ciclos sucessivos de deformação e recristalização [13].

- O segundo estágio de deformação ocorre em temperaturas intermediárias, entre 900°C e 1000°C, e os ciclos de deformação se sucedem sem que haja recristalização da austenita entre eles [13]. Nessa etapa, aumenta-se o nível de deformação dos grãos de austenita com o objetivo de se aumentar os sítios favoráveis à nucleação de ferrita. A maior quantidade de sítios de nucleação de ferrita faz com que se obtenha microestrutura de ferrita refinada ao se atingir a temperatura de transformação de austenita em ferrita na etapa subsequente do processamento [14].
- O terceiro e último estágio de deformação ocorre em temperaturas inferiores à temperatura de transformação da austenita em ferrita. A ferrita sofre encruamento durante a deformação elevando suas propriedades mecânicas, e a austenita sofre encruamento adicional, em relação ao segundo estágio, aumentando os sítios para nucleação da ferrita refinada no resfriamento subsequente. A austenita, agora encruada, graças ao resfriamento da chapa após sua laminação a quente, gera uma microestrutura com núcleos na matriz e eleva-se a resistência mecânica e a tenacidade da chapa que originará o tubo [14].

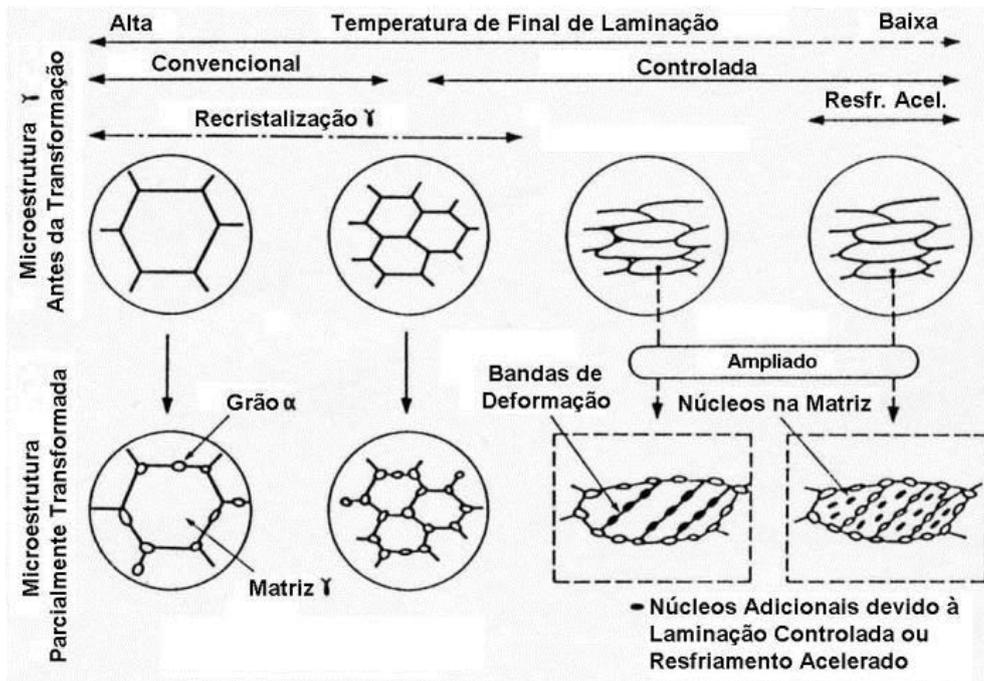


Figura 5: Evolução do tamanho de grão da austenita e da nucleação da ferrita [15].

Tanto na laminação convencional como na laminação controlada a nucleação da ferrita ocorre nos contornos de grão, porém na controlada a nucleação ocorre também nas bandas de deformação intragranulares em função do encruamento da austenita, refinando ainda mais a microestrutura.

O refino de grão é o único método pelo qual a resistência e a tenacidade podem ser simultaneamente melhoradas. O próximo passo foi adicionar o resfriamento acelerado de chapas após a laminação através da aplicação de água e assim obter a nucleação da ferrita também em toda a área dos grãos austeníticos prévios, e não somente em suas bandas de deformação e contornos de grão como na laminação controlada convencional e assim uma consequente microestrutura ainda mais refinada com maior resistência mecânica e tenacidade [1].

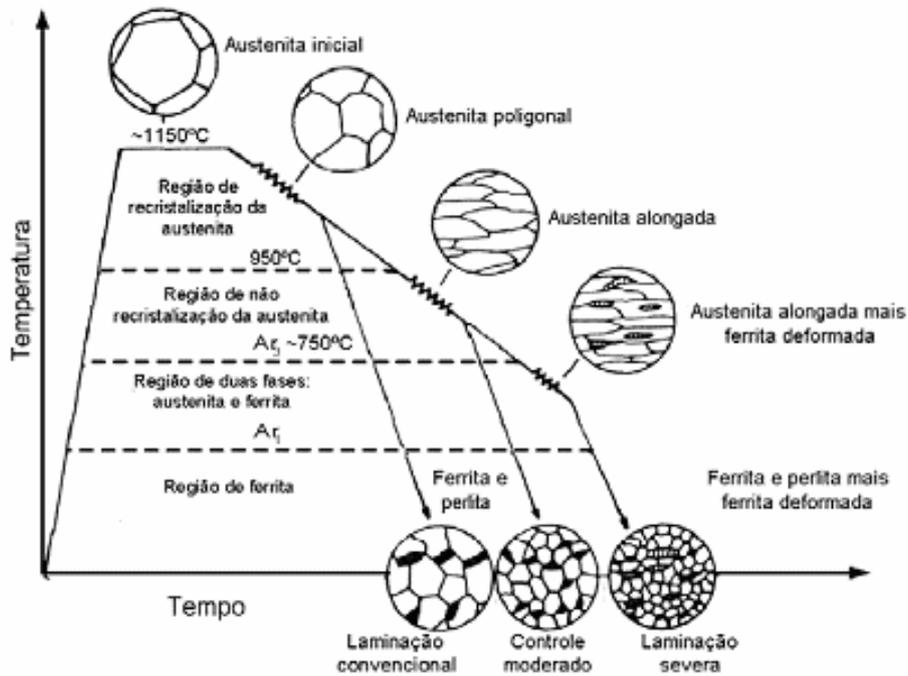


Figura 6: Laminação controlada em função da microestrutura obtida [7].

### 2.3 – Tubulações para aplicações em óleo e gás

Os aços API 5L são utilizados em malhas dutoviárias que são responsáveis pelo transporte de petróleo e seus derivados, desde as regiões produtoras até os centros consumidores [16].

Os aços ARBL são utilizados com sucesso em aplicações de custo relativamente baixo, boa resistência mecânica e tenacidade em função principalmente da sua composição química e controle do processo termomecânico de fabricação e da microestrutura final (pequeno tamanho de grão e precipitados finamente dispersos na matriz). Esses aços são empregados em tubos, vasos de pressão, estruturas navais, tanques, construção civil, entre outros pois o transporte de gás natural, petróleo e derivados demandam elevada resistência para que os tubos possam resistir às elevadas pressões e agressividade do meio de trabalho [17].

As vantagens na utilização dos aços de ARBL para fabricação de tubos tem motivado o desenvolvimento de novos aços para a fabricação de tubos [17]:

- Utilização de tubos com propriedades mecânicas superiores contribui para a redução de custos dos projetos da tubulação;
- Viabilizar a utilização de espessuras de parede menores, mantendo-se a mesma pressão de serviço;
- Redução do peso dos tubos e da quantidade de solda depositada em cada junta;
- Possibilidade do dimensionamento de linhas com pressões de trabalho maiores.
- Aumento da eficiência de transporte pelo uso de tubulações de maiores diâmetros
- Possibilidade de aumento de pressão da operação através do aumento da espessura ou da resistência mecânica
- Aumento da tenacidade para uso em regiões frias
- Aumento da resistência a corrosão para transporte de óleo ou gases agressivos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S)
- Aplicação de revestimento externa para aumentar a resistência à corrosão ambiental e revestimentos internos, visando diminuir o coeficiente de atrito
- Melhoria da soldabilidade especialmente com respeito a soldas em campo.

Um dos aspectos mais importante na soldabilidade é a susceptibilidade ao trincamento a frio na zona afetada termicamente: combinação de tensões internas do cordão e presença de hidrogênio numa região de baixa ductilidade devido à formação de constituintes duros na microestrutura. Essa possibilidade de ocorrência de trinca pode ser calculada pelo Carbono Equivalente, cujo elemento mais significativo é o próprio carbono pois influencia na dureza da microestrutura martensítica e bainítica [17].

Esse termo significa a capacidade do aço endurecer em função da composição química e é um cálculo, como dito anteriormente, que permite analisar preliminarmente

o comportamento do material à susceptibilidade ao trincamento por resfriamento. Porém uma maior redução no carbono equivalente tornou-se possível com procedimentos de melhoria no processamento termomecânico, como a laminação controlada, dentre outros [1].

O cálculo do  $C_{eq}$  pode ser feito de diversas maneiras como por exemplo [18]:

- Equação 1: equação de Ito-Bessyo ( Parameter of crack measurement – Pcm)

$$CE(P_{cm}) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B$$

Desenvolvida para aços ARBL e utilizada quando o aço possui teores de carbono menores ou iguais a 0,12%.

- Equação 2: Obtenção do Carbono Equivalente

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

Desenvolvida para cálculo quando o teor de carbono é superior à 0,12%.

Todas as fórmulas listadas acima foram determinadas por correlação estatística a partir de resultados de trincamento a frio e da máxima dureza prevista. O Carbono é o elemento mais significativo, sendo o responsável pela dureza da microestrutura martensítica e, em menor grau, também pela dureza na microestrutura bainítica.

## 2.4 – Corrosão em tubos de óleo e gás

A corrosão é uma das causas mais predominantes de falhas de oleodutos na indústria do petróleo e representa entre um quarto a dois terços do tempo de inatividade total na indústria. Estudos mostram que mais de 60% dos campos de petróleo estão sendo desenvolvidos em ambientes altamente corrosivos: elevado teor de salinidade, elevadas pressões e temperaturas [19].

### 2.4.1 – A Corrosão

O fenômeno da corrosão se baseia em reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e obedecem a princípios estabelecidos. O fato de a corrosão ser, geralmente, uma reação de superfície, faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. Nos metais, a deterioração é causada pelo ataque químico ou eletroquímico do meio ambiente associados ou não a esforços mecânicos resultando em perda de material [20].

A dissolução do metal, geralmente, se dá através da reação de corrosão (redução do ferro) e a formação de filme não metálico sobre a superfície (reação de oxidação), simultaneamente, ou seja, sempre que há oxidação (perda de elétrons) há redução (ganho de elétrons). Por isso é de suma importância o conhecimento das condições de serviço. As formas de corrosão podem ser classificadas e separadas de diversas formas como [20]:

- Quanto a morfologia: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou pite, intergranular, intragranular, fragilização por hidrogênio.
- Quanto as causas ou mecanismos: aeração diferencial, eletrolítica, galvânica, solicitações mecânicas, seletiva, fragilização por hidrogênio.
- Quanto aos fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão.
- Quanto ao meio corrosivo: atmosférica, solo, microorganismos, água do mar, sais fundidos.
- Quanto à localização de ataque: por pite, uniforme, intergranular, transgranular.

## 2.4.2 – Corrosão Eletroquímica

A causa mais influente do processo de corrosão na indústria de petróleo é o contato dos materiais metálicos com ambientes aquosos e enferrujados, ou seja, a corrosão eletroquímica [21].

Para que esse tipo de corrosão ocorra se faz necessária a presença de quatro elementos [22]:

- Ânodo: polo que ocorre a corrosão, reações de oxidação (polo negativo).
- Cátodo: polo das reações de redução (polo positivo).
- Eletrólito: íons dissolvidos que envolvem o cátodo e ânodo.
- Ligação elétrica entre cátodo e ânodo.

Quando os metais entram em contato com um eletrólito, tem-se a geração de regiões com diferentes potenciais eletroquímicos dando origem a uma pilha e, posteriormente, um processo corrosivo. Portanto, a corrosão será função do meio, do material e das condições operacionais e além disso o fato de dutos apresentarem estruturas metálicas que podem ser envolvidas por substâncias condutoras como a água do mar por exemplo, aumenta a susceptibilidade ao mecanismo corrosivo [22].

Assim como a Figura 7 ilustra, no polo negativo (ânodo) ocorre a liberação de elétrons com a reação de oxidação e o acúmulo desses gera um potencial elétrico criando um fluxo de cargas até o polo positivo (cátodo). Após isso, o excesso de elétrons é neutralizado pela reação de redução ou pelos íons do eletrólito, obtendo assim a corrosão eletroquímica [23].

A corrosão no polo anódico tem prosseguimento desde que o circuito elétrico seja mantido e os íons metálicos sejam removidos em função de combinarem-se com outros elementos formando produto de corrosão. Uma característica significativa da

corrosão eletroquímica é a possibilidade do ânodo e cátodo estarem próximos ou a quilômetros de distância [23].

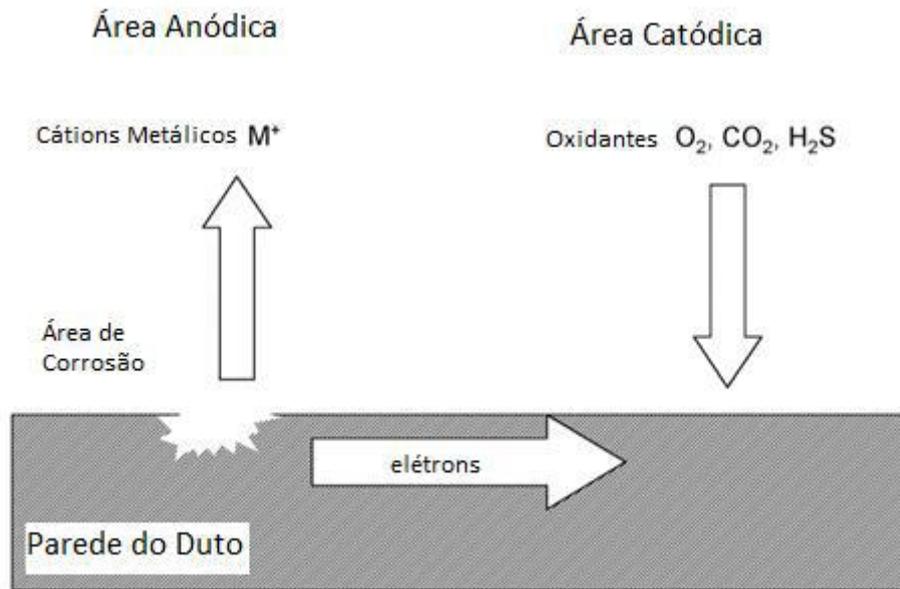
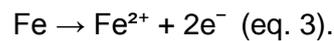


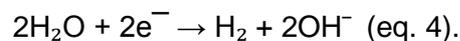
Figura 7: Ilustração do mecanismo eletroquímico na parede de uma tubulação [17].

Considerando-se a parede da tubulação que está em contato direto com a água, as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem são [24]:

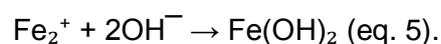
Reação anódica (tubulação; oxidação):



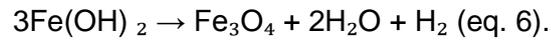
Reação catódica (fluido transportado; redução):



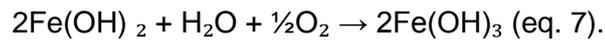
Neste processo, os íons Fe<sup>2+</sup> migram em direção à região catódica, enquanto os íons OH<sup>-</sup> direcionam-se para a anódica. Assim, em uma região intermediária, ocorre a formação do hidróxido ferroso:



Em meio com baixo teor de oxigênio (meios desaerados), o hidróxido ferroso sofre a seguinte transformação:



Por sua vez, caso o teor de oxigênio seja elevado (meios aerados), tem-se:



O  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (óxido hidratado) existe sob duas formas:

- $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$  (goethita) não-magnético e
- $\gamma\text{-FeO} \cdot \text{OH}$  (lepidocrocita), magnético.

A  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e a  $\beta\text{-FeO} \cdot \text{OH}$  (akaganeita) são óxidos não hidratados. A presença desses óxidos (considerados não-protetores) pode indicar a contaminação dos fluidos produzidos por  $\text{O}_2$ , ou oxidação da amostra. Já a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), de cor verde, se hidratada, ou preta, se anidra, geralmente está relacionada à formação de filmes protetores [25].

Na presença de oxigênio podem ser formados [26]:

- Lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )
- Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )
- Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .)
- Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .)

Já em ambientes com ausência de oxigênio ocorre a formação de óxido férrico de acordo com a equação 6 [26].

Além do oxigênio, há outros fatores presentes no meio que influenciam no tipo de produto de corrosão são: temperatura, ph e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , cloretos, carbonatos e íons sulfato. As camadas de produtos de corrosão impedem a difusão do oxigênio proveniente do ambiente para a superfície metálica modificando a dinâmica das reações químicas [27].

A figura 8 mostra a formação e composição dos produtos de corrosão em tubulação de água. A formação destes compostos depende de parâmetros da água (ph, alcalinidade, concentração de matéria orgânica natural e de oxigênio dissolvido), flutuações sazonais de temperatura, atividade microbiológica e uso de inibidores de corrosão [28].

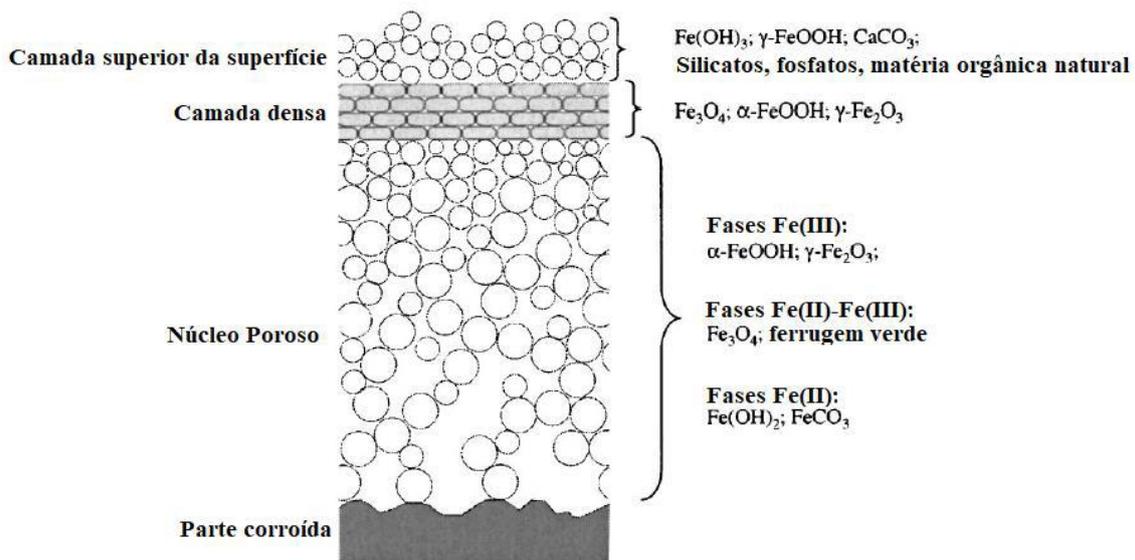


Figura 8: Produtos de corrosão encontrados em tubulação de ferro que transportam água [28].

### 2.4.3 – Corrosão em Colunas de Perfuração

As colunas de perfuração são equipamentos importantes na área de exploração de petróleo, tanto em poços *onshore* (perfuração em Terra) como em poços offshore (perfuração em mar). Porém, com o passar do tempo e com a exposição ao meio em que está exposto, podem apresentar um efeito corrosivo [29].

A corrosão é um processo químico muito comum na área petrolífera em função do petróleo bruto não ser extremamente puro quando retirado do poço, além da exposição ao meio em que a coluna está inserida. O petróleo é constituído basicamente de hidrocarbonetos, mas existem também o enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e sais que são minerais que levam as colunas de perfuração a uma possibilidade maior de exposição para a corrosão. Para que possa ocorrer a produção segura de óleo e gás precisa haver o controle dos processos corrosivos das matérias constituintes das instalações produtivas [29].

Os processos corrosivos têm elevado os gastos das indústrias para repor equipamentos degradados pela ação do meio, assim como relações de acidentes graves devido à falha estrutural de equipamentos. As perdas econômicas são tanto custos com substituição e manutenção de equipamentos, paralisações inesperadas, perda ou contaminação do produto, perda da eficiência do processo, contaminação ambiental, entre outras [30].

Com o tempo, o aço vai sofrendo degradações em sua forma física dado ao processo químico da corrosão e como exemplo tem-se o  $H_2S$  como um dos principais ácidos que ocasiona a corrosão do aço utilizado na indústria de perfuração de poços de petróleo. A sua presença na lama de perfuração é muito prejudicial pois compostos de enxofre ( $H_2S$  pode dissolver em  $HS$  e  $S^{2-}$ ) reduzem a cinética de recombinação gasosa favorecendo a entrada de hidrogênio para o metal [20].

Outros fatores também influenciam na ocorrência do ataque corrosivo como a relação óleo/gás, o teor de cloretos existentes, ph, presença de oxigênio [31].

#### **2.4.4 – Corrosão em colunas em mar**

Perfurando em alto mar, pode-se notar alguns fatores causadores de desgaste dos equipamentos. O fator primário é própria água do mar, a qual caracteriza-se como um meio corrosivo extremamente complexo, cuja composição é feita de diferentes tipos de sais, matéria orgânica viva, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição [20].

O processo corrosivo é eletroquímico e nota-se com mais frequência as formas de corrosão uniforme, por placas e por pite e é influenciada por fatores metalúrgicos como defeitos superficiais e segregações, possíveis falhas locais em películas protetoras [20].

Quando imersos, a corrosão nos tubos sofre influência de fatores fundamentais como a presença de cobre e íons de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$ ), locais de deposição de sólido e áreas de estagnação. Juntos, agregam-se as condições perfeitas para desenvolver-se a corrosão pois o cobre propicia a corrosão galvânica e as áreas de estagnação com os sólidos depositados promovem áreas com diferenças em termos de aeração, propiciando a corrosão em fresta [20].

A taxa de corrosão nos tubos é influenciada por uma série de fatores:

- Químicos como presença de gases dissolvidos, salinidade e pH
- Físicos como velocidade, temperatura e pressão
- Biológicos

Aços carbono e outros aços de baixa liga tem uma taxa de corrosão em curto prazo de 130mm/ano quando submersos por completo em águas marinhas. Em águas

paradas a taxa de corrosão é aproximadamente de 70mm/ano. Aumentando-se a velocidade da água gera uma elevação na taxa de corrosão. Para águas fluindo em baixas velocidades a taxa de corrosão é de 95mm/ano e para altas velocidades podem chegar a 380mm/ano [32].

#### **2.4.5 – Corrosão por CO<sub>2</sub>**

A demanda crescente de energia citada acima tem resultado na necessidade da exploração de novos campos de petróleo, principalmente, localizados em ambientes cada vez mais severos e profundos, como no caso do pré-sal. Estima-se que os reservatórios nesse local tenham as emissões de dióxido de carbono quadruplicadas com a exploração destes campos [33].

O CO<sub>2</sub> juntamente com os cloretos presentes nas águas de formação tem um efeito pronunciado na corrosão dos materiais utilizados na construção dos poços de produção [34].

A corrosão de aços carbono em um meio aquoso contendo CO<sub>2</sub>, envolve a dissolução anódica do ferro e o desprendimento catódico do hidrogênio, assim como demonstrado na Tabela 2 e na figura 9 levando à formação de produtos de corrosão (protetores ou não), como carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) ou carbonatos mistos e/ou óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), em função do aumento do potencial de oxi-redução e favorecer a formação de Fe<sup>3+</sup> [35,36].

Quando as concentrações dos íons de Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> excedem o limite de solubilidade observa-se a formação de carbonato de ferro e então se combinam formando o filme por meio da nucleação do FeCO<sub>3</sub>, que dependendo das condições do meio podem ter características protetoras [37].

Tabela 2: Principais reações químicas envolvidas no processo de corrosão de aços em presença de água e CO<sub>2</sub> [38].

### Dissociação do CO<sub>2</sub>

Dissociação do gás	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$
1ª dissociação ácida	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
2ª dissociação ácida	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

### Reações Eletroquímicas

Dissolução anódica do Ferro	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
Reações Catódicas	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
	$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^-$ $2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$
Precipitação do produto de corrosão (carbonato de ferro)	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$

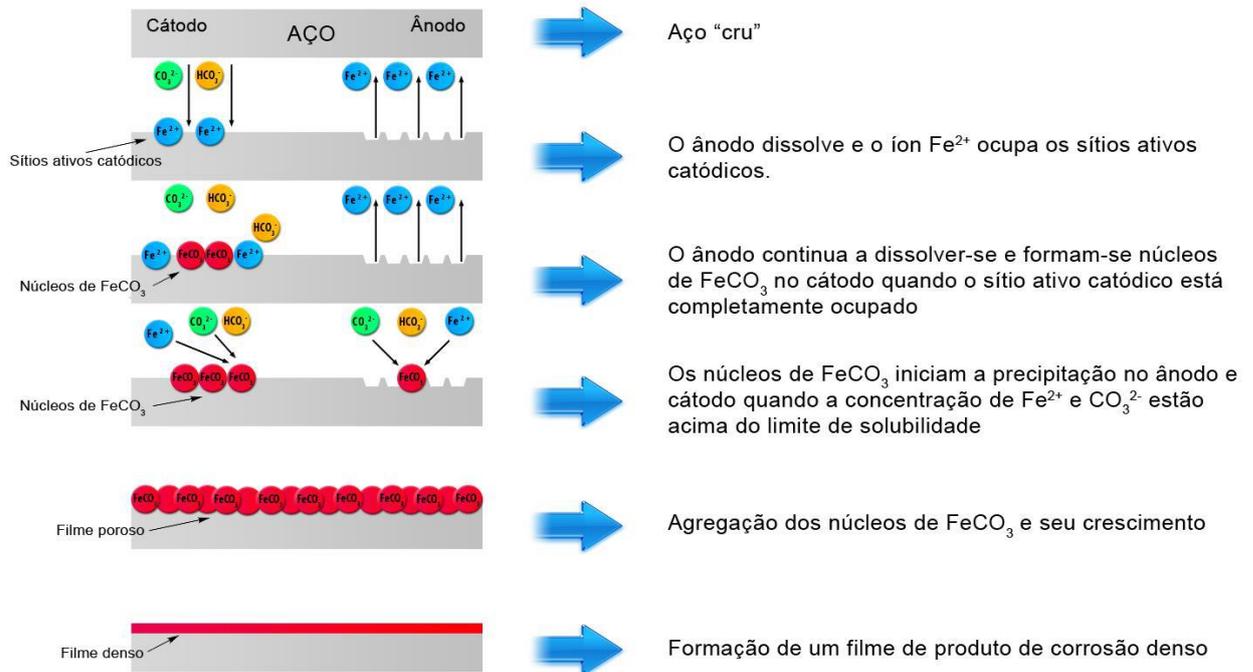


Figura 9: Processo de formação do filme de produto de corrosão de FeCO<sub>3</sub> [38].

A corrosão por CO<sub>2</sub> se dá de duas formas [39]:

- Uniforme: produtos de corrosão na superfície com baixa capacidade de proteção, baixa aderência e pouca resistência, sendo facilmente removível ou danificado.

Assim, observa-se a perda de massa e, conseqüentemente, redução da seção transversal aproximadamente uniforme ao longo da estrutura.

- Localizada (pites): forma extremamente localizada de corrosão, que leva à formação de pequenos orifícios na superfície do aço que se desenvolvem para o interior da estrutura como uma trinca.

Os fatores que influenciam na corrosão por CO<sub>2</sub> são [38]:

- Ph
- Temperatura
- Salinidade
- Pressão parcial de CO<sub>2</sub>
- Presença de H<sub>2</sub>S
- Composição química e microestrutura.

#### **2.4.6 – Corrosão sob Tensão**

Devido a existência de poços cada vez mais fundos, ou seja, cada vez mais ácidos, observa-se nas soluções aquosas a presença do sulfeto de hidrogênio H<sub>2</sub>S de forma significativa nas reações corrosivas, podendo gerar outros mecanismos de corrosão. Na presença de tensões nas tubulações e hidrogênio há a corrosão sob tensão, e no caso do H<sub>2</sub>S a corrosão sob tensão assistida por sulfeto com trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (SSC - “Sulfide Stress Cracking”) [40].

Nesse tipo de corrosão, uma ação conjunta de tensões é realizada, assim como nas condições operacionais com a pressurização de equipamentos e com o meio corrosivo levando a uma fratura em um tempo mais rápido do que se fosse apenas um fator desses isolado. Nessa ação conjunta o aço se rompe ainda na zona elástica de deformação, em valores abaixo do seu limite de escoamento [41].

Em geral, o processo de corrosão sob tensão é composto por uma nucleação de trinca e sua respectiva propagação. A fratura dos aços ARBL em ambientes com H<sub>2</sub>S depende da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, onde a penetração do hidrogênio é obtida da presença de micro trincas secundárias [42].

O mecanismo da corrosão sob tensão por sulfeto de hidrogênio é resultado de dois fenômenos conjuntos numa única reação:



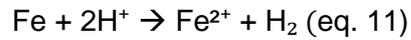
O enxofre combina-se com o ferro formando FeS e há também a formação de hidrogênio atômico, resultante da formação do FeS e sua consequente difusão no reticulado do ferro, formando em seguida o H<sub>2</sub>. Assim, observa-se a aceleração da fragilização por hidrogênio através de compostos a base de enxofre pois retardam a formação de hidrogênio molecular, aumentando conseqüentemente o tempo de permanência do hidrogênio atômico na superfície do material [43].

#### **2.4.7 – Fragilização por Hidrogênio**

Aços carbono para fabricação de tubos cuja função é o transporte de óleo e seus derivados estão sempre expostos a fluidos e conseqüentemente propiciam a fragilização por hidrogênio ocorrendo a fratura induzida por hidrogênio – HIC (“*hydrogen induced cracking*”), comprometendo a ductilidade do material, acarretando em mudanças nas propriedades mecânicas levando a fraturas frágeis altamente danosas [44].

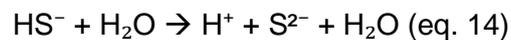
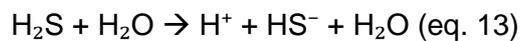
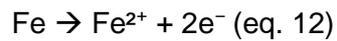
O hidrogênio pode ser absorvido pelo aço durante diversos processos tanto na fabricação dos tubos, quanto já quando estão em uso. O hidrogênio penetra nos metais na forma atômica, e devido a seu pequeno volume é capaz de se difundir rapidamente na malha cristalina, mesmo em temperaturas relativamente baixas [44].

A absorção citada acima se dá principalmente pela decapagem ácida, onde o hidrogênio é gerado pela ação de ácido clorídrico ou sulfídrico sobre o metal conforme a equação abaixo [44]:



Parte desse hidrogênio forma  $\text{H}_2$  e outra parte por ter volume muito pequeno se difunde na rede cristalina, tanto na fabricação quanto no uso, mesmo em temperaturas relativamente baixas, atingindo sítios preferenciais de ancoramento, como discordâncias, interfaces, inclusões [45].

A introdução de hidrogênio no aço é resultado da corrosão do aço em ambientes ácidos contendo  $\text{H}_2\text{S}$ , conforme descrito pelas equações abaixo, sendo a última reação global [44].



O hidrogênio formado deve recombinar-se formando  $\text{H}_2$ , ou então será absorvido pelo aço e se difundirá pelo mesmo como é demonstrado na Figura 10. [44].

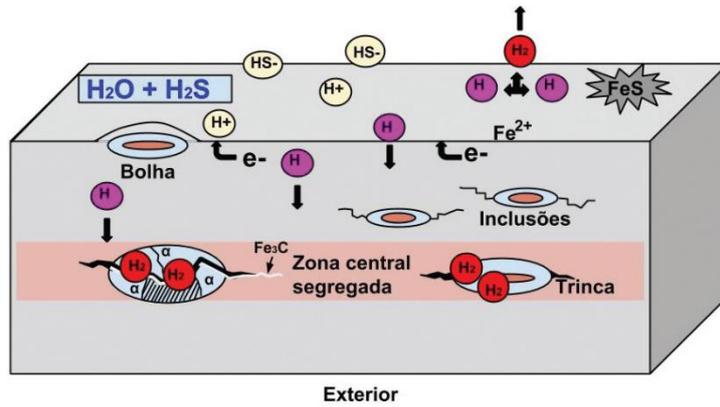


Figura 10: Mecanismo do HIC em ambientes ácidos [46].

Após os conceitos de aço de Alta Resistência e Baixa Liga explicitados, como seu desenvolvimento, sua evolução, sua composição e aplicação além dos mecanismos de corrosão o procedimento experimental é estudado em seguida para análise de produto de corrosão realizado em 3 amostras de aço API 5L X60.

### 3 – Materiais e Métodos

#### 3.1 – Materiais

Neste trabalho, são utilizados aços comumente empregados em tubos de revestimentos de poços, apresentando cada um uma composição química e microestrutura específica. São aços de alta resistência e baixa liga do tipo API 5L X60. São utilizadas três amostras deste aço em condições de uso distintas.

A composição química de um aço X60 de acordo com a norma API está listada na Tabela 3 e as principais características mecânicas deste material estão listadas na tabelas abaixo Tabela 4.

Tabela 3 – Apresentando a composição dos elementos microligantes (Fe = bal.) [47].

C	Mn	P	S	Nb + V + Ti
%máx	%máx	%máx	%máx	%máx
0,26	1,4	0,03	0,03	0,15

Tabela 4 – Limites de escoamento e resistência para um aço API 5L X60 [47].

Grau	LE (MPa)		LR (MPa)	
	Mín	Máx	Mín	Máx
X60	415	565	520	760

#### 3.2 – Caracterização das Amostras

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 seu estudo.

Para estas análises foram aplicadas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS) no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem

(LNDC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### 3.2.1 – Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) permite estudar e caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada em um sólido.

O método mais utilizado para produzi-los é fazendo com que um elétron gerado no cátodo de um tubo catódico colida com a amostra, o ânodo. Quando há a colisão, um elétron da camada K é arrancado, liberado na forma de fotoelétron, deixando, por sua vez, uma vacância. Quando um elétron de uma camada mais externa ocupa o espaço deixado, é liberado então energia, na forma de raio X, que é colimado e direcionado, na forma de um feixe de raios X. A energia desse fóton de raio X corresponde à diferença de energia entre as duas camadas [48].

O difratograma é obtido incidindo o feixe de raios X em ângulos variáveis em um sólido cristalino e colocando essas intensidades em função do ângulo de espalhamento, que analisado de acordo com a Lei de Bragg, representada na Figura 11, fornecerá as distâncias entre os planos cristalinos do cristal [49].

Para cada tipo de cristal, existe um único padrão de difração correspondente. Desta forma, é possível determinar, entre outros, a posição dos elementos no sólido através de comparações entre padrões de difração bem conhecido [49]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (eq. 16)}$$

- $n$  é o número inteiro;
- $\lambda$  é o comprimento de onda;
- $d$  é a distância interplanar;

- $\theta$  é o ângulo de reflexão.

Visto que parte do feixe incidente é refletido pelo primeiro plano de átomos, o restante penetra na estrutura, sendo refletido pelos planos subjacentes, como mostrado.

A diferença de caminhos percorridos gera uma diferença de fase entre as ondas refletidas, determinando, enfim, a condição de interferência construtiva ou destrutiva.

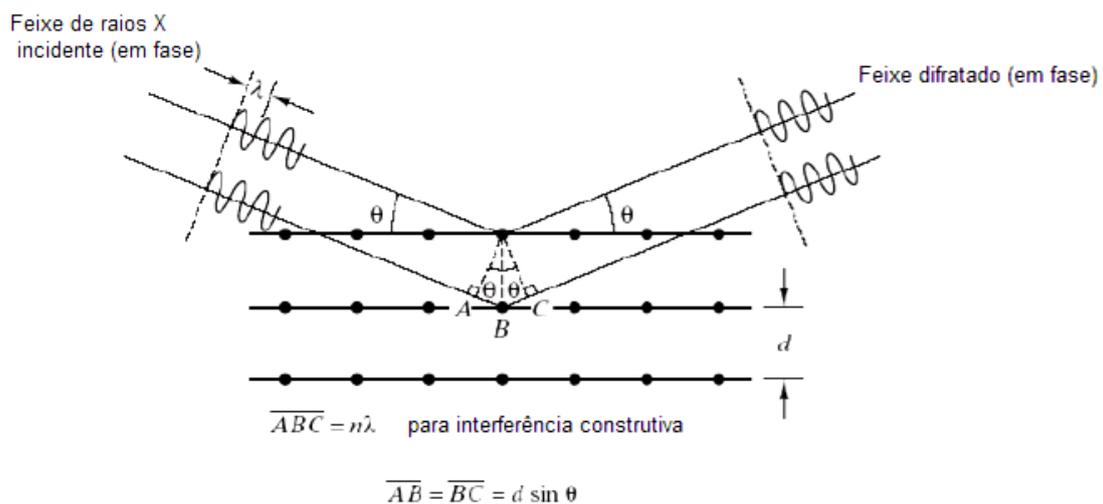


Figura 11: Representação geométrica da Lei de Bragg [50].

### 3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, é um equipamento capaz de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia de uma amostra sólida. Seu princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, capaz de explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica [51].

Sua principal vantagem em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente existem instrumentos com até 1nm). Além disso, a

elevada profundidade de foco e possibilidade de combinar análise microestrutural com a microanálise química (EDS) são fatores que contribuem para seu uso.

Foram realizadas análises nos filmes de produtos de corrosão por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV). A morfologia e homogeneidade dos filmes foram analisadas através das imagens microscópicas obtidas das superfícies das amostras em diversos aumentos (24x, 100x, 500x, 2000x).

Também se utilizou a técnica de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), uma técnica analítica utilizada para a análise elementar e caracterização química de um material. Ela se baseia no resultado das interações entre os elétrons e a matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta ao ser colidida por partículas carregadas. Com isso, cada elemento do material pode ser caracterizado, visto que cada elemento tem uma única estrutura atômica, e os raios X emitidos, que são característicos de cada estrutura, são identificados individualmente [52].

Assim explicitados o material e métodos utilizados, analisar-se-á os resultados e as discussões a respeito deles.

## 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 – Amostra 1

O difratograma da figura 12 apresenta os principais compostos presentes na camada de produto de corrosão. São eles: Fe (ferrita), FeO (wustita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) e Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (carboneto de ferro) evidenciando a presença dos carbonetos na superfície.

am1 (Coupled TwoTheta/Theta)

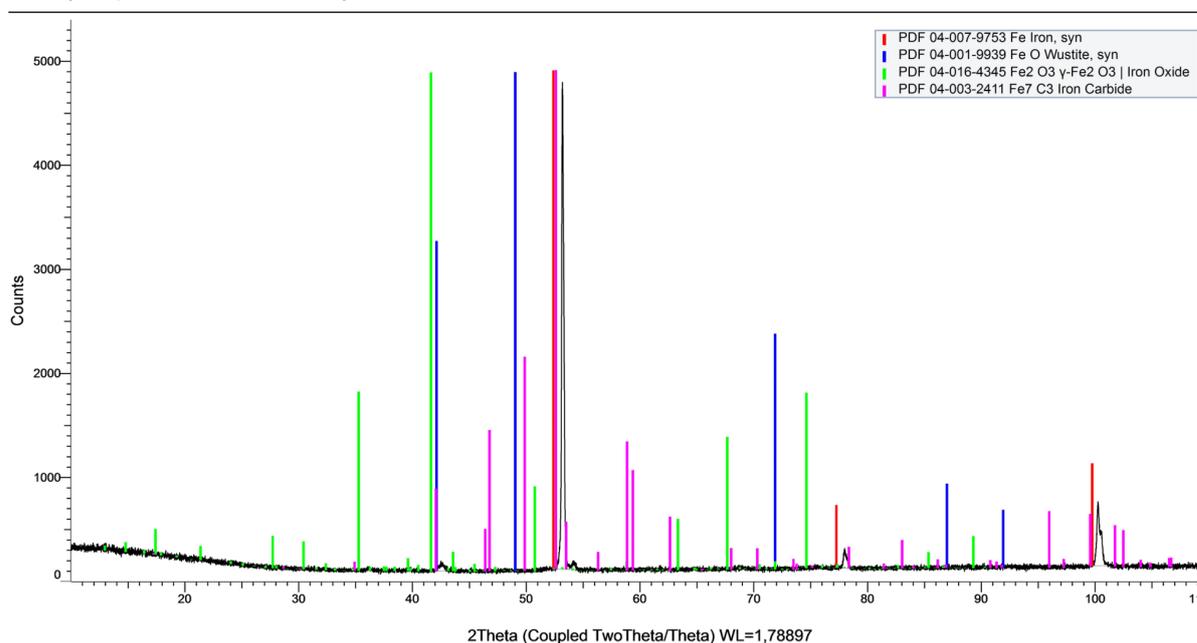


Figura 12: Difratograma DRX da amostra 1

A análise por EDS da superfície da amostra na figura 13 sugere os principais elementos químicos dos produtos de corrosão como Fe, C, O. Nesta amostra, é possível observar-se uma presença acentuada de carbonetos de Ferro.

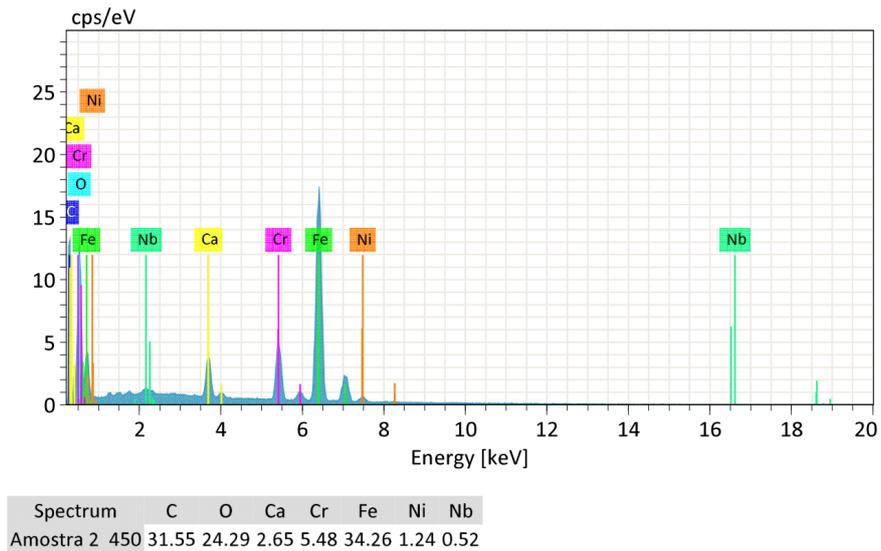
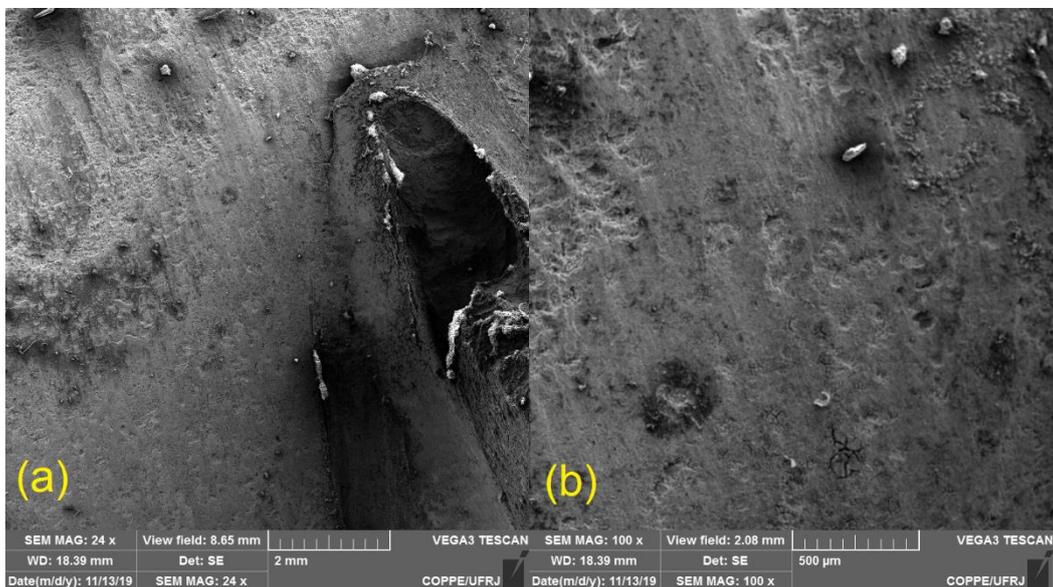


Figura 13: Espectro EDS da amostra 1

As micrografias na figura 14 (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x e (d) 2000x identificam a formação de uma camada que apresenta uma morfologia porosa e irregular, característica daquela apresentada por óxidos e seus derivados.



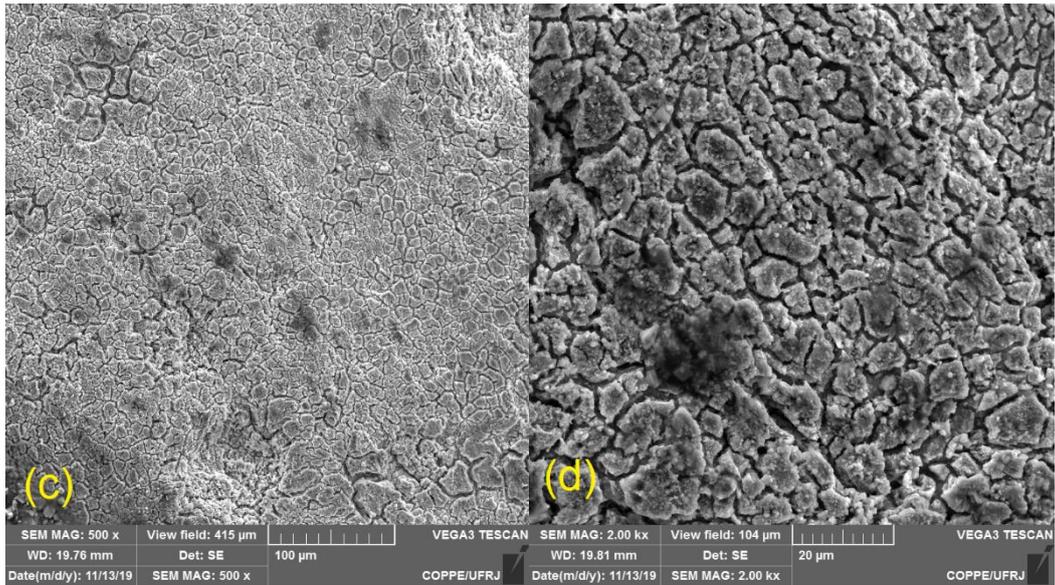


Figura 14: Microestruturas do produto de corrosão da amostra 1 obtidas por MEV com aumento de (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x e (d) 2000x

#### 4.2 – Amostra 2

O difratograma da figura 15, apresenta os principais compostos no produto de corrosão como Fe (ferrita), FeO (wustita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita)

am1 (Coupled TwoTheta/Theta)

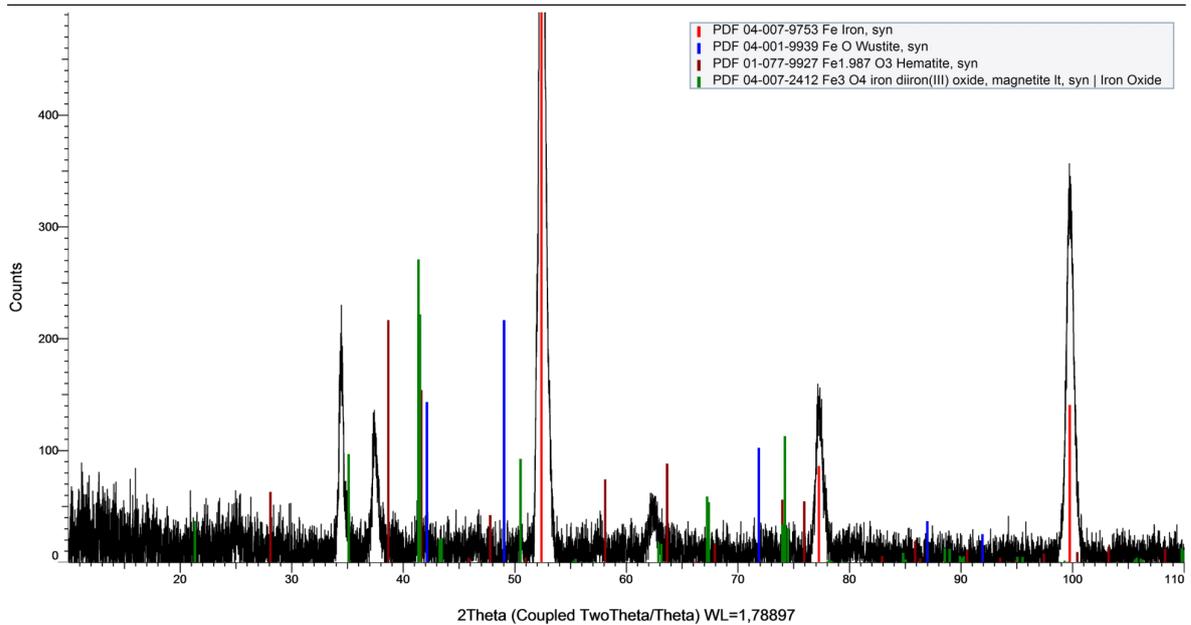


Figura 15: Difratograma DRX amostra 2

A análise por EDS da superfície da amostra na figura 16 sugere os principais elementos químicos dos produtos de corrosão compostos por Fe e O, concluindo que essa camada mais irregular e porosa é fruto da formação de óxidos com o ferro.

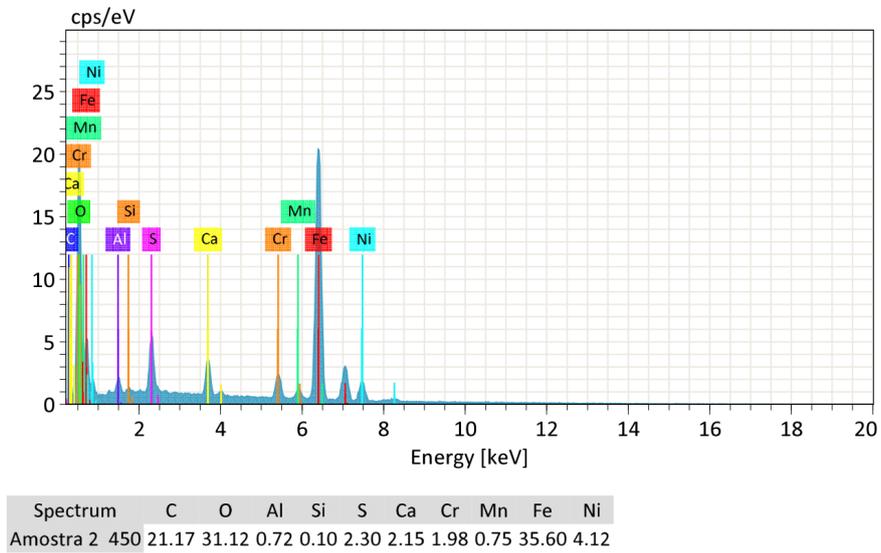
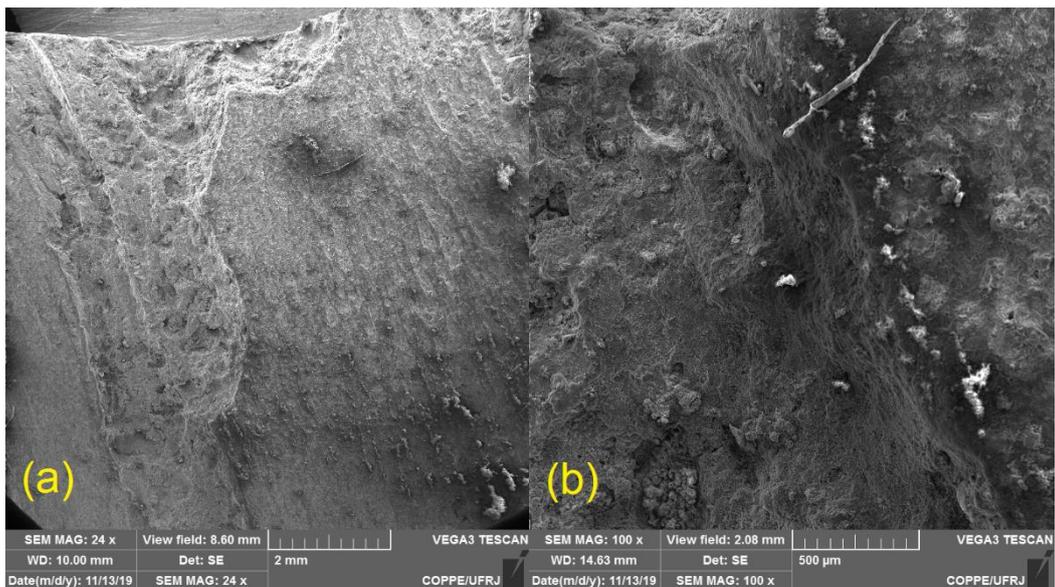


Figura 16: EDS amostra 2

Nas micrografias da figura 17 identifica-se novamente a formação de estrutura porosa, possivelmente composta de óxido de ferro.



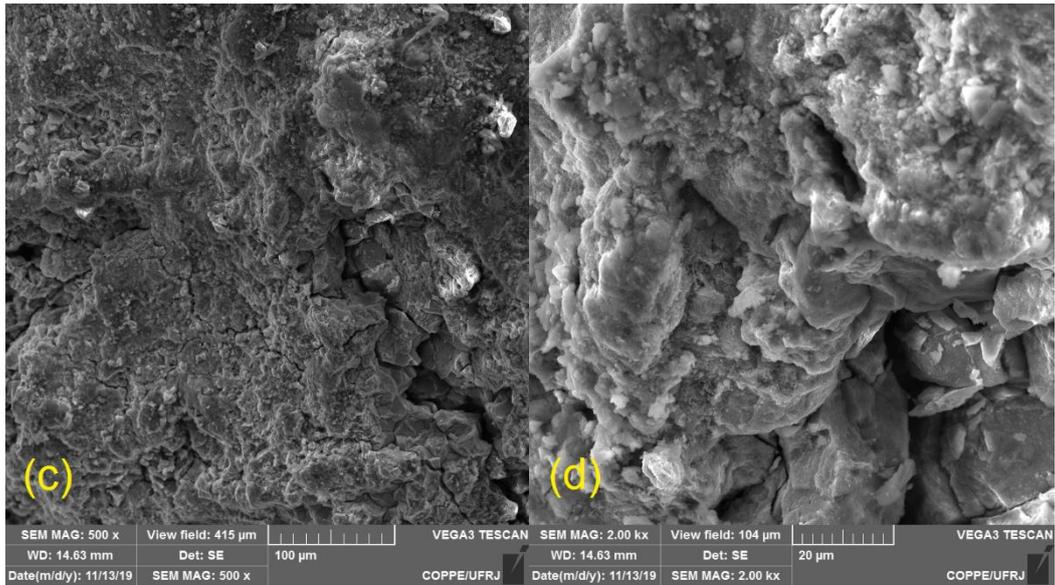


Figura 17: Microestruturas do produto de corrosão da amostra 2 obtidas por MEV com aumento de (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x e (d) 2000x

### 4.3 – Amostra 3

O difratograma, na figura 18, apresenta os principais compostos presentes no produto de corrosão: Fe (ferrita), FeO (wustita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita).

am1 (Coupled TwoTheta/Theta)

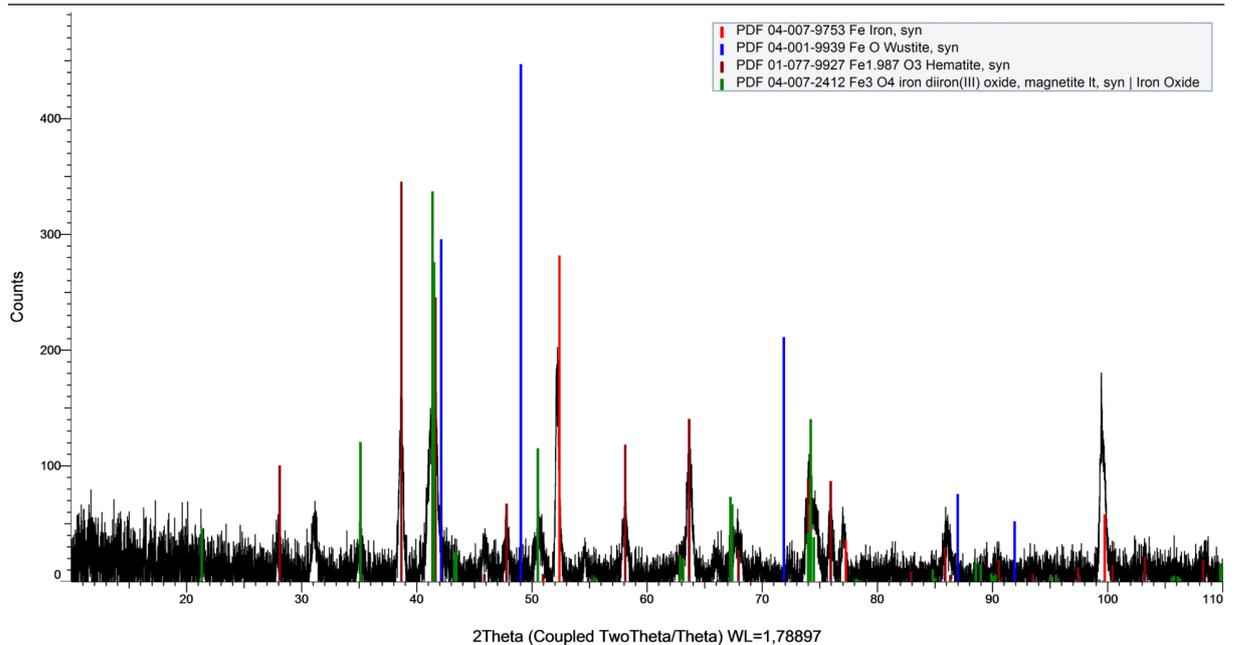


Figura 18: Difratograma DRX da amostra 3

A análise por EDS da superfície da amostra na figura 19 apresenta os principais elementos químicos dos produtos de corrosão compostos por Fe e O, concluindo que essa camada mais irregular e porosa é fruto da formação de óxidos com o ferro. Além disso, há uma quantidade de carbono bem menor comparada às outras amostras e a presença de Na e Cl, os quais podem auxiliar no processo corrosivo.

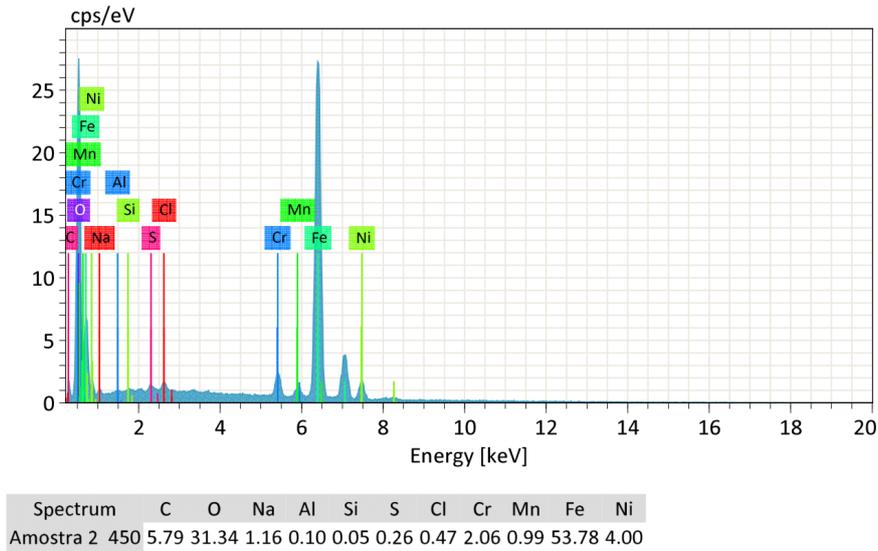


Figura 19: EDS da amostra 3

Assim como na amostra anterior, as micrografias expostas na figura 20 nos apresenta um aspecto irregular, poroso em função da camada de óxidos na superfície do aço.

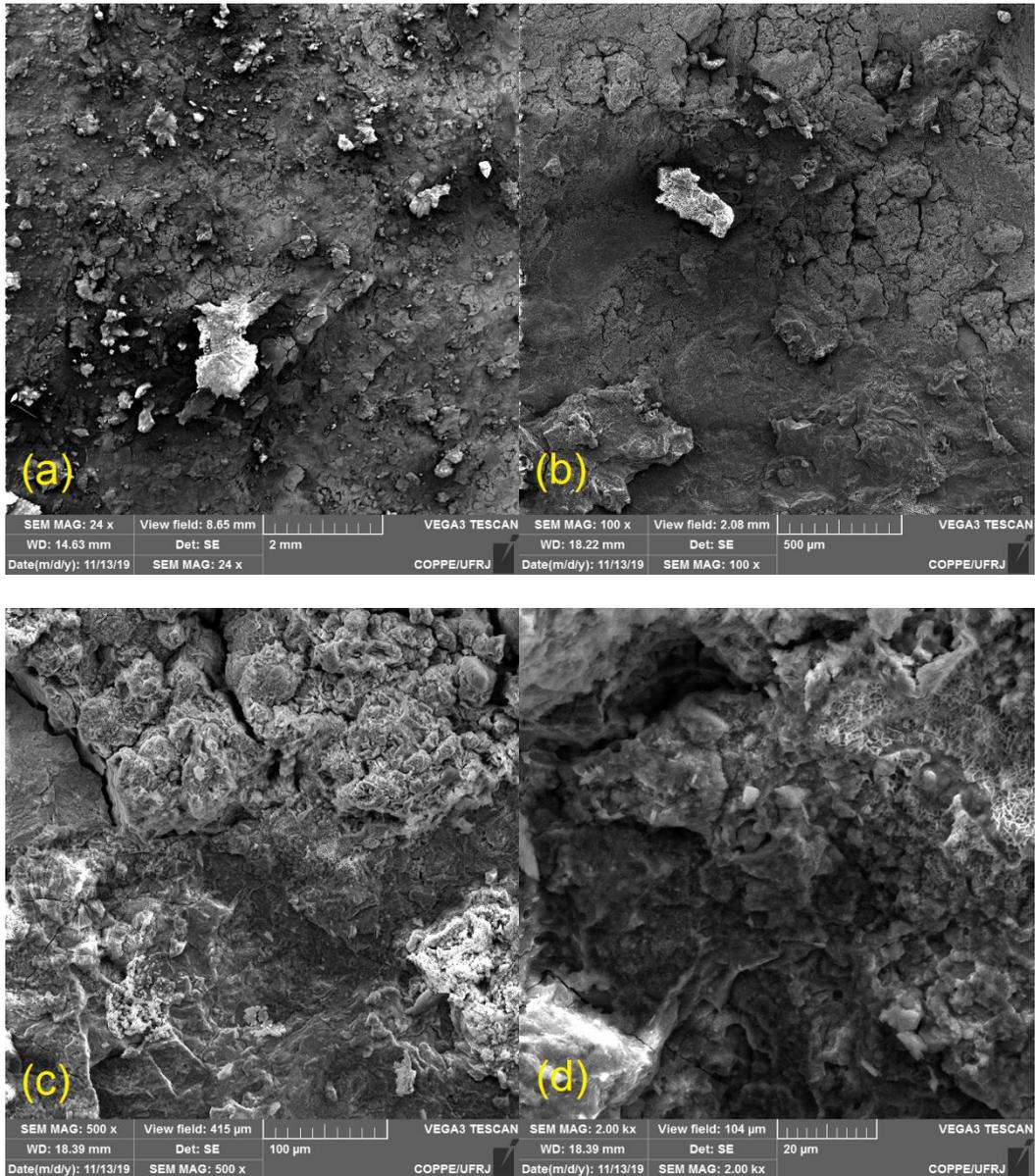


Figura 20: Microestruturas do produto de corrosão da amostra 3 obtidas por MEV com aumento de (a) 24x, (b) 100x, (c) 500x e (d) 2000x

#### 4.4 – Discussões

Ao analisar as micrografias das amostras 1, 2 e 3, observa-se claramente a formação de produto de corrosão na superfície da amostra pela presença de uma camada contínua, irregular e porosa, característica da morfologia comumente apresentada por óxido de ferro e derivados. Isso sugere a formação de diferentes óxidos de ferro no aço analisado.

A partir daí, pode-se avaliar os elementos encontrados no EDS das amostras juntamente com as fases encontradas no difratograma obtido através da técnica de Difração de Raios X. Porém, deve-se dar atenção ao fato do EDS mostrar uma porcentagem de elementos relativa visto que essa técnica semiquantitativa analisa apenas uma área microscópica da amostra. Assim, sua análise é voltada à presença ou ausência de elementos no produto de corrosão observado.

Como o objetivo deste trabalho é analisar o produto de corrosão de um aço de alta resistência e baixa liga espera-se da análise EDS, à princípio, a presença de elementos como Ferro e Oxigênio em teores significativos em função dos óxidos ferrosos que o processo corrosivo pode gerar. A tabela 5 corrobora essa idéia, pois evidencia tanto o Ferro como Oxigênio através da técnica de EDS nas três amostras em quantidades relativamente maiores do que outros elementos.

Tabela 5: Porcentagem de elementos encontrada pela técnica de EDS.

	Fe	O	C	Mn	Ni	Nb	Al	Si	S	Ca	Cr	Na	Cl
Amostra 1 (%)	34,3	24,3	31,6	-	1,24	0,52	-	-	-	-	5,48	-	-
Amostra 2 (%)	35,6	31,1	21,2	0,75	4,12	-	0,72	0,1	2,3	2,15	1,98	-	-
Amostra 3 (%)	53,8	31,3	5,79	0,99	4	-	0,1	0,05	0,26	-	2,06	1,16	0,47

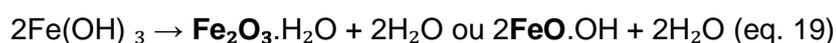
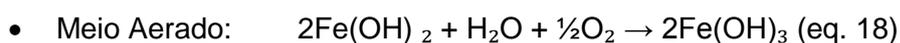
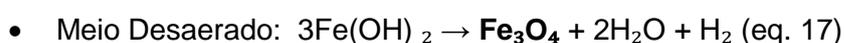
Com isso, realiza-se uma análise mais específica dos produtos de corrosão através de difratogramas obtidos na técnica de difração de Raios X, para a identificação das fases presentes nas amostras, as quais estão expostas na tabela 6.

Tabela 6: Fases encontradas por DRX presentes nas amostras

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
F	Fe (ferrita)	Fe (ferrita)	Fe (ferrita)
A	FeO (wustita)	FeO (wustita)	FeO (wustita)
S	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)
E	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemita)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita)
S	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (carboneto de ferro)	-	-

A tabela 6 mostra uma similaridade maior dos produtos de corrosão das amostras 2 e 3, em função das fases presentes: Fe (ferrita), FeO (wustita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita).

A presença destas fases pode ser explicada pelas reações de corrosão eletroquímicas (descritas no capítulo 2 e novamente apresentadas abaixo) que descrevem a formação de óxidos, tanto em meio aerado (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - hematita; FeO - wustita) como em meio desaerado (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - magnetita). Nestes mecanismos de oxidação o hidróxido ferroso (Fe(OH)<sub>2</sub>) é formado através da migração de íons Fe<sup>2+</sup> para a região catódica e dos íons OH<sup>-</sup> para a região anódica.



Com o auxílio da figura 8 [28], a qual esquematiza os produtos de corrosão encontrados em tubulação de ferro que transportam água, conclui-se que, provavelmente, o processo corrosivo ocorrido nas amostras 2 e 3 foi eletroquímico, característico na indústria de petróleo e gás por causa do contato dos materiais metálicos com ambientes aquosos e que podem possuir íons dissolvidos [21].

Além disso, é importante ressaltar que a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetita) pode levar a formação de camada protetora, diferentemente da hematita que não forma filme protetor devido à excessiva porosidade. Entretanto, a camada de magnetita é facilmente despreendida da superfície do metal comprometendo a proteção esperada.

Na amostra 1, não é observada a presença da Magnetita e por conseguinte tem-se um filme não-protetor. A análise dessa amostra se diferencia das outras duas pelo fato das fases presentes no produto de corrosão da amostra (obtidas através do difratograma) incluírem apenas os produtos das reações químicas de meios aerados

(com elevado teor de oxigênio) na corrosão eletroquímica. São eles o FeO (wustita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e γ- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita). O tipo de corrosão então pode ser classificado também como corrosão eletroquímica, mas provavelmente apenas realizada em meio aerado.

Outro aspecto importante e particular a se ressaltar do produto de corrosão da amostra 1 é a formação de Carboneto de Ferro (Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>).

A tabela 5 (EDS) mostra a presença de carbono nos produtos de corrosão das 3 amostras, porém apenas na amostra 1 o difratograma detectou a formação de Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, fenômeno esse que pode ser explicado pelo fato do Carbono não se dissolver significativamente em outras fases do produto de corrosão da amostra 1 e assim combinando-se com o Ferro disponível no meio para formar carbonetos como o Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Com isso, pode-se concluir que as análises realizadas nas três amostras de aço X60, submetido à atmosferas agressivas, evidenciaram uma concentração majoritária de compostos combinados de ferro e oxigênio, ou seja, de óxidos de ferro resultantes da dissolução metálica pelos mecanismos de oxidação. A determinação precisa dos óxidos formados, mediante a técnica de difração de raios X (DRX), permitiu também que se sugerisse o tipo de mecanismo eletroquímico ocorrido na formação destes óxidos.

## 5 – Conclusão

A técnica de difração de raios X aliada à análise por microscopia eletrônica de varredura com EDS (espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X) para verificação de produtos de corrosão de um aço X60 submetido a um ambiente de exploração de óleo e gás, mostrou que:

- Camadas de óxido de aspecto poroso e irregular são formadas em todas as superfícies metálicas, com morfologia característica àquelas apresentadas por óxidos de ferro
- As análises semiquantitativas mediante as técnicas de energia dispersiva de raios X (EDS) mostraram que na superfície do aço, apresenta-se predominância de Fe (ferro) e O (oxigênio)
- As análises por DRX indicaram a presença de fases Fe (ferrita), FeO (wustita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) em todas as amostras e das fases  $\gamma$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) e Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (carboneto de ferro) na amostra 1 e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita), nas amostras 2 e 3, indicando que a amostra 1 sofre corrosão em meio aerado e as demais sofrem corrosão em meios aerado e desaerado, determinando assim o possível mecanismo de corrosão sofrido pelas mesmas.

## 6 – Bibliografia

- [1] GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D.; REIS, J. S. DE S. “Aços microligados na fabricação de tubos soldados com grande diâmetro”. **Revista Tubo & Companhia**, pp. 52–63, 2009.
- [2] TOTTEN, G. E.; XIE, L.; FUNATANI, K. **Handbook of Mechanical Alloy Design**. 1 ed. New York, 2004.
- [3] NARA, Y. “Production of Line Pipe in Japan”. **Metals Technology** v. 10, n. 8, Agosto, 1983, pp. 322-329.
- [4] STALHEIM, D. G.; BARNES, K. R.; MCCUTCHEON, D. B. Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels. In: **Proceedings of the International Symposium Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry**, pp. 73-108, 2007.
- [5] HULKA, K. “The role of niobium in low carbon bainitic HSLA steel”. In: **International Conference on Super-High Strength Steels**, pp. 2-4. Roma, Italia. Nov. 2005.
- [6] SICILIANO, F. “Materiais para Gasodutos: Aços de Alta Resistência para Dutos de Transporte de Gás e Petróleo – Tendências Atuais”. **Metalurgia & Materiais**, v. 64, n. 588, pp. 208 – 211, 2008
- [7] HILLENBRAND, H. G. et al. “Procedures, Considerations for Welding X80 Line Pipe Established”. **Oil & Gas Journal** v. 37, pp. 47 – 56, 1997.
- [8] GORNI, A. A. Os tratamentos termomecânicos garantem a competitividade dos produtos planos de aço. **Industrial Heating**, [S.l.], pp. 67–71, 2012. Disponível em: <<http://www.revistaih.com.br/artigo-tecnico/os-tratamentos-termomecnicos-garantem-a-competitividade-dos-produtos-planos-de-aco/791>> Acesso em: 13 mar. 2020, 13:07:00

- [9] BOTT, I. S. “High Grade Steel Development”. **Materials Science Forum**, v. 426 – 463, pp. 1463 – 1468, 2003.
- [10] YSHII, L. N., **Aplicação de aços de alta resistência em dutos de transporte de óleo e gás: Implicações sobre o projeto e construção**. Tese de Graduação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2007
- [11] SICILIANO, F. “Aspectos metalúrgicos do processamento dos aços microligados para aplicação em dutos de transporte de petróleo e gás”. **Reporte técnico da CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**, pp.1-14, 2008.
- [12] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, **API 5L**: Specification for line pipe, Washington, Estados Unidos. 43 ed., p.154, 2000.
- [13] BAKER, T. N. “Microalloyed steels”. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 43, n. 4, pp. 264-307, 2016.
- [14] PLAUT, R. L.; GORNI, A. A.; NAKASHIMA, J. T., et al. “Estudo das Propriedades Mecânicas do Aço API X70 Produzido Através de Laminação Controlada”. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 6, n. 1, pp. 7-12, 2009.
- [15] KOZASU, I. “Thermomechanical Controlled Processing”. **Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment: Constitution and Properties of Steels** v. 7, VCH, pp. 186-217, 1992.
- [16] SANTOS NETO, N. F. **Caracterização de Soldas em Aços API 5L Com Diferentes Arames Tubulares e Temperaturas de Pré-Aquecimento**. Tese M. Sc. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2003.
- [17] PALMER A. K.; KING R. A. **Subsea Pipeline Engineering**. 1 ed. Pennwell Corporation, USA, 2004.

- [18] YURIOKA, N. "Physical Metallurgy of Steel Weldability". **ISIJ International**, v. 41, n. 6, pp. 566-571. Junho, 2001.
- [19] OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. "Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects". **Engineering Failure Analysis** v. 56, pp. 36-58. 2015.
- [20] GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007
- [21] POPOOLA, L. T.; GREMA, A. S.; LATINWO, G. K et al. "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation" **International Journal of Industrial Chemistry** v. 4, n. 35, pp.1-15, 2013.
- [22] BAPTISTA, W., CASTINHEIRAS, W. G. C., **Corrosão e proteção catódica**. In: FREIRE, J. L. de F. Engenharia de Dutos, 2009.
- [23] BRONDEL, D.; EDWARDS, R.; HAYMAN, A. et al. "Corrosion in the Oil Industry" **Oilfield Review** v.6, n. 2, pp. 4-18, 1994.
- [24] GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2003.
- [25] POURBAIX, M. **Lições de Corrosão Eletroquímica**. 3. ed. CEBELCOR, 1987.
- [26] EL HAJJ, H.; ABDELOUAS, A.; EL MENDILI, Y.; KARAKURT, G. et al. "Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions." **Corrosion Science**, v. 76, pp. 432-440, 2013.
- [27] USHER, K. M.; KAKSONEN, A. H.; COLE, I.; MARNEY, D. "Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes". **International Biodeterioration and Biodegradation** v. 93, pp. 84-106, 2014.

- [28] SARIN, P.; SNOEYINK, V. L.; LYTLE, D. A et al. "Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation". **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 4, pp. 364-373, 2004.
- [29] MOURA, J. S.; DA SILVA, M. D. F.; MIRANDA, P. P. O. P et al. Corrosão: "Colunas de Perfuração de Poços de Petróleo". **Ciências exatas e tecnológicas** v. 3, n.1, pp. 65-74, 2015.
- [30] FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C et al. "A corrosão e os agentes anticorrosivo". **Revista Virtual de Química** v. 6, n. 2, pp.294-309, 2013.
- [31] FERREIRA, D. F.; HONORATO, N. **Manual do operador de produção de petróleo e gás**. 1 ed. Campinas, Komedi, 2011.
- [32] THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2004.
- [33] IGLESIAS, R. S., KETZER, J. M., MELO, C. L. et al. "Carbon capture and geological storage in Brazil: an overview". **Greenhouse Gas Sci Technol** v. 5, pp. 119-130, 2015.
- [34] BAI, M.; SUN, J.; SONG, K. et al. "Well completion and integrity evaluation for CO2 injection wells". **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 45, pp. 556-564. 2015.
- [35] CHOI, Y. S.; FARELAS, F.; NESIC, S. et al. "Corrosion Behavior of Deep Water Oil Production Tubing Material under Supercritical CO2 Environment: Part I. Effect of Pressure and Temperature". **Corrosion Conference & Expo**. pp. 1-15. Março, 2013.

- [36] NAZARI, M. H.; ALLAHKARAM S. R.; KERMANI, M. B. "The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO<sub>2</sub> corrosion of grade X70 steel". **Materials and Design** v. 31, n. 7, pp. 3559-3563. 2010.
- [37] NORDSVEEN, M.; NESIC, S.; NYBORG, R et al. "A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – part1: theory and verification". **Corrosion Science** v. 59, n. 5, pp 443 – 456, 2001.
- [38] FEIJO, N. F., **Corrosão de Aços Utilizados na Indústria de Petróleo por CO<sub>2</sub> sob Pressão, Temperatura e Meio Corrosivo Similar ao Encontrado em Reservatórios do Pré-Sal**. Tese de D. Sc., Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- [39] ASM HANDBOOK VOLUME 13A, **Corrosion: Fundamentals, testing, and protection**. 10 ed, Estados Unidos, ASM International, 2003.
- [40] PATEL, J.K. "A brief report on the influencing factors on SCC in buried pipelines". In: **CBMM International Seminar Stress Corrosion Cracking in Pipelines**, pp. 107-130. Araxá, Brasil, 2001.
- [41] LOPEZ, H.F.; ALBARRANA, J.L.; MARTINEZ, L. "Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of microalloyed pipeline steel". **Corrosion Science**, v. 41, n.6, pp.1037-1049, 1998.
- [42] ARABEI, A.B. "Damage to main Russian gas pipelines caused by stress corrosion cracking". In: **CBMM International Seminar Stress Corrosion Cracking in Pipelines**, pp. 35-50, São Paulo, 2001.
- [43] RAMIREZ, E.; GONZALEZ-RODRIGUES, J.G.; TORRES ISLAS, A. et al. "Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel ". **Corrosion Science**, v. 50, n.12, pp. 3534-3541, 2008.

- [44] ZAKROCZYMSKI, T. **Entry of hydrogen into iron alloys from liquid phase.**  
In: ORLANI, R. A. Hydrogen degradation of ferrous alloys. Park Ridge, Noyes, 1985.
- [45] LUNARSKA, E. **Hydrogen-induced degradation of low-carbon steel.** In:  
ORLANI, R.A. Hydrogen degradation ferrous alloys. Park Ridge, Noyes, 1985.
- [46] HINCAPIE-LADINO, D.; FALLEIROS, N. A., "Trincamento Induzido por Hidrogênio em Aços Microligados", **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração** v. 12, n. 1, pp.82-93, 2015.
- [47] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, **API 5L: Specification for line pipe,**  
Washington, Estados Unidos, 2012
- [48] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** 1 ed. Boston, Addison-Wesley  
Publishing Company, Inc., 1956.
- [49] BASSO, R. L. D. O., **Efeito do carbono no processo de nitrocarburização com plasma pulsado da liga metálica AISI H13.** Tese D.Sc – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [50] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 5ed.  
São Paulo, LTC, 2002
- [51] DEDAVID, A. B., GOMES, I.C., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicação e preparação de amostras.** 1 ed, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- [52] GOLDSTEIN G. I., NEWBURY D. E., ECHLIN P., JOY D. C., FIORI, C., LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis,** 3 ed., Nova Iorque, Springer Science, 1981