



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

# AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO SOB TENSÃO POR SULFETO DE AÇO API 5L X80 UTILIZANDO MÉTODO BTD MODIFICADO

Carlos Guilherme Cravo Schuabb

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: Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Co-orientador: Kioshy Santos de Assis, M.Sc.

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2018

AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO  
SOB TENSÃO POR SULFETO DE AÇO API 5L X80  
UTILIZANDO MÉTODO BTM MODIFICADO

Carlos Guilherme Cravo Schuabb


PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO 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.

Examinado por:




---

Oscar Rosa Mattos, D.Sc.



---

Kioshy Santos de Assis, M.Sc.



---

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.



---

Juan Carlos Garcia de Blas, Dr.Ing.



---

André da Silva Pelliccione, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2018

Schuabb, Carlos Guilherme Cravo

Avaliação da susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto de aço API 5L X80 utilizando método BTM modificado / Carlos Guilherme Cravo Schuabb - Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2018.

xii, 107 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Projeto de Graduação - UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referências Bibliográficas: p.104-107.

1. Trincamento Sob Tensão por Sulfeto. 2. Fragilização por Hidrogênio. 3. Permeação de Hidrogênio. 4. Baixa Taxa de Deformação. 5. Aço API 5L X80, I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Avaliação da susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfet de aço API 5L X80 utilizando método BTM modificado.

“O caso do petróleo brasileiro prende-se ao caso do petróleo em geral. Esse produto é o sangue da terra, é a alma da indústria moderna, é a eficiência do poder militar, é a soberania, é a dominação. Tê-lo é ter o sésamo abridor de todas as portas. Não tê-lo é ser escravo. Daí a fúria moderna na luta pelo petróleo.”  
Monteiro Lobato

## Agradecimentos

À minha mãe, guerreira e vencedora, que, em seu próprio jeito, me ensinou desde pequeno a correr atrás e lutar pelos meus sonhos. Ao meu pai, amigo e confidente, com quem sempre pude contar nos momentos de dúvida e angústia. Aos meus avós Marly e Carlos, que me acolheram como um filho quando precisei. Aos meus irmãos Leonardo, Júlia, Ana Clara e, em especial, Thaís, que sempre estiveram ao meu lado.

À Viviane Schulze, companheira há quase 10 anos, presente ao meu lado nos momentos de alegria e tristeza, meu porto seguro.

Ao professor Juan, que me acolheu como seu aluno, acreditou em mim e me indicou ao professor Kioshy.

Ao professor Kioshy, por acreditar no meu potencial, me ensinar e auxiliar durante todo o projeto, sempre me incentivando a ter um pensamento crítico, característica fundamental a qualquer engenheiro.

Ao engenheiro Diego Dias, não somente por sua competência técnica, como por sua boa vontade e paciência em me ajudar.

Aos técnicos Júlio e Cleison e ao engenheiro Rogaciano, por todo apoio que me deram no procedimento experimental, muitas vezes ficando além do expediente para me ajudar, sempre com muita boa vontade e bom humor.

Ao professor André Pelliccione, por ter me ajudado a compreender conceitos extremamente importantes para a elaboração do trabalho.

Ao amigo e braço direito durante todo o projeto, Matheus Paranhos, cujo companheirismo, proatividade e auxílio foram críticos para a conclusão do mesmo.

Aos amigos que fiz no LNDC, que ajudaram a tornar este difícil projeto em algo prazeroso. À Marcella, Mariana e Daniela, que me ajudaram por várias vezes. Aos técnicos André, Adilson, Brendon, Max, Thaianne, Amarelo e Alan, também pelo suporte essencial. À Dona Terezinha, cuja simpatia contagiante alegrava meus dias.

Aos amigos que fiz nesta jornada, sem os quais jamais teria forças para concluir, e ao meu melhor amigo, Fernando, cuja amizade nem mesmo a força do tempo irá destruir.

Por fim, um agradecimento a todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste projeto e para a minha caminhada neste plano.

## Resumo

O avanço das descobertas e exploração de poços no pré-sal, em profundidades recordes, trouxe a necessidade de desenvolver materiais com melhores propriedades mecânicas aliadas à alta resistência à corrosão, em busca de reduzir os custos totais com tubulações na produção de óleo e gás. O presente trabalho avaliar a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto (SSC) de um aço de grau API 5L X80 utilizando uma nova metodologia para estudo de corrosão sob tensão. Para isto, foram realizados ensaios de tração sob baixa taxa de deformação - BTB, conforme modificação da metodologia ASTM G129, e ensaios de permeação de hidrogênio, conforme metodologia ASTM G148, em solução de 3,5% NaCl, saturada com diferentes pressões parciais de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Os resultados revelaram que a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfeto é proporcional à quantidade de hidrogênio atômico solubilizado no aço, e não à pressão parcial de  $H_2S$  em solução. Além disso, os resultados também evidenciaram a forte influência do filme de sulfeto de ferro na permeação de hidrogênio no aço. Concluiu-se que o aço API 5L X80 apresenta susceptibilidade ao SSC e que a pressão parcial de  $H_2S$  tem grande influência na mesma.

**Palavras-chave:** Trincamento Sob Tensão por Sulfeto, Fragilização por Hidrogênio, Permeação de Hidrogênio, Baixa Taxa de Deformação, Aço API 5L X80.

## Abstract

The advance of discoveries and exploration of wells in the pre-salt, at record depths, brought the need to develop materials with better mechanical properties combined with high corrosion resistance, in order to reduce the total costs with pipes in the production of oil and gas. The present work aims to evaluate the susceptibility to sulfide stress cracking (SSC) of a 5L X80 grade steel using a new methodology for stress corrosion study. To this purpose, tensile tests were carried out under low strain rate (BTD), according to ASTM G129 methodology, and hydrogen permeation tests were performed, according to ASTM G148 methodology, in a solution of NaCl 3.5% saturated with different partial pressures of hydrogen sulfide gas ( $H_2S$ ) and carbon dioxide ( $CO_2$ ). The results revealed the susceptibility to sulfide stress cracking is proportional to the amount of atomic hydrogen dissolved in the steel, and not to the partial pressure of  $H_2S$  in solution. In addition, it was observed the strong influence of iron sulfide film on the hydrogen permeation through the steel. It was concluded that the API 5L X80 steels presents susceptibility to SSC and that the partial pressure of  $H_2S$  has great influence on it.

**Key-words:** Sulfide Stress Cracking, Hydrogen-Induced Cracking, Hydrogen Permeation, Slow Strain Rate, API 5L X80 Steel.

## Lista de figuras

Figura 1 – Evolução das rotas de fabricação dos aços API 5L. ....	10
Figura 2 – Custo por metro e tonelada em relação ao grau dos aços API 5L. ....	11
Figura 3 – Evolução microestrutural de aços processados por laminação convencional e por laminação controlada. ....	13
Figura 4 – Transformações de fases sucedidas na laminação controlada de aços ARBL. ....	15
Figura 5 – Esboço esquemático do processo EWR. ....	16
Figura 6 – Esboço esquemático do processo U-O-E DSAW. ....	18
Figura 7 – Etapas de dissolução do H <sub>2</sub> no metal. ....	20
Figura 8 – Diagrama representando níveis de energia em torno de um aprisionador. ....	26
Figura 9 – Representação esquemática das principais armadilhas de hidrogênio encontradas em aços. ....	27
Figura 10 – Aumento da distância interatômica entre átomos de ferro pela segregação de átomos de hidrogênio em discordância de aresta. ....	32
Figura 11 – Influência do pH na estabilidade de espécies com enxofre. ....	43
Figura 12 – Influência da concentração de H <sub>2</sub> S e do tempo de exposição na taxa de corrosão. Pressão 1bar e temperatura 80°C. ....	44
Figura 13 – Identificação do regime de corrosão pela razão CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S. ....	46
Figura 14 – Desenho técnico do corpo de prova utilizado no ensaio por BTM modificado. ....	47
Figura 15 – Micrografia com aumento de 100X. ....	49
Figura 16 – Micrografia com aumento de 1000X. ....	49
Figura 17 – Metrologia dos corpos de prova realizada por um projetor de perfis. ....	50
Figura 18 – Corpo de prova preparado para niquelamento eletrolítico. ....	53
Figura 19 – Sistema para deposição eletrolítica de níquel. ....	54
Figura 20 – Modificação dos corpos de prova: (a) Vista frontal; (b) Vista lateral. ....	55
Figura 21 – Modificação das garras trativas. ....	55
Figura 22 – Maquinário utilizado em ensaios por BTM. ....	57
Figura 23 – Fases do ensaio de permeação de hidrogênio: (I) Obtenção da corrente de fundo; (II) Estado transiente; (III) Estado estacionário. ....	60
Figura 24 – Modelos Matemáticos para o Transporte de Hidrogênio: (I) Modo galvanostático; (II) Modo duplo-potenciostático. ....	62
Figura 25 – Gráfico representativo de ensaio de permeação utilizando método de ajuste matemático <i>time-lag</i> . ....	64
Figura 26 – Esquema representativo do aparato experimental utilizado no ensaio por BTM. ....	66
Figura 27 – Esquema representativo da célula eletroquímica utilizada no ensaio de BTM modificado. ....	67
Figura 28 – Célula eletroquímica em condições de ensaio. ....	69
Figura 29 – Estrutura de montagem da célula eletroquímica. ....	70



Figura 30 – Interface do Software utilizado para automatização do monitoramento das variáveis do ensaio. ....	71
Figura 31 – Deslocamento Linear X Tempo CP3 10% H <sub>2</sub> S.....	75
Figura 32 – Taxa de Deformação Estimada X Tempo.....	76
Figura 33 – Gráfico de força por tempo - Ao Ar - CP 01.....	76
Figura 34 – Gráfico de tensão por alongamento - Ao Ar - CP 01.....	77
Figura 35 – Gráfico de força por tempo - 1% H <sub>2</sub> S - CP 13.....	77
Figura 36 – Gráfico de tensão por alongamento - 1% H <sub>2</sub> S - CP 13. ....	78
Figura 37 – Gráfico de força por tempo - 10% H <sub>2</sub> S - CP 03.....	78
Figura 38 – Gráfico de tensão por alongamento - 10% H <sub>2</sub> S - CP 03. ....	79
Figura 39 – Gráfico de força por tempo - 100% H <sub>2</sub> S - CP 10.....	79
Figura 40 – Gráfico de tensão por alongamento - 100% H <sub>2</sub> S - CP 10. ....	80
Figura 41 – Gráfico comparativo de força por tempo.....	80
Figura 42 – Gráfico de densidade de corrente por tempo - 1% H <sub>2</sub> S. ....	82
Figura 43 – Gráfico de densidade de corrente por tempo -10% H <sub>2</sub> S. ....	83
Figura 44 – Gráfico de densidade de corrente por tempo - 100% H <sub>2</sub> S. ....	83
Figura 45 – Análise, por EDS, da composição do filme formado. ....	85
Figura 46 – Análise, por EDS, da composição química do filme formado. ....	86
Figura 47 – Análise, por MEV, do filme formado - 1% H <sub>2</sub> S - CP 14 - Aumento de 2000X.....	86
Figura 48 – Análise por MEV do filme formado - 10% H <sub>2</sub> S - CP 07 - Aumento de 500X.....	87
Figura 49 – Análise por MEV do filme formado - 100% H <sub>2</sub> S - CP 11 - Aumento de 500X.....	88
Figura 50 – Fractografia do CP 01 - Ao Ar - Aumentode 50X. ....	89
Figura 51 – Fractografia do CP 01 - Ao Ar - Aumentode 200X. ....	90
Figura 52 – Fractografia do CP 01 - Ao Ar - Aumentode 3000X.....	90
Figura 53 – Fractografia do CP 13 - 1% H <sub>2</sub> S - Aumento de 36X. ....	91
Figura 54 – Fractografia do CP 13 - 1% H <sub>2</sub> S - Aumento de 200X. ....	91
Figura 55 – Fractografia do CP 13 - 1% H <sub>2</sub> S - Aumento de 1000X.....	92
Figura 56 – Fractografia do CP 03 - 10% H <sub>2</sub> S - Aumento de 41X. ....	93
Figura 57 – Fractografia do CP 03 - 10% H <sub>2</sub> S - Aumento de 200X.....	93
Figura 58 – Fractografia do CP 03 - 10% H <sub>2</sub> S - Aumento de 2000X.....	94
Figura 59 – Fractografia do CP 10 - 100% H <sub>2</sub> S - Aumento de 43X.....	95
Figura 60 – Fractografia do CP 10 - 100% H <sub>2</sub> S - Aumento de 2000X.....	95
Figura 61 – Fractografia do CP 10 - 100% H <sub>2</sub> S - Aumento de 43X.....	96
Figura 62 – Fractografia do CP 10 - 100% H <sub>2</sub> S - Aumento de 2000X. ....	96

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição química dos aços utilizados em tubos API 5L - PSL 2 sem solda longitudinal, em peso percentual (%W).....	6
Tabela 2 – Composição química dos aços utilizados em tubos API 5L - PSL 2 com solda longitudinal, em peso percentual (%W).....	6
Tabela 3 – Propriedade mecânica dos aços utilizados em tubos API 5L - PSL 2.....	7
Tabela 4 – Energias de ligação do hidrogênio com diversas armadilhas presentes em aços.....	28
Tabela 5 – Mecanismos de danos causados por hidrogênio.....	35
Tabela 6 – Composição química nominal do aço API 5L X80 em peso percentual....	48
Tabela 7 – Metrologia dos corpos de prova.....	51
Tabela 8 – Métodos padronizados para calcular a difusividade aparente.....	63
Tabela 9 – Parâmetros comparativos especificados pela metodologia ASTM G129. ..	86
Tabela 10 – Controle do pH e da concentração de H <sub>2</sub> S na solução de NaCl saturada com gases .....	88
Tabela 12 – Resultados do ensaio de permeação em diferentes regimes de deformação e condições experimentais .....	84
Tabela 13 – Concentração de hidrogênio para cada condição experimental. ....	85
Tabela 14 – Tabela comparativa de espessuras do filme formado.....	88

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Novos campos: Pré-sal</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Aços API 5L X80</b> .....	<b>5</b>
2.2.1	Aços API 5L.....	5
2.2.2	Evolução dos Aços API 5L.....	9
2.2.3	Rotas de Fabricação dos Aços API 5L X80.....	11
<b>2.3</b>	<b>O Hidrogênio nos Aços</b> .....	<b>19</b>
2.3.1	Fontes de Hidrogênio.....	19
2.3.2	Interação Hidrogênio-Metal.....	20
2.3.3	Propriedades de Interação do Hidrogênio com a Estrutura.....	22
2.3.4	Sítios Aprisionadores.....	26
2.3.5	Teorias de Fragilização por Hidrogênio.....	30
2.3.6	Mecanismos de Danos Causados por Hidrogênio.....	32
<b>2.4</b>	<b>Trincamento sob Tensão por Sulfeto</b> .....	<b>36</b>
2.4.1	Fatores que Influenciam o SSC.....	39
2.4.2	Filme de Sulfeto de Ferro.....	41
2.4.3	Razão de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S nos Mecanismos de Corrosão.....	45
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Material</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Metrologia</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3</b>	<b>Niquelamento</b> .....	<b>52</b>
<b>3.4</b>	<b>Método BTM modificado</b> .....	<b>55</b>
<b>3.5</b>	<b>Ensaio de Permeação de Hidrogênio</b> .....	<b>59</b>
<b>3.6</b>	<b>Montagem Experimental</b> .....	<b>65</b>
<b>3.7</b>	<b>Procedimento Experimental</b> .....	<b>72</b>

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>75</b>
4.1.1	Ensaio de Tração por BTM Modificado .....	75
4.1.2	Ensaio de Permeação e Análise do Filme .....	82
4.1.3	Fractografia.....	89
<b>4.2</b>	<b>Discussão</b> .....	<b>98</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>104</b>

# 1 Introdução

Os custos relativos aos poços em sistemas offshore representam aproximadamente 78% do total despendido na fase exploratória e 60% da fase de produção. Nesta esfera, os dutos utilizados na perfuração e completação dos poços representam quase que a totalidade deste valor. Com o aumento da profundidade de lâmina d'água e da distância do leito marinho até o reservatório nos campos do pré-sal, podendo atingir um total superior a 6000 m de coluna da unidade estacionária de produção até o poço, houve um aumento vultoso no valor expendido em tubulações. Desta forma, para viabilizar economicamente a produção no pré-sal, tornou-se necessário encontrar meios de reduzir os gastos excessivos com dutos, o que levou ao estudo de novos materiais que permitissem reduzir o volume de aço na fabricação destes, sem que houvesse perda de propriedades mecânicas e metalúrgicas.

Por apresentarem elevados níveis de resistência mecânica e ductilidade, aliados à boa soldabilidade e considerável resistência à corrosão, os aços microligados vêm sendo cada vez mais utilizados neste segmento industrial. Também denominados aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), os aços microligados de grau API 5L são empregados na fabricação de dutos de grandes diâmetros, utilizando conceitos metalúrgicos de laminação controlada e resfriamento acelerado, para obtenção microestruturas com intenso refino de grão.

A aplicação destes aços em ambientes úmidos contendo traços de  $H_2S$  e  $CO_2$ , entretanto, precisa ainda ser elucidada em seus aspectos mais amplos. É necessário compreender melhor os mecanismos com os quais o hidrogênio interage com a microestrutura destes aços, assim como qualificar o papel do processo corrosivo e dos esforços mecânicos na fragilização destes materiais.

Neste contexto, o presente trabalho propõe estudar o comportamento metalúrgico dos aços de grau API 5L X80 em ambiente pernicioso, simulando possíveis condições encontradas no campo de produção. É objetivo deste avaliar a susceptibilidade do material ao trincamento sob tensão por sulfeto, bem como investigar a influência do filme de sulfeto de ferro na fragilização do mesmo. Foram realizados, para isto, ensaios de tração sob baixa taxa de deformação, seguindo uma modificação da metodologia ASTM G129, de forma a permitir passagem de solução por dentro dos corpos de prova. Simultaneamente, foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio, seguindo metodologia ASTM G148, viabilizando avaliar a

concentração aparente de hidrogênio aprisionado no reticulado cristalino. As condições deletérias simuladas foram soluções de 3,5% NaCl com diferentes pressões parciais de gás sulfídrico e dióxido de carbono.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Novos campos: Pré-sal

Com a missão de resolver o problema da alta dependência brasileira do petróleo importado, em 3 de outubro de 1953, foi assinada pelo presidente Getúlio Vargas a Lei de criação da PETROBRAS, encerrando assim um ciclo de três décadas de intensas disputas políticas e ideológicas acerca das atividades petrolíferas no Brasil. Logo nos seus primeiros anos de atividade, a empresa descobriu diversos campos de petróleo em terra, porém, estas descobertas não eram capazes de resolver o problema da dependência brasileira de petróleo. Foi decidido, então, pelo redirecionamento das explorações para o mar, iniciando assim um novo ciclo econômico brasileiro, marcado por contínuas descobertas e avanços tecnológicos da indústria do petróleo nacional [1].

O primeiro poço offshore no Brasil foi perfurado em 1968, no campo de Guaricema, situado na Bacia de Sergipe, em lâmina d'água de 30 m, utilizando uma plataforma fixa de aço e técnicas convencionais da época. Desde então, os avanços tecnológicos e intensos processos de formação de recursos humanos permitiram conquistar distâncias gradativamente mais afastadas da costa, passando de águas rasas para águas profundas e ultraprofundas. Como resultado de prospecções feitas em 2001 e perfurações de poços pioneiros iniciadas em 2005, culminaram, em 2006, descobertas de reservatórios gigantes e supergigantes na camada pré-sal das Bacias de Santos e de Campos. Neste mesmo ano também, finalmente a produção passou a cobrir o consumo nacional, alcançando a autossuficiência almejada [1].

Apesar de o pré-sal ter sido revelado em 2006, a declaração de comercialidade de seus campos de petróleo só se sucedeu 6 anos depois, ilustrando as grandes dificuldades encontradas para produzir neste novo horizonte. Dentre os principais empecilhos da produção no pré-sal, certamente os mais críticos são: as grandes distâncias de lâmina d'água entre a plataforma e o leito do oceano (podendo atingir mais de 3000m) e a distância da cabeça do poço até a rocha reservatório (atingindo profundidades finais de perfuração superiores a 6000 m). Quanto maiores as profundidades, mais acentuadas as dificuldades decorrentes das condições físicas e ambientais preponderantes no ambiente marinho, por exemplo, as pressões de coluna d'água a serem suportadas pelos equipamentos e dutos. Além disso, as

grandes distâncias até a costa inviabilizam o transporte do óleo diretamente das plataformas para a refinaria, tal como exigem novas logísticas para a maior parte das operações [1, 2].

Outro fator crítico que diferencia a produção no pré-sal é a necessidade de perfurar uma camada até 2000 m de evaporitos. Com diferentes tipos de sal em sua extensão, cada um com diferentes taxas de deformação, a camada apresenta alta plasticidade e, ao ser perfurada, movimenta-se de forma a cobrir os vazios deixados. Este movimento, aliado às altas temperaturas e pressões dentro do poço, pode: prender a coluna de perfuração, provocar danos aos dutos de revestimento e produção, causar fechamento ou até mesmo a perda do poço. Pioneira neste cenário, coube à PETROBRÁS desenvolver a tecnologia e conhecimento necessários para superação deste obstáculo [1].

Além destes, o óleo e o gás extraídos do pré-sal apresentam altos teores de contaminantes, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , que podem provocar corrosão em equipamentos de processos, risers e tubulações em geral. No caso das tubulações e revestimentos de dentro do poço, a falta de dispositivos capazes de monitorar e identificar falhas no material acentua os problemas de corrosão. Desta forma, para viabilizar a produção no Pré-sal foram necessários diversos ajustes tecnológicos na planta de processo e na metalurgia da plataforma, desenvolvendo aços e ligas especiais, revestimentos anticorrosivos e novos equipamentos de processo mais apropriados a estas condições de trabalho [1].

O presente trabalho encontra respaldo neste contexto ao estudar o comportamento metalúrgico, em meios potencialmente deletérios, de um aço cada vez mais utilizado na indústria offshore, principalmente como revestimento condutor, revestimento de superfície, riser e *line pipe*.



## 2.2 Aços API 5L X80

### 2.2.1 Aços API 5L

No desenvolvimento de projetos nas mais diversas áreas produtivas, para garantir um grau ótimo de qualidade e assegurar as características desejáveis de produtos e serviços com segurança e confiabilidade, torna-se necessária a utilização de normas [3]. O *American Petroleum Institute* (API) é a maior associação comercial americana no setor de óleo e gás, sendo a única a atuar em todos os campos da indústria do petróleo, detendo hoje cerca de 700 padrões e práticas recomendadas, chamados de normas API, cobrindo todos os seguimentos da cadeia produtiva [4].

**A API 5L *Specification for Line Pipe*** é a norma que dita especificações para tubulações de grande diâmetro, com ou sem costura, de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) ou aços microligados (aços com teor de carbono inferior a 0,30% e adição de elementos microligantes<sup>1</sup>), utilizadas em malhas dutoviárias em geral (gasodutos, oleodutos, polidutos e minerodutos), na condução de hidrocarbonetos líquidos e gasosos ou água. Os principais requisitos para a categorização na norma são: a composição química (principalmente quanto ao teor de carbono), o limite de escoamento (LE), o limite de resistência (LR) e as tecnologias de fabricação do aço e do tubo [6].

Os tubos API 5L são classificados em graus, representados pelas letras A, B e X, seguidos por até três dígitos que indicam o limite de escoamento mínimo, em ksi, com exceção dos tubos de grau A e B. A designação por grau é adimensional, ou seja, independe do diâmetro e espessura do tubo [7]. Em relação à pressão de trabalho, os graus A e B são utilizados em sistemas de baixa pressão, enquanto o grau X é utilizado em sistemas de alta pressão [8].

Concomitantemente à classificação em grau, há uma segunda classificação, em duas categorias, dado o nível de especificação do produto, denominadas *Product Specification Level* (PSL). A categoria PSL 1 apresenta menor rigor em relação aos requisitos técnicos, tais como carbono equivalente (CE), tenacidade, limite de escoamento e resistência; já a categoria PSL 2 apresenta maior rigor em relação aos mesmos [7].

As composições químicas e propriedades mecânicas dos aços ARBL para

---

<sup>1</sup>Elementos de liga são considerados microligantes quando são capazes de influenciar consideravelmente as propriedades microestruturais de um aço, em porcentagens menores que 0,1% em peso. Os principais microligantes dos aços ARBL são: Nb, Ti, V, Zr, Al e B [5].

fabricação de tubos, pela norma **API 5L 2004** e de classificação PSL 2, estão evidenciadas nas Tabelas 1, 2 e 3. Verifica-se que, ao contrário da composição química, não há distinção de valores das propriedades mecânicas para tubulações com solda longitudinal e sem solda longitudinal.

**Tabela 1 – Composição química dos aços utilizados em tubos API 5L - PSL 2 sem solda longitudinal, em peso percentual (%W) [7].**

Grau	Carbono, Máximo <sup>a</sup>	Manganês, Máximo <sup>a</sup>	Fósforo, Máximo	Enxofre, Máximo	Titânio, Máximo	Outros
B	0,24	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c, d
X42	0,24	1,30	0,025	0,015	0,04	b, c
X46						
X52						
X56	0,24	1,40	0,025	0,015	0,04	b, c
X60 <sup>e</sup>						
X65 <sup>e</sup>						
X70 <sup>e</sup>	0,24	1,40	0,025	0,015	0,06	b, c
X80 <sup>e</sup>						

**Tabela 2 – Composição química dos aços utilizados em tubos API 5L - PSL 2 com solda longitudinal, em peso percentual (%W) [7].**

Grau	Carbono, Máximo <sup>a</sup>	Manganês, Máximo <sup>a</sup>	Fósforo, Máximo	Enxofre, Máximo	Titânio, Máximo	Outros
B	0,22	1,20	0,025	0,015	0,04	b, c, d
X42	0,22	1,30	0,025	0,015	0,04	b, c
X46						
X52	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	b, c
X56						
X60 <sup>e</sup>	0,22	1,40	0,025	0,015	0,04	b, c
X65 <sup>e</sup>	0,22	1,45	0,025	0,015	0,06	b, c
X70 <sup>e</sup>	0,22	1,65	0,025	0,015	0,06	b, c
X80 <sup>e</sup>	0,22	1,85	0,025	0,015	0,06	b, c

Notas das tabelas 1 e 2:

<sup>a</sup> Para cada redução 0,01% abaixo do teor máximo de carbono especificado, é possível um aumento de 0,05% de manganês acima do teor máximo de manganês especificado até um máximo de 1,50% para graus X42 a X52; 1,65% para graus maiores que o X52 porém menores que o X70; e 2,00% para grau X70 e superiores.

<sup>b</sup> Nióbio, vanádio ou combinações entre os dois podem ser usadas a critério do fabricante.

<sup>c</sup> A soma dos teores de nióbio, vanádio e titânio não devem exceder 0,15%.

<sup>d</sup> A soma dos teores de nióbio e vanádio não deve exceder 0,06%, exceto caso seja de comum acordo entre o comprador e o produtor, estabelecer um teor máximo alternativo.

<sup>e</sup> Outras composições químicas podem ser produzidas por comum acordo entre o comprador e o fabricante, desde que os limites da nota c, assim como os limites de fósforo e enxofre sejam respeitados.

**Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos aços utilizados em tubos API 5L - PSL 2 [7].**

Grau	Limite de Escoamento, Mínimo		Limite de Escoamento, Máximo <sup>b</sup>		Limite de Resistência à Tração, Mínimo		Limite de Resistência à Tração, Máximo <sup>c</sup>		Alongamento em 50,8 mm, Mínimo, Percentual
	psi	MPa	psi	MPa	psi	MPa	psi	MPa	
B	35000	241	65000 <sup>d</sup>	448	60000	414	110000	758	a
X42	42000	290	72000	496	60000	414	110000	758	a
X46	46000	317	76000	524	63000	434	110000	758	a
X52	52000	359	77000	531	66000	455	110000	758	a
X56	56000	386	79000	544	71000	490	110000	758	a
X60	60000	414	82000	565	75000	517	110000	758	a
X65	65000	448	87000	600	77000	531	110000	758	a
X70	70000	483	90000	621	82000	565	110000	758	a
X80	80000	552	100000 <sup>e</sup>	690	90000	621	120000	758	a

Notas:

*a* O alongamento mínimo (percentual) em 50,8 mm deve ser aquela determinada pela seguinte equação:  $e = 1,944 \frac{A^{0,2}}{U^{0,9}}$  (unidades no SI). Onde *A* é a área onde a tensão é aplicada e *U* é o limite de resistência à tração mínimo especificado.

*b* O limite de escoamento máximo para um grau intermediário deve ser o mesmo do grau imediatamente superior.

*c* Todos os graus intermediários tem o limite máximo de resistência à tração igual a 758 MPa (110000 psi).

*d* O limite de escoamento máximo para tubos de grau B em dimensões sujeitas a testes longitudinais é 496 MPa (72000 psi).

*e* Para tubos com espessuras de parede maiores que 25,00 mm, o limite de escoamento máximo deve ser determinado por comum acordo entre o comprador e o fabricante.

## 2.2.2 Evolução dos Aços API 5L

Anteriormente ao desenvolvimento dos aços microligados, os tubos utilizados na indústria de óleo e gás eram produzidos com aços endurecidos pelo mecanismo de solução sólida, processo no qual a adição de elementos de liga substitucionais ou intersticiais é responsável pela distorção da rede cristalina, restringindo assim a movimentação das discordâncias. O carbono e o manganês eram os elementos de liga mais utilizados na época para este fim devido ao alto potencial endurecedor dos mesmos. Apesar do grande benefício apresentado por ambos na resistência mecânica e dureza dos aços, teores elevados desses elementos resultam numa diminuição de sua ductilidade e soldabilidade, o que limita seu uso em condições mais severas [9, 10]. A necessidade de superação destes obstáculos, bem como a constante busca por redução de custos, motivou, na Europa em meados da década de 50, os primeiros estudos para o desenvolvimento de ARBL, realizados pelo *British Iron and Steel Research Association* [10].

Apesar da especificação API 5L X ter sido criada em 1948, com o aço de grau X 42, somente no ano de 1959 foram construídas as primeiras tubulações americanas utilizando aço ARBL. Já na próxima década, o mercado de gasodutos foi dominado pelos aços microligados. Com seu baixo teor de carbono (aproximadamente 0,16%) e endurecimento obtido, na época, pela adição de microligantes como nióbio, titânio e/ou vanádio, o aço API 5L X52 era a melhor opção para tubulações utilizadas no transporte de hidrocarbonetos [11, 12, 10].

O avanço da exploração de petróleo no Ártico, entretanto, trouxe a necessidade de desenvolvimento de aços com maiores tenacidades e resistências mecânicas. Surgiram então os aços microligados acalmados ao alumínio que proporcionavam maior refino de grão, melhorando tais propriedades mecânicas [10].

Até o final da década de 60, a produção das chapas dos aços API seguia uma rota composta basicamente por laminação a quente e normalização, sendo produzidas chapas com o grau até o X60. A partir do início da década de 70, foi desenvolvida uma nova rota de produção chamada de laminação controlada (*Thermomechanical Controlled Rolling – TMCR*). Esta nova rota de produção foi um marco tecnológico na fabricação de chapas de aço, permitindo a fabricação de aços com menor teor de carbono, tamanho reduzido de grão, melhor soldabilidade e maior tenacidade, tudo isso aliado à redução no custo de produção devido à ausência da etapa de normalização. Uma das tubulações novas desenvolvidas por essa rota foi a

grau X70, que continua, desde a década de 80, até os dias de hoje como padrão mundial estruturas tubulares [10].

Em 1962 foi desenvolvida a técnica *On-line Accelerated Cooling (AcC)* - Resfriamento Acelerado na Linha de Laminação, a qual consiste de um resfriamento acelerado do aço, de 800°C até 500°C, imediatamente após a laminação, seguido de um resfriamento ao ar para obter bainita na microestrutura. A combinação desta técnica ao processo TMCR deu origem ao processo chamado *Thermomechanical Controlled Process (TMCP)*, introduzida em escala industrial primeiramente no Japão em 1980. Com esta nova tecnologia foi possível desenvolver o aço de grau X80, alinhando resistência mecânica às propriedades mecânicas já obtidas nos processamentos anteriores. É necessário enfatizar que a obtenção do grau X80 também é possível pela rota TMCR, porém, às custas de um maior teor de elementos de liga, prejudicando a soldabilidade do material [11, 10].

Atualmente são adicionados principalmente nióbio (0,08 a 0,10%) e cromo (0,30%) aos aços de grau X80 produzidos pela rota TMCP, propiciando alta resistência mecânica, mesmo como baixo teor de carbono (0,04%). Isto ocorre, pois o nióbio eleva a temperatura de recristalização do aço, permitindo uma laminação em temperaturas mais elevadas (*High Temperature Processing – HTP*), que exige menos força no processo, possibilitando intenso refino de grão. É possível produzir o grau X80 pela adição combinada de outros elementos de liga, dependendo das variáveis produtivas e da logística do processo. [11, 10].

A Figura 1 apresenta a evolução das rotas de fabricação das estruturas tubulares normalizadas pela API 5L.

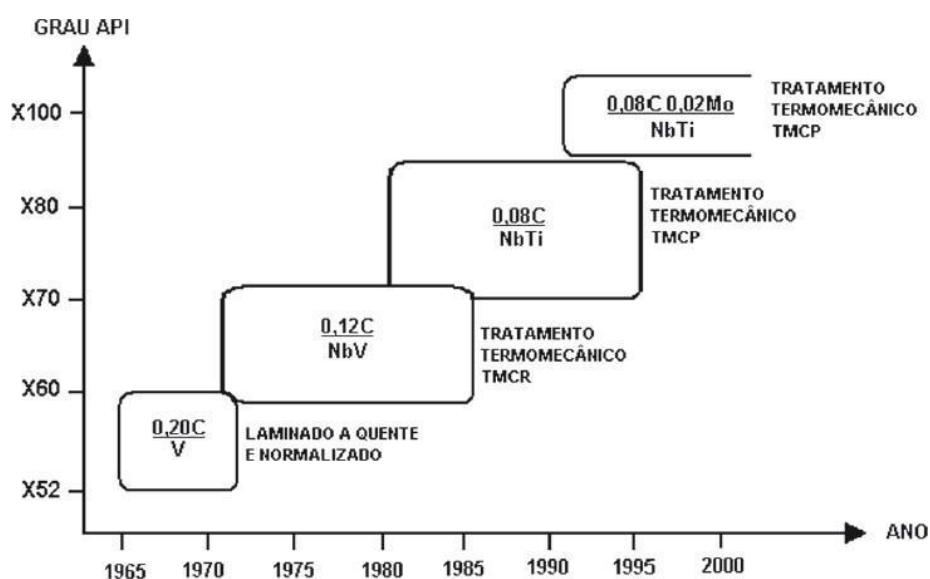
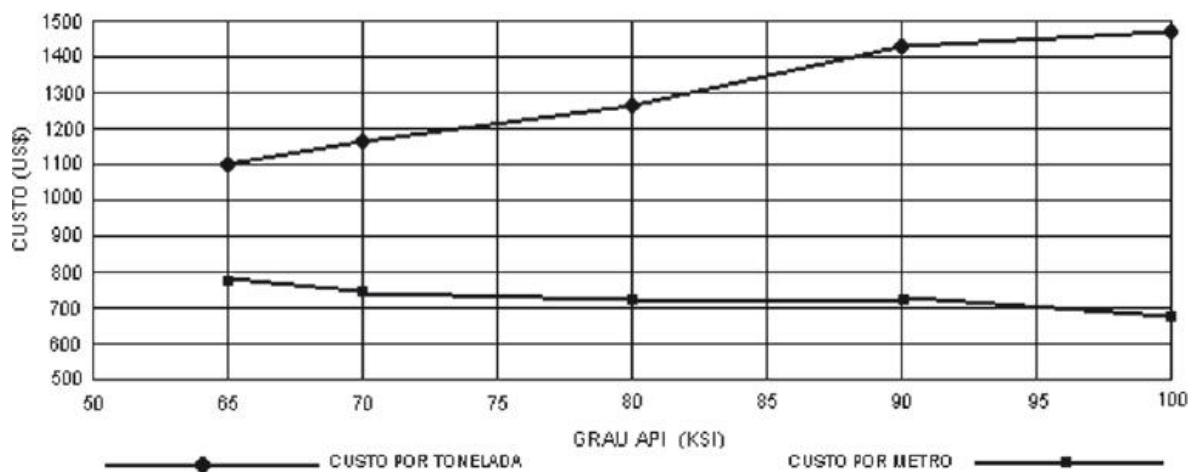


Figura 1 – Evolução das rotas de fabricação dos aços API 5L [10].

A procura constante por novas rotas de fabricação, novas tecnologias de produção e novas combinações de elementos de liga, se dá não somente pela constante demanda de aços com maiores requisitos mecânicos, mas principalmente pela procura constante de redução de custos. Embora o custo por tonelada de aço aumente com o aumento do grau da norma API, a redução da espessura da parede das tubulações, necessária para suportar uma mesma pressão interna em comparação a graus inferiores, é suficiente para reduzir o custo por metro de tubo produzido, como evidenciado na Figura 2 (10).



**Figura 2 – Custo por metro e tonelada em relação ao grau dos aços API 5L [10].**

### 2.2.3 Rotas de Fabricação dos Aços API 5L X80

Como apontado anteriormente, valores elevados de carbono equivalente são prejudiciais à tenacidade e à soldabilidade do aço. Desta forma, só é possível obter altos valores de resistência mecânica, aliados à alta tenacidade, em aços com baixos valores de carbono equivalente. Atualmente, as classes de aço com maiores requisitos de resistência e tenacidade são desenvolvidas com processamentos baseados no TMCP, onde a redução no teor de carbono é compensada pela adição de microligantes e pelo controle dos processamentos termomecânicos [11].

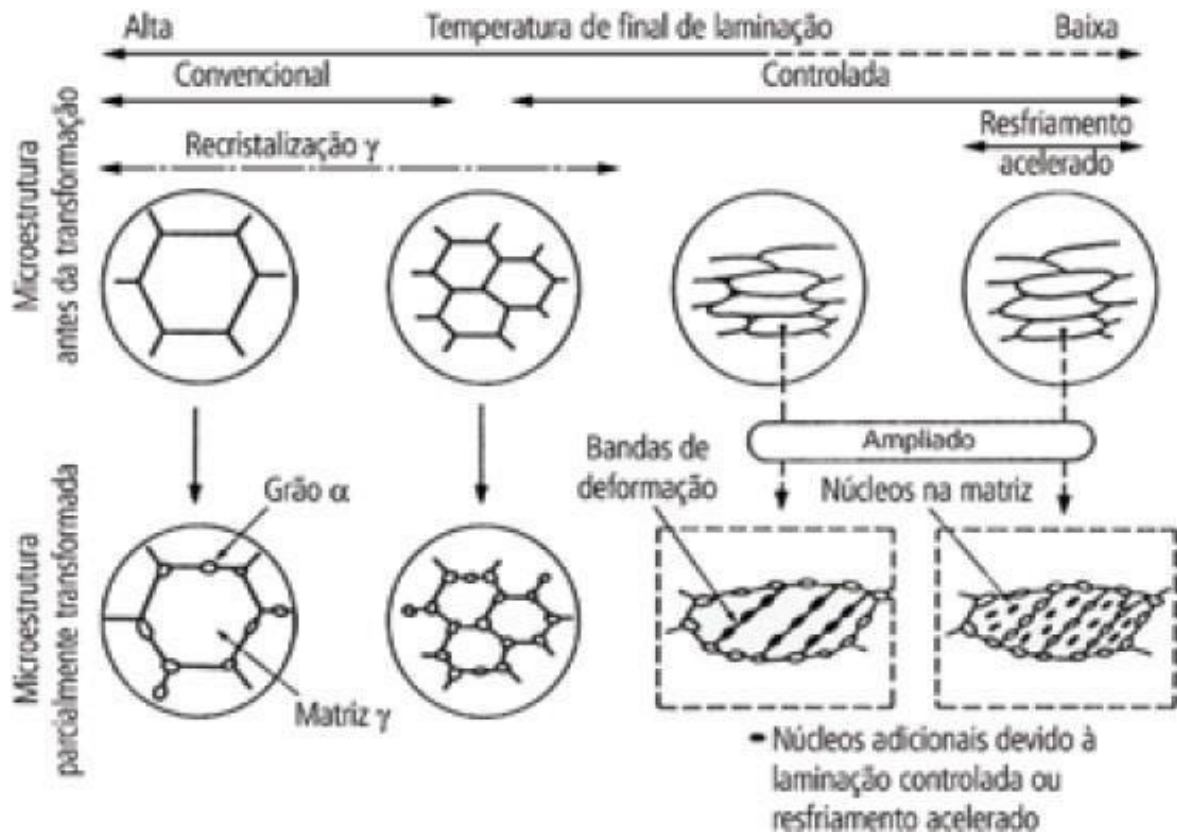
Os aços convencionais, quando conformados a quente, se recristalizam de forma rápida e completa após cada passe de laminação. Nos aços microligados, entretanto, abaixo de uma dada temperatura, denominada Temperatura de Não-Recristalização ( $T_{nr}$ ), a austenita deixa de recristalizar entre os passes de laminação

e passa a encruar progressivamente a cada ciclo de deformação, produzindo grãos alongados. Isto ocorre, pois os contornos de recristalização, que varrem a microestrutura após cada passe de laminação, se ancoram nos precipitados nucleados na austenita formados pelos elementos microligantes, em especial o nióbio, interrompendo a restauração do aço [12].

Na laminação convencional dos aços comuns, a nucleação da ferrita ocorre exclusivamente nos contornos de grãos da austenita prévia. Já na laminação controlada dos aços ARBL, a nucleação da ferrita também ocorre nas bandas de deformação da austenita encruada, proporcionando um refino de grão muito mais acentuado e, desta forma, melhores propriedades mecânicas. A Figura 3 exibe as diferenças microestruturais decorrentes de cada tipo de processamento termomecânico. Observa-se, na parte esquerda da figura, a evolução microestrutural de um aço ARBL laminado pelo método convencional, marcada pela nucleação dos grãos ferríticos nos contornos da matriz austenítica equiaxial recristaliza. Na direita, observam-se grãos austeníticos alongados e a nucleação da ferrita, não somente nos contornos do grão austenítico como nas bandas de deformação, características do processo de laminação controlado. Ainda nesta figura, observa-se que a laminação controlada seguida do resfriamento acelerado induz a nucleação da ferrita em toda a área do grão austenítico prévio, e não somente nos contornos do grão e nas bandas de deformação [12].

É importante ressaltar que, além de promover um maior refino de grão, os elementos microligantes aumentam a resistência mecânica através de endurecimento por solução sólida e por precipitação. Este aumento da resistência mecânica é acompanhado por uma pequena redução da tenacidade, porém, esta não é prejudicial para as propriedades mecânicas desejadas [12].





**Figura 3 – Evolução microestrutural de aços processados por laminação convencional e por laminação controlada [12].**

Elevadas reduções abaixo da temperatura de recristalização, utilizadas no processo de laminação controlada de aços ARBL, são possíveis apenas em laminadores de elevada potência, às custas de altíssimo consumo energético. O responsável pela viabilidade econômica e operacional da fabricação destes aços é o nióbio adicionado, conforme mencionado na Seção 2.2.2, que diminui a força necessária para a laminação, reduzindo assim tal custo. Durante este processo, apesar de as temperaturas finais e de reaquecimento serem variáveis de extrema importância, a quantidade de deformação aplicada abaixo da temperatura de recristalização é a variável mais importante no que diz respeito à tenacidade [11].

O processo de laminação controlada para fabricação de chapas de aço ARBL ocorre basicamente em três etapas [13]:

- Laminação de desbaste: Redução inicial de espessura à temperatura de 1250°C, alongando os grãos da austenita prévia. Devido à elevada temperatura, novos grãos de austenita poligonal nucleiam e crescem rapidamente nos contornos da austenita alongada. Estes novos grãos tem tamanho reduzido em relação aos grãos iniciais. Os passes continuam sendo realizados nesta etapa até que se inicie a recristalização estática, onde os novos grãos de austenita deformados e recristalizados adquirem o mesmo tamanho dos grãos do passe anterior. Ponto A da Figura 4.
- Laminação de austenita não-recristalizada: Nesta etapa, os passes de laminação são realizados abaixo da temperatura de recristalização, a 1050°C, deformando a austenita sem promover recristalização nos contornos de grão. Este processamento produz um aumento na relação área-volume da austenita, sendo possível obter uma redução de grão de 60% a 80%. Ponto B da Figura 4.
- Laminação na fase austenita + ferrita: Em uma temperatura próxima à temperatura de transformação austenítica ( $A_{r3}$ ), os passes de laminação nesta etapa promovem a nucleação da ferrita nos contornos dos grãos austeníticos deformados. Quanto menores os grãos austeníticos, maior número de sítios para nucleação da ferrita, ou seja, mais refinada a microestrutura. Ponto C da Figura 4. Após a nucleação dos grãos ferríticos, a chapa é resfriada rapidamente, produzindo bainita na microestrututra e minimizando o crescimento de grão. O resfriamento rápido também auxilia na homogeneização microestrutural, pois reduz o tempo para segregação de elementos de liga e impurezas.

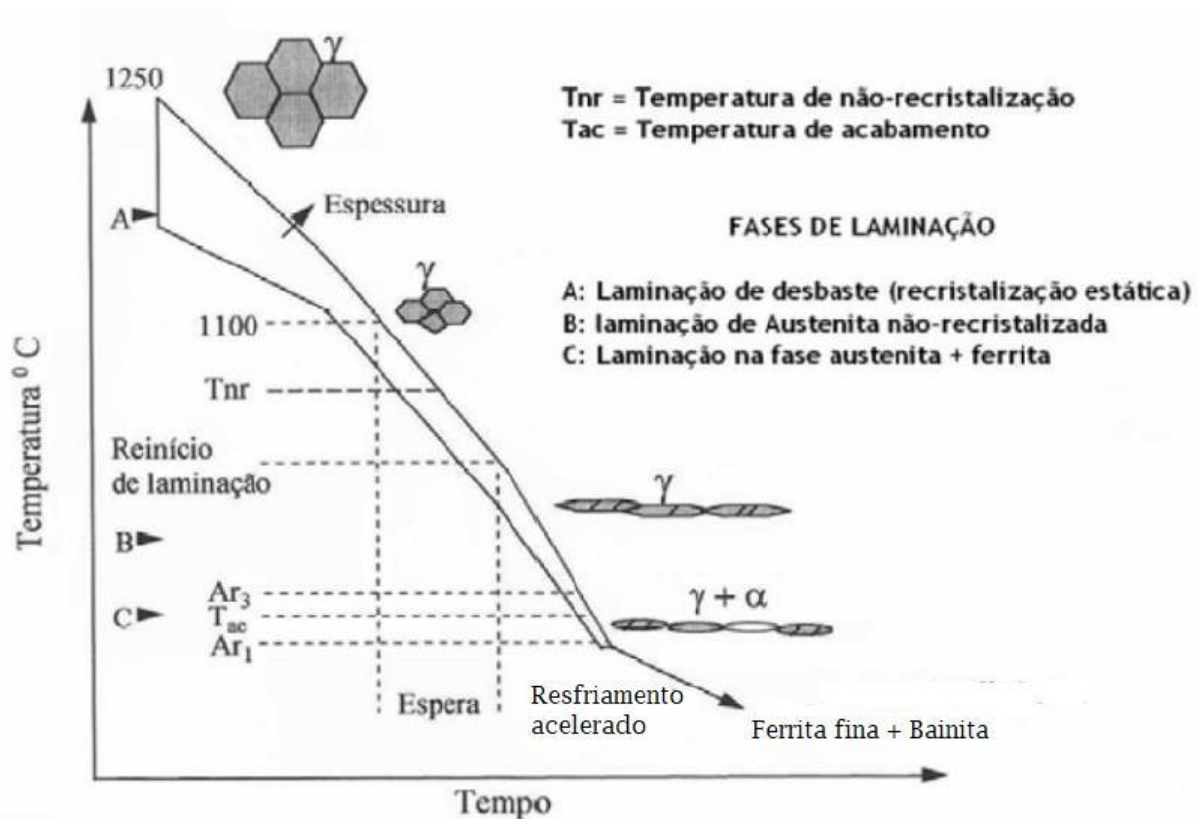


Figura 4 – Transformações de fases sucedidas na laminação controlada de aços ARBL [13].

Após a laminação, as chapas laminadas são enroladas em bobinas e seguem para processamento posterior, onde serão transformadas em tubos. Os dois principais processos de transformação, utilizados na fabricação de tubos com costura de grau API 5L X80, serão descritos a seguir:

- **ERW (Eletric Resistance Welding - Soldagem por Resistência Elétrica):** Inicialmente a bobina é desenrolada, emendada na extremidade final da bobina anterior e passa a um acumulador contínuo vertical ou horizontal, permitindo a continuidade do processo, sem a necessidade de parada da formadora de tubos ou perfiladeiras [14]. A chapa (bobina desenrolada) passa por um processo de limpeza superficial das bordas laterais, que serão posteriormente unidas. Esta é introduzida em um circuito de rolos de laminação, adquirindo aos poucos o formato tubular desejado. A união longitudinal é realizada por meio de Soldagem Induzida por Alta Frequência (*High Frequency Induction Welding - HFIW*), método de soldagem autógena cujo calor é gerado por efeito ôhmico. Sequencialmente à soldagem, as bordas recém-fundidas são pressionadas uma contra a outra por um sistema mecânico de rolos compressores, produzindo um cordão de solda estreito e com boas propriedades. O

excesso do cordão de solda é removido e limpo e, em seguida, o cordão passa por um processo de recozimento. O tubo passa por ajustes no tamanho, e sua integridade é verificada por um ensaio não destrutivo. Finalmente o tubo é cortado no tamanho desejado e identificado, podendo passar ou não por algum tratamento térmico posterior. Devido à alta complexidade e aos esforços envolvidos, este processo é restrito a tubos com pequenas espessuras de parede e/ou diâmetros pequenos [13].

O processo ERW está ilustrado representativamente na Figura 5.

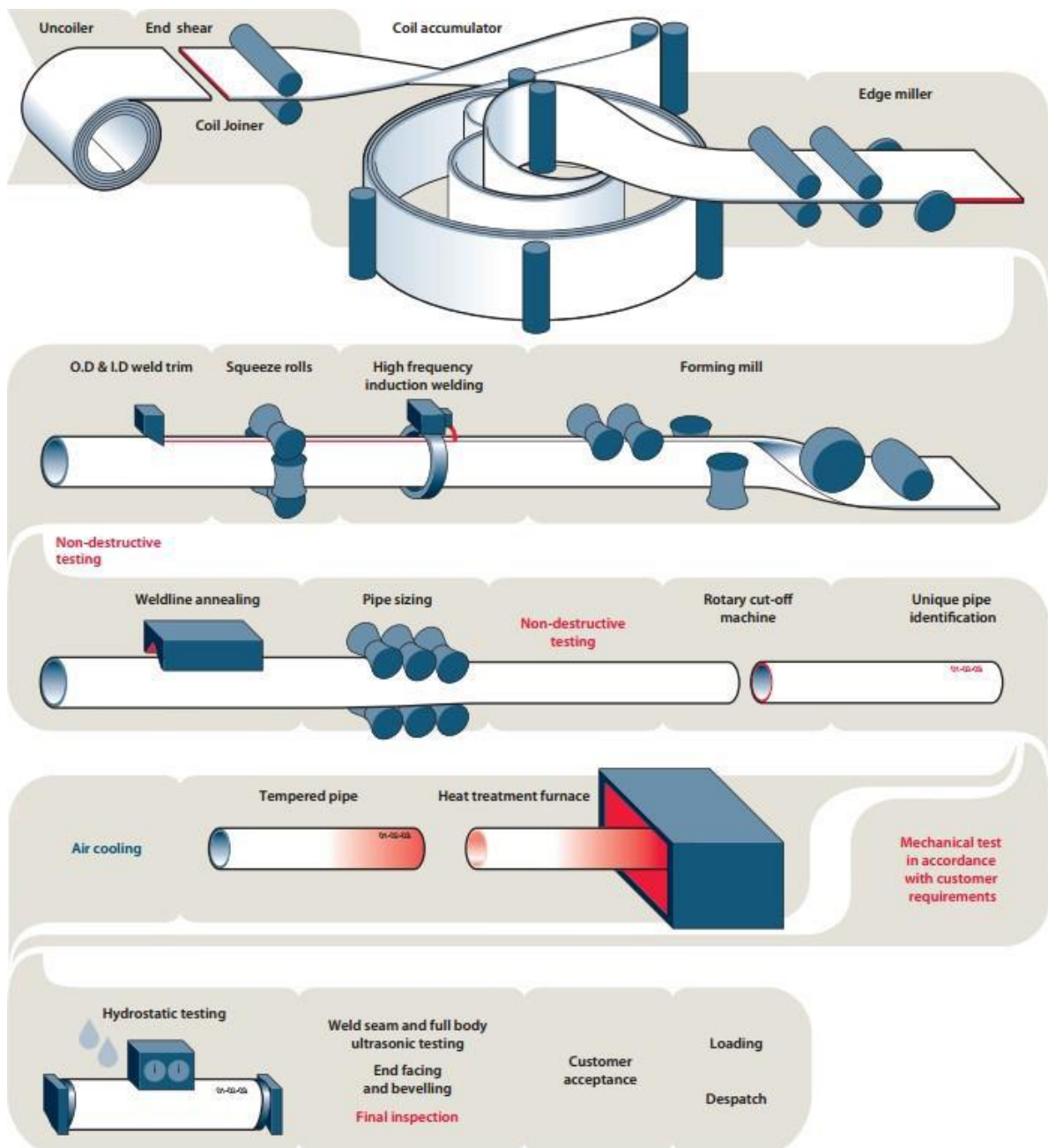


Figura 5 – Esboço esquemático do processo EWR [13].

- U-O-E DSAW: Neste processo, o tamanho final do tubo é definido pelo tamanho inicial da chapa, sendo um processo descontínuo. Inicialmente, placas pequenas são soldadas nas quatro extremidades da chapa, com objetivo de auxiliar no processo de soldagem posterior. As bordas laterais são limpas e levemente curvadas, preparando a chapa para as etapas de conformação seguintes. A chapa passa então por uma prensa em formato de U e, subsequentemente, passa por outra em formato de O, tomando assim o formato tubular desejado. É realizada uma solda de ponteamto para fixar as duas superfícies a serem soldadas na distância correta e, em seguida, o tubo é soldado com dois passes de solda por arco submerso (*Double Submerged Arc Welding* - DSAW), um interno e outro externo. As placas fixadas no início do processo servem para a abertura e fechamento do arco, pois neste processo, estes arcos são muito violentos e podem comprometer a integridade estrutural do cordão. A solda é inspecionada, são removidas as placas de suporte, o tubo passa por um processo de inspeção por Raios-X e segue para a última etapa de processamento mecânico. A última etapa caracteriza-se por um processo de expansão dimensional de dentro para fora, pelo uso de um sistema de expansão mecânico, possibilitando alcançar maiores níveis de resistência mecânica por encruamento e dando o dimensionamento final ao tubo. Testes adicionais podem ser realizados para dar garantia às especificações requeridas [13].

O processo U-O-E DSAW está ilustrado representativamente na Figura 6.

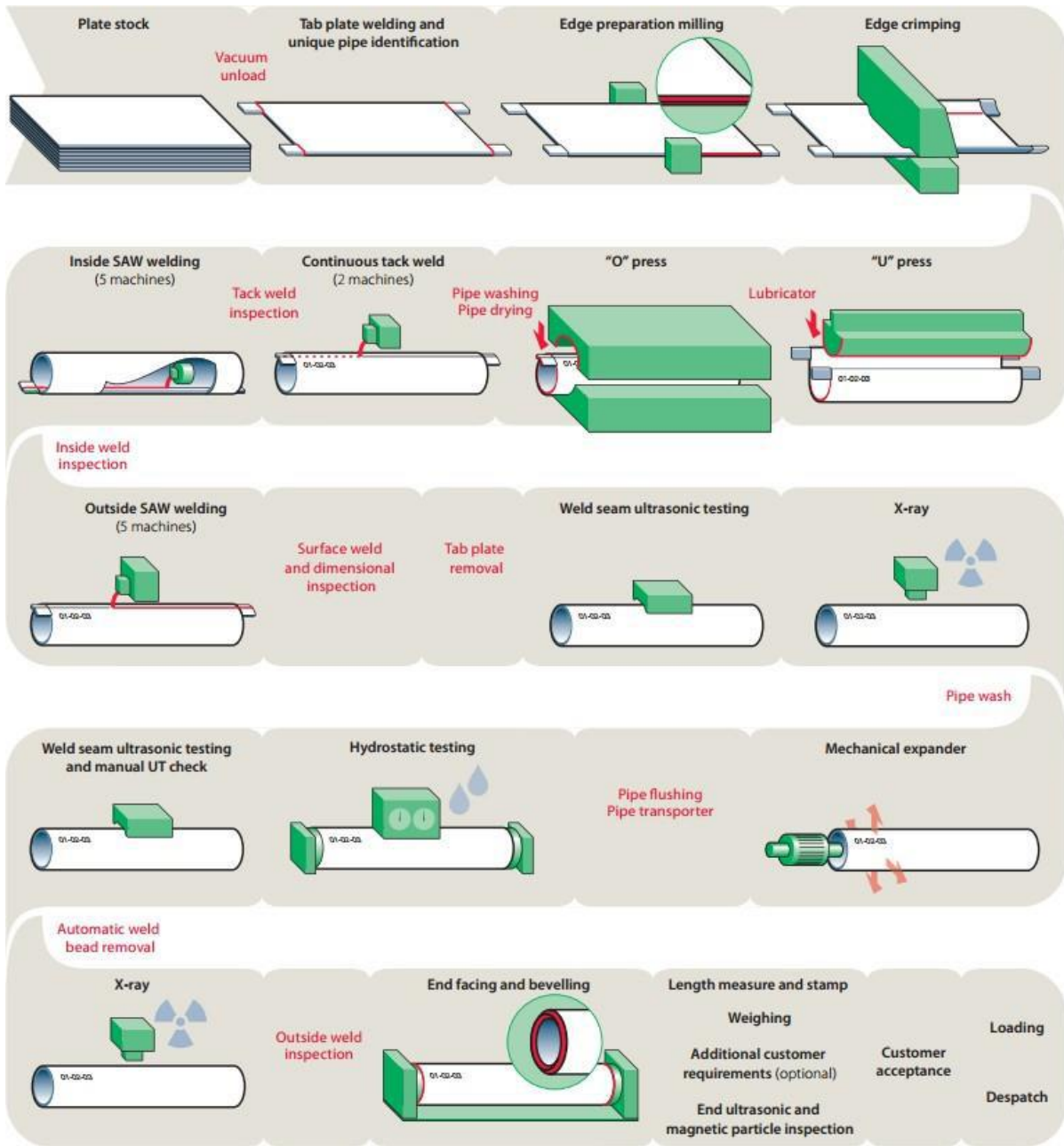


Figura 6 – Esboço esquemático do processo U-O-E DSAW [13].

## 2.3 O Hidrogênio nos Aços

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo, e também o mais comum na Terra, sendo encontrado praticamente apenas em sua forma molecular. Em diferentes partes do sistema solar, entretanto, pode ser encontrado em diversas formas, como por exemplo, gás monoatômico em baixas densidades, condutor metálico em altas pressões e plasma ionizado em temperaturas altíssimas [15].

Tal elemento possui várias características únicas, incluindo, em particular, sua reatividade com muitos elementos diferentes, mesmo em baixíssimas temperaturas. Dentre estas características, o seu baixíssimo raio atômico ( $\sim 0,529 \text{ \AA}$ ) e massa nuclear (1,000 u), bem como o valor médio de sua eletronegatividade são os principais responsáveis por sua elevada difusividade na maioria dos materiais [15, 16].

Embora reconhecido como grande vilão na indústria, devido ao seu efeito catastrófico e de difícil prevenção e detecção, existe hoje crescente demanda por estudos relacionados a novas tecnologias de utilização energética do hidrogênio como energia limpa. Contudo, em ambas as áreas, a permeação do hidrogênio nos metais, e consequente fragilização, é uma das principais barreiras a serem superadas e vem ganhando cada vez mais interesse científico [17, 18]. O presente trabalho se enquadra neste contexto ao elucidar alguns aspectos ainda não completamente compreendidos sobre a permeação do hidrogênio e trincamento sob tensão por sulfeto em aço API 5L X80.

### 2.3.1 Fontes de Hidrogênio

Existem diversos mecanismos e condições distintas para geração de hidrogênio, cada qual com grande influência na permeabilidade do hidrogênio no metal, ou seja, a fonte geradora afeta diretamente a entrada e, consequentemente, concentração do hidrogênio na estrutura. São exemplos de fontes geradoras de hidrogênio: reação catódica do processo corrosivo; superproteção catódica; eletrodeposição; decapagem ácida; ou pode já estar contido em solução no próprio metal resultante dos processos de aciaria ou soldagem [19, 20].

Na indústria do petróleo, este hidrogênio difusível (em seu estado atômico) advém principalmente da interação do  $\text{H}_2\text{S}$  em meio aquoso com a superfície metálica, descrita mais adiante. O sulfeto de hidrogênio em fase aquosa, gerador

deste hidrogênio, pode ter origem tanto natural como industrial. Na natureza, é proveniente de processos geológicos baseados em variados mecanismos físico-químicos ou microbiológicos, como em campos de hidrocarbonetos, jazidas de minérios sulfetados, vulcões, zonas pantanosas e outros. Na indústria, é oriundo geralmente sistemas de tratamento de efluentes, decapagens ácidas, lavagem de gases, remoção química, etc [21].

### 2.3.2 Interação Hidrogênio-Metal

Atualmente, existe ainda muita discussão acerca da forma como o hidrogênio reage com a rede cristalina dos metais, assim como de sua difusão pela mesma. Contudo, o modelo mais utilizado para explicar a difusão do hidrogênio no reticulado cristalino admite que o efeito só possa ocorrer se o mesmo encontrar-se em sua forma atômica ( $H^0$ ) [22, ].

Como explanado em 2.3, o hidrogênio possui alta difusividade, comparado aos demais elementos, com sua difusão transcorrendo preferencialmente nos interstícios tetraédricos das estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC) e nos interstícios octaédricos das estruturas cúbicas de face centrada (CFC) [15].

Na temperatura e pressão ambiente, o hidrogênio elementar apresenta-se na forma de gás diatômico que, devido ao seu tamanho, não se difunde nas ligas metálicas. Para que haja a difusão, é necessário que a molécula de hidrogênio passe por um processo de dissolução, decompondo-se em sua forma atômica ( $H^0$ ). Tal processo consiste em quatro etapas: adsorção física, adsorção química, absorção e difusão, representados na Figura 7 [22].

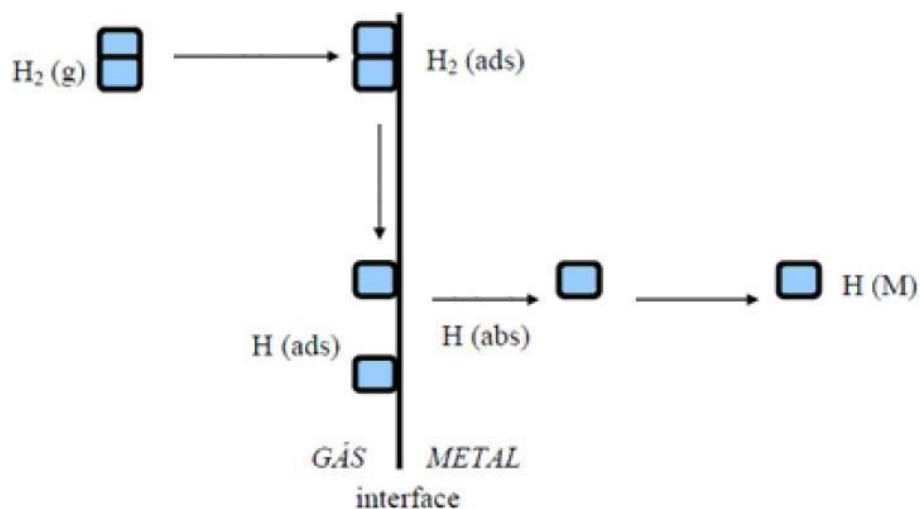


Figura 7 – Etapas de dissolução do H<sub>2</sub> no metal [22].



O processo de adsorção traduz-se por um acúmulo natural e espontâneo de uma substância em uma interface, ocasionado por um campo de forças trativas, o qual, por sua vez, é gerado por uma assimetria nas forças de ligação das partículas que constituem a camada superficial de sólidos ou fluidos. É chamada adsorvente a substância sobre a qual ocorre a adsorção e adsorvato aquela que se adsorve [23].

Quando a ligação entre o adsorvente e o adsorvato é regida por forças do tipo Van der Waals, com variação de energia livre associada geralmente inferior a 3 KJ, o processo é chamado de adsorção física. Nesta etapa de decomposição, há uma fraca fixação do hidrogênio gasoso na superfície metálica, produzindo um gradiente de concentração na interface [22, 23]. Na Figura 7, representado pela equação  $H_{2(g)} \rightarrow H_{2(ads)}$ .

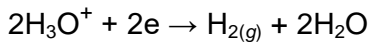
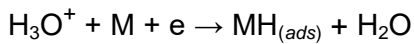
Na etapa seguinte, parte das moléculas de hidrogênio adsorvidas fisicamente reage quimicamente com os átomos constituintes da superfície metálica, decompondo-se em hidrogênio atômico ( $H^0$ ) e, ligando-se fortemente ao metal. Este processo é chamado de adsorção química, tendo variação de energia livre associada geralmente superior a 40 KJ, possuindo por isso alto grau de irreversibilidade [22, 23]. Na Figura 7, está representado pela equação  $H_{2(ads)} \rightarrow H_{(ads)}$ .

Parte do hidrogênio monoatômico permanece na superfície, podendo recombinar-se em hidrogênio gasoso e assim sofrer dessorção. Outra parte, entretanto, é absorvida para o interior da estrutura cristalina, processo governado pela superação de uma barreira potencial, sendo a cinética deste, dependente de diversos fatores. Esta etapa está representada na Figura 7 pela equação  $H_{(ads)} \rightarrow H_{(abs)}$ .

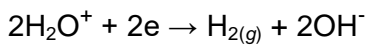
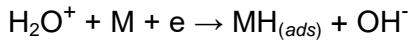
Absorvido, o hidrogênio atômico permeia a estrutura cristalina pelo processo de difusão intersticial, cuja cinética é dependente, principalmente, de seu coeficiente de difusão, do gradiente de tensões internas na estrutura, da temperatura, do gradiente de concentrações, do gradiente de potencial químico e do tempo. A equação  $H_{(ads)} \rightarrow H_{(M)}$ , evidenciada na Figura 7, representa esta etapa. [22, 19, 24].

Além de hidrogênio gasoso, também é possível ocorrer dissolução do hidrogênio nos metais a partir de eletrólitos aquosos. O mecanismo de evolução do hidrogênio depende do pH do eletrólito e, da mesma forma que na dissolução do gás, apenas parte do hidrogênio é dissolvido no metal. A parte não adsorvida do hidrogênio gerado na superfície recombina-se, formando gás hidrogênio, que evolui para a atmosfera [22]. As reações envolvidas nas duas condições possíveis estão descritas em sequência.

Descarregamento de prótons hidratados em soluções ácidas:



Eletrólise da água em soluções alcalinas:



### 2.3.3 Propriedades de Interação do Hidrogênio com a Estrutura

O fenômeno de transporte de matéria por movimento atômico é chamado de difusão. Cada material tem uma forma diferente de interagir com átomos difundidos em seu meio, sendo estas diferenças quantificáveis por meio de propriedades intrínsecas do mesmo. A difusão é um processo dependente do tempo, sendo frequentemente necessário saber o quão rápido esta ocorre, ou seja, a quantidade de massa que atravessa uma determinada área do material em um determinado período. Esta taxa exprime-se normalmente como um fluxo difusional ( $J$ ), matematicamente representado por [25]:

$$J = \frac{M}{At} \quad (2.1)$$

Onde:

$M$ : massa difundida.

$A$ : seção transversal de área unitária do sólido.

$t$ : unidade de tempo.

A força motriz para esse transporte de massa encontra-se em um gradiente de concentração do elemento no material, ou seja, a diferença de concentrações em regiões distintas do sólido promoverá a difusão do elemento da região de maior concentração para a região de menor concentração. Fick relacionou o fluxo difusional com a força motriz do processo difusivo em condições de contorno distintas, ficando estas relações conhecidas como Leis de Fick [25].

Se o fluxo difusional não variar com o tempo ( $\partial J/\partial t = 0$ ), assim como o gradiente de concentração ( $(\partial \partial C/\partial x)/\partial t = 0$ ), ou seja, uma condição de regime estacionário, a Primeira Lei de Fick determina que o fluxo difusional é proporcional ao gradiente de concentração, expressa na Equação 2.2:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

Onde:

$C$ : concentração da espécie em difusão em um ponto qualquer no interior do material.

$x$ : distância da superfície do material a um ponto qualquer em seu interior.

$\partial c/\partial x$  : gradiente de concentração na direção  $x$ .

$D$ : constante de proporcionalidade, chamada de coeficiente de difusão.

O sinal negativo nessa expressão indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração.

A difusividade ou coeficiente de difusão ( $D$ ) é a propriedade do material que qualifica comparativamente a velocidade de propagação de um elemento dissolvido no interior de cada espécime, sendo considerada como parâmetro comparativo mais importante entre os metais (24). Uma vez que esta é termicamente ativada, segue então uma relação com a temperatura do tipo de Arrhenius, apresentada na Equação 2.3 [16]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (2.3)$$

Onde:

$D_0$ : coeficiente de difusão intrínseco da espécie em difusão.

$E_0$ : energia de ativação para a difusão.

$R$ : constante universal dos gases perfeitos.

$T$ : temperatura.

A maioria das situações práticas envolvendo processos difusivos, entretanto, ocorrem em regime não estacionário, isto é, onde o fluxo difusional e o gradiente de concentração variam com o tempo. Isto é traduzido como um acúmulo ou esgotamento líquido da espécie em difusão, chamado de estado transiente. Nestas condições a Primeira Lei de Fick deixa de ser válida e, em lugar dela aplica-se a Segunda Lei de Fick [25]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

A permeabilidade ( $\varphi$ ) é a propriedade do material que determina a quantidade máxima de uma espécie que o atravessa, de espessura conhecida e em estado estacionário, em um determinado tempo. Tal como a difusividade, esta também é termicamente ativada, seguindo uma relação de Arrhenius, como revelado na Equação 2.5 [16,26]:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (2.5)$$

Onde:

$\varphi_0$ : permeabilidade intrínseca da rede cristalina.

No estado estacionário, a permeabilidade pode ser expressa também pelo produto entre o fluxo difusional e a espessura  $L$  da membrana [26].

$$\varphi = J \times L \quad (2.6)$$

A propriedade do material que estipula a quantidade máxima de uma determinada espécie que o mesmo pode reter é chamada de solubilidade, ou parâmetro de Sievert ( $S$ ). Esta pode ser determinada indiretamente pelo quociente entre a permeabilidade e a difusividade, expresso na Equação 2.7, ou também, como uma Equação de Arrhenius, retratada na Equação 2.8 [22, 26]:

$$S = \frac{\varphi}{D} \quad (2.7)$$

$$S = S_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (2.8)$$

Onde:

$$S_0 = \frac{\varphi_0}{D_0}$$

$S_0$ : parâmetro de ajuste.

$\Delta H$ : entalpia de dissolução.

Para o caso de gases diatômicos dissolvidos no reticulado cristalino de um metal, Rolf Maximilian Sievert determinou que sua dissolução é dada atômicamente e enunciou que a concentração de equilíbrio do gás na fase metálica é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás diatômico considerado. Esta relação ficou conhecida como Lei de Sievert. Esta equação é válida para gases ideais, onde a fugacidade confunde-se com a pressão. Para gases reais, a pressão é substituída pela fugacidade do gás e a expressão é dada por:

$$C_L = S \times f^{1/2} \quad (2.9)$$

Onde:

$C_L$ : concentração no equilíbrio.

$f$ : fugacidade do gás.

### 2.3.4 Sítios Aprisionadores

Toda rede cristalina apresenta alguma imperfeição, seja devido a falhas naturais de seu reticulado, pela presença de elementos estranhos ou qualquer outro tipo de heterogeneidade presente no material. A energia de ligação destes defeitos com o átomo de hidrogênio é maior do que a energia de ligação do hidrogênio com os sítios intersticiais naturais da rede, como evidenciado na Figura 8. Desta forma, o tempo de residência do hidrogênio em difusão nestes é maior que nos interstícios normais. Além disso, a densidade numérica dos mesmos é de tal ordem que se torna finita a probabilidade de salto do hidrogênio para estes locais [27]. Por estes motivos, há uma redução das tensões induzidas pelo hidrogênio na rede e, por conseguinte, predisposição preferencial de ligação do hidrogênio com estes defeitos, comumente intitulados aprisionadores de hidrogênio ou armadilhas [28, 29].

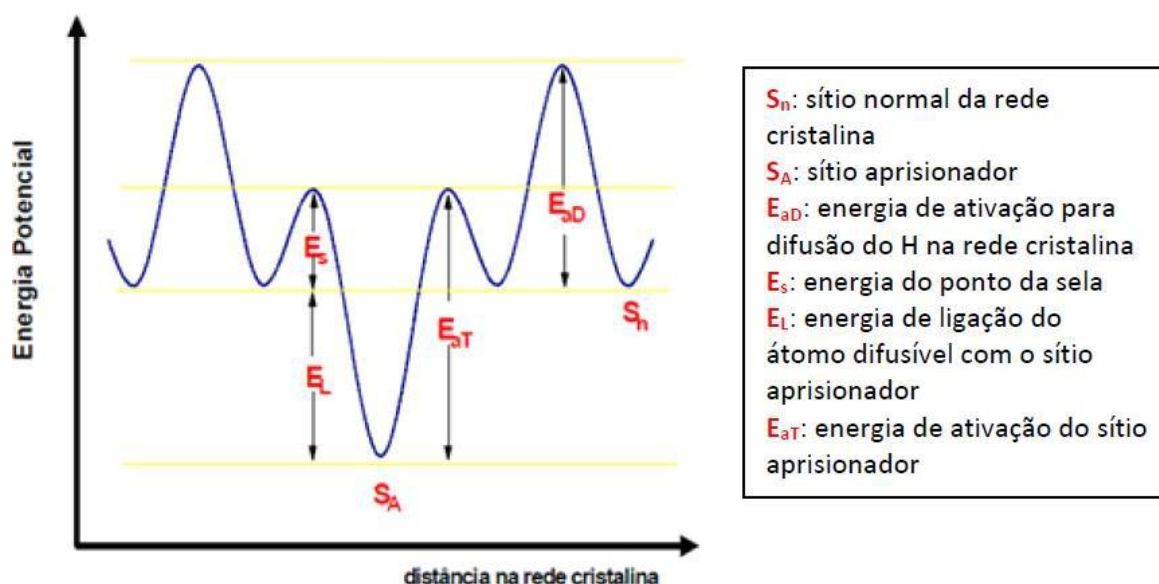
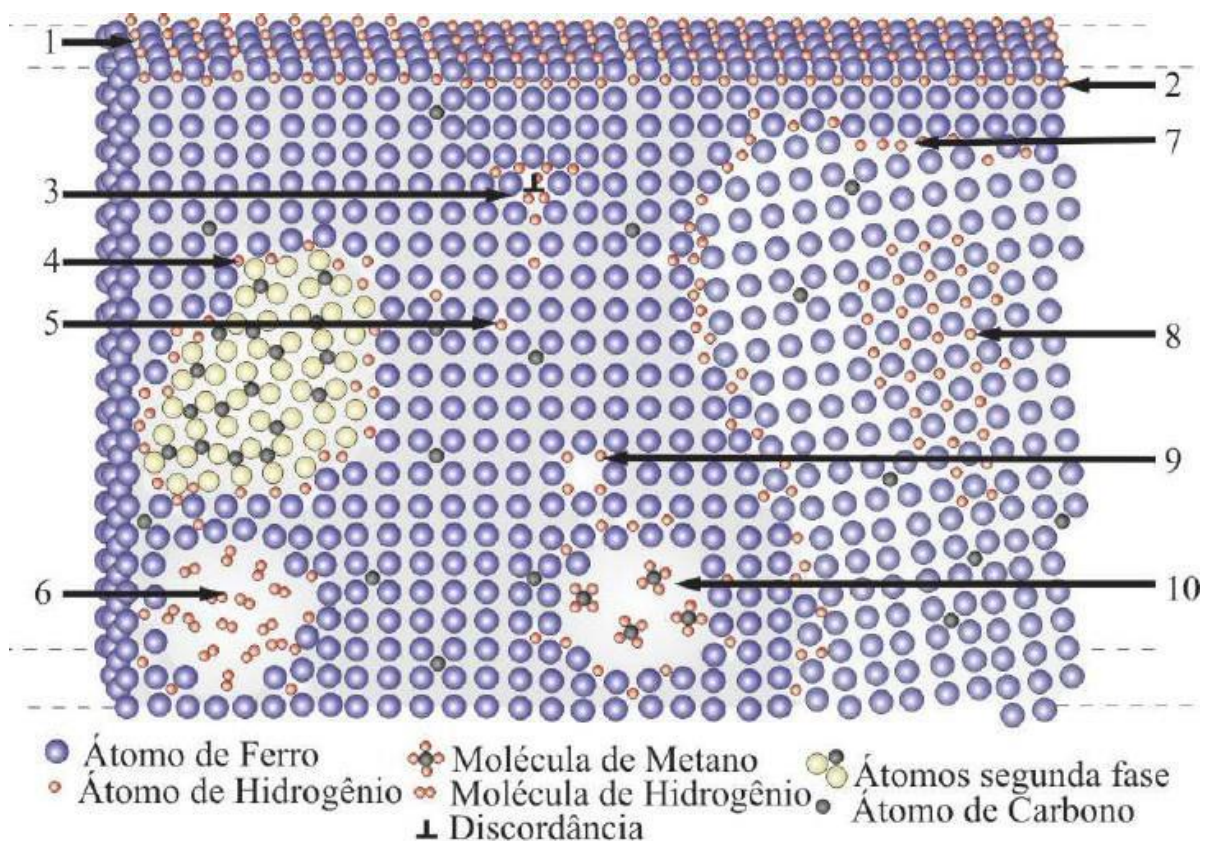


Figura 8 – Diagrama representando níveis de energia em torno de um aprisionador [27].

Os principais aprisionadores encontrados no reticulado cristalino são: discordâncias, contornos de grãos, contornos de fase, lacunas, inclusões, maclas, partículas em solução sólida, microtrincas e campos de tensões elásticas [27, 28]. Cada armadilha interage de um jeito diferente com o hidrogênio difundido na rede e, de igual forma, cada qual tem energia de ligação específica com o hidrogênio [29]. A Figura 9 revela algumas armadilhas de hidrogênio enquanto a Tabela 4 exemplifica algumas das energias de ligação de aprisionadores frequentemente encontrados.



**Figura 9 – Representação esquemática das principais armadilhas de hidrogênio encontradas em aços [28].**

Onde:

(1) hidrogênio adsorvido; (2) absorvido; (3) em discordância; (4) na interface de um precipitado; (5) ocupando um sítio intersticial; (6) re combinado em um vazio; (7) no corno de grão; (8) formando uma fase coerente; (9) em uma lacuna; (10) formando metano em um vazio.

**Tabela 4 – Energias de ligação do hidrogênio com diversas armadilhas presentes em aços [29].**

Hidrogênio-Armadilha	Energia de Ligação (KJ/mol)
H-Sítio Intersticial	7,7
H-C (solução sólida)	3,3
H-H (solução sólida)	4,2
H-N (solução sólida)	7,7
H-Mn (solução sólida)	8,7
H-Ni (solução sólida)	>12,5
H-V (solução sólida)	15,4
H-Nb (solução sólida)	15,4
H-Ti (solução sólida)	26,0
H-O (solução sólida)	68,5
H-Ta (solução sólida)	94,6
H-Contorno de 2 Grãos	29-59
H-Contorno de 3 Grãos	>77
H-Discordância em Espiral	20-30
H-Discordância em Mista	58,6
H-AlN (composto)	48-65
H-Fe <sub>3</sub> C (composto)	84,0
H-TiC (composto)	94,6
H-H <sub>2</sub> (em uma cavidade)	28,6
H-Superfície Livre	70,7



É usual dividir os aprisionadores de hidrogênio em duas categorias em função de suas energias de ligação. São elas [28, 29, 27]:

- Aprisionadores fracos ou reversíveis: Apresentam energia de ligação inferior à aproximadamente 60KJ/mol. São elementos microestruturais que capturam o hidrogênio e o cedem novamente à rede cristalina, por exemplo: discordâncias, maclas, solutos intersticiais (C,N), campos elásticos de tensões, interface de AlN, e contornos de grãos.
- Aprisionadores fortes ou irreversíveis: Apresentam energia de ligação superior à aproximadamente 60KJ/mol. São elementos microestruturais que capturam o hidrogênio e, a não ser que em presença de altas temperaturas, não o cedem novamente à rede, por exemplo: lacunas, microtrincas, interfaces de Fe<sub>3</sub>C, TiN e TiC, elementos ítrio e neodímio, contornos de grãos austeníticos, e interfaces entre ripas de martensita.

Quando o hidrogênio é capturado por determinado defeito, ele fica indisponível para se deslocar pelos interstícios da rede, o que resultaria em uma concentração de tensões potencialmente fragilizante no reticulado. Sendo assim, armadilhas irreversíveis são menos prejudiciais ao material que armadilhas reversíveis, não sendo de costume haver fragilização pela presença das mesmas [29].

Devido aos baixos valores de energias de ligação com o hidrogênio, armadilhas reversíveis, por outro lado, costumam ser altamente nocivas ao material, pois funcionam como fonte de hidrogênio fragilizante [29].

As principais consequências das armadilhas de hidrogênio em ligas metálicas são: aumento da solubilidade aparente ( $S_{app}$ ) do hidrogênio na matriz; diminuição da difusividade aparente ( $D_{app}$ ); mudança na atividade do hidrogênio na superfície e, conseqüentemente, possível mudança na cinética de penetração; promoção de segregação de hidrogênio, favorecendo mecanismos de fragilização [28].

### 2.3.5 Teorias de Fragilização por Hidrogênio

O fenômeno da fragilização por hidrogênio (FH) pode ser enunciado como a redução da tenacidade à fratura do material em função da interação do hidrogênio atômico com a estrutura cristalina do metal, sendo função da concentração do elemento na estrutura, da temperatura, do estado de tensões da matriz e da resistência mecânica do material [19, 30, 31].

Como mencionado anteriormente, a forma com que o hidrogênio interage com os materiais metálicos ainda não é um fenômeno integralmente esclarecido. Sabe-se que o hidrogênio solubilizado na estrutura metálica a deteriora, porém, o mecanismo com o qual ele o faz ainda é causador de muita discussão no meio científico. Desta forma, existem diversas teorias propostas para explicar tal evento, não havendo, contudo, uma única aceita para todos os casos. Por muitas vezes pressupõe-se, inclusive, que atue simultaneamente mais de um mecanismo de fragilização [32]. A seguir serão apresentadas as teorias mais aceitas na literatura:

- Transformação martensítica da austenita induzida: O fenômeno conhecido como transformação martensítica induzida por deformação se dá quando se aplicam tensões grandes o suficiente em um reticulado austenítico, tal que, uma transformação alotrópica seja induzida. Esta teoria defende que o hidrogênio, solubilizado nos interstícios octaédricos de uma estrutura austenítica, produz uma dilatação do reticulado cristalino tão grande que as tensões internas tornam-se suficientes para que haja a transformação alotrópica nos lugares de maior concentração do elemento, produzindo ripas de martensita  $\alpha'$ , cúbica de corpo centrado, ou martensita  $\epsilon$ , hexagonal compacta [32]. Com dureza e resistência mecânica muito superiores à matriz austenítica, bem como tenacidade muito inferior, a martensita induzida seria nucleadora de microtrincas e, conseqüentemente fragilizaria o material.
- Formação de hidretos: Hidretos são compostos inorgânicos hidrogenados, onde o hidrogênio é o elemento mais eletronegativo. Nos metais, geralmente formam uma fase frágil, de propriedades disconcordantes com as da matriz, que fratura facilmente por clivagem. Alguns metais têm forte tendência à formação de hidretos, sendo os principais deles: paládio, nióbio, tântalo, zircônio, vanádio, titânio e tório. Tensões mecânicas também favorecem a formação de hidretos, por isso as regiões adjacentes a pontas de trincas, onde há elevadíssimas tensões atuantes, são locais preferenciais à nucleação de hidretos, propiciando um avanço contínuo da trinca até

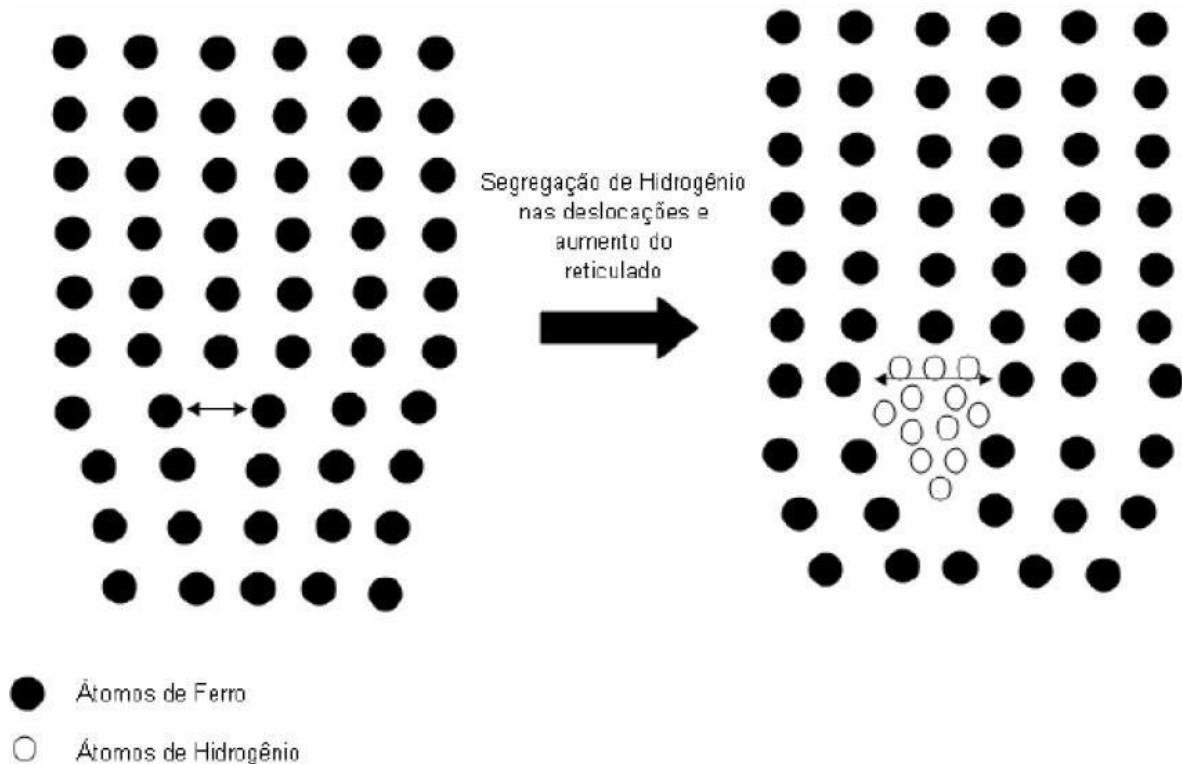
a falha. Como hidretos de ferro são altamente instáveis, esta teoria não é considerada viável para explicar a fragilização de aços [33, 32].

- Pressão interna: Esta teoria sugere que, em condições de supersaturação de hidrogênio no material, causadas por redução catódica do hidrogênio ou processos envolvendo resfriamento do aço, a diminuição da plasticidade está relacionada a pressões internas geradas por hidrogênio molecular. O hidrogênio atômico em excesso no metal precipitaria, sob forma molecular ( $H_{2(g)}$ ), em defeitos pré-existentes, causando um alargamento dos mesmos e, em consequência, produzindo microtrincas. Estas tensões seriam somadas às tensões externas aplicadas na estrutura, reduzindo a tensão aparente para a fratura. Este modelo, porém, só é válido para explicar nucleação de trincas em altas concentrações de hidrogênio [33, 32].

- Decoesão: Esta teoria defende que o hidrogênio dissolvido intersticialmente atua como um próton que cedeu seu elétron para a nuvem eletrônica do metal, aumentando a densidade total de elétrons da estrutura. Estes elétrons passariam a ocupar a camada 3d incompleta dos átomos de ferro, gerando um acréscimo nas forças de repulsão interatômicas e, por conseguinte, aumentando a distância entre estes átomos na rede, ou seja, causando uma expansão volumétrica do reticulado cristallino. Esta expansão, por sua vez, seria responsável por um enfraquecimento das forças coesivas interatômicas, fragilizando o material. Este modelo é plausível como explicação da fragilização por hidrogênio em baixas concentrações de  $H_2$ , assim como do avanço de trincas estacionárias pelo aumento da pressão de  $H_2$  a uma carga constante [30, 32].

- Energia superficial: Esta teoria propõe que o hidrogênio, acumulado nas extremidades de uma microtrinca pré-existente no material, adsorveria-se nas superfícies internas da mesma, ocasionando uma redução de sua energia superficial que, por sua vez, seria responsável pela redução na tensão de fratura do material [30, 33].

- Estado triaxial de tensão: Esta teoria defende que o hidrogênio tem tendência a se difundir para regiões onde há um estado triaxial de tensões, como na região inferior das discordâncias em aresta, pontas de trincas ou qualquer região concentradora de tensões residuais. O acúmulo de hidrogênio nestes locais levaria a uma expansão do reticulado cristallino e, a partir deste ponto, o processo seria similar à Teoria da Decoesão, ou seja, a fragilização ocorreria pelo aumento da distância interatômica entre os átomos de ferro [30]. Este mecanismo está ilustrado na Figura 10.



**Figura 10 – Aumento da distância interatômica entre átomos de ferro pela segregação de átomos de hidrogênio em discordância de aresta [30].**

### 2.3.6 Mecanismos de Danos Causados por Hidrogênio

Schuweitzer declarou, em 1996, que aços-carbono e baixa liga são suscetíveis a danos ocasionados pelo hidrogênio, em processos em baixas temperaturas e altas temperaturas [31]:

Serão objetos de estudo, no presente trabalho, apenas os tipos de dano de processos em baixas temperaturas, não sendo aludidos danos por descarbonetação e ataque por hidrogênio.

Apesar da fragilização por hidrogênio ainda não estar completamente elucidada, sabe-se que este elemento é capaz de provocar danos em metais, em qualquer configuração estrutural que se apresente, seja na forma de hidrogênio atômico solubilizado, recombinado e precipitado em sua forma molecular, ou até combinado com outros elementos presentes em certas fases. Outrossim, as tensões associadas, responsáveis por tais danos, podem ter origens diversas, são elas: tensões externas aplicadas, tensões residuais ou tensões resultantes do próprio hidrogênio. Desta maneira, a fragilização por hidrogênio é um tipo de dano por hidrogênio que pode ser dividido em diversos mecanismos de danos distintos e, devido a frequente confusão dos mesmos na literatura,

torna-se se necessário discriminá-los [20]. A seguir serão expostos os quatro principais mecanismos de danos causados por hidrogênio, relacionados à corrosão, em baixa temperatura:

- Empolamento ou *blistering*: Este mecanismo caracteriza-se pelo aparecimento de deformações localizadas em formato de bolhas, tanto na superfície exposta ao meio corrosivo quanto na oposta, as quais frequentemente se rompem. A força motriz deste processo encontra-se nas tensões internas geradas pelo hidrogênio aprisionado na estrutura, não necessitando assim de tensões externas para que haja dano. O hidrogênio atômico se difunde para defeitos internos, tais como inclusões não metálicas, vazios e duplas laminações, se recombinando em sua forma gasosa ( $H_{2(g)}$ ), ficando assim aprisionado. Esta recombinação molecular ocorre à custa de uma violenta expansão volumétrica, provocando pressões internas de centenas de milhares de atmosferas que ocasionam trincas internas no meio da estrutura. Esta expansão volumétrica é de tal magnitude que é refletida como deformação plástica na superfície metálica, dando origem ao nome do mecanismo. Em processos do setor de óleo e gás, este dano é promovido pelos chamados venenos anódicos, como sulfetos, cianetos, compostos com arsênio e íons contendo fósforo, ocorrendo principalmente em aços de baixa resistência [20, 31].

- Trincamento induzido por hidrogênio (TIH) ou *hydrogen-induced cracking (HIC)*: Semelhante ao empolamento, este dano inicia-se pela evolução do  $H_{2(g)}$  em armadilhas de alta energia, gerando trincas internas, normalmente no sentido de laminação da chapa. Neste, porém, várias trincas paralelas são geradas simultaneamente e, os campos de tensões nas pontas destas interagem entre si, interligando-as. Assim, este mecanismo caracteriza-se por trincamentos internos em forma de degraus (*stepwise cracking*) que conectam empolamentos adjacentes em diferentes planos. Isto posto, pode-se redefinir o empolamento como um trincamento induzido por hidrogênio onde a deformação aflora à superfície. Tal qual o empolamento, a força motriz para o TIH advém da expansão volumétrica do hidrogênio recombinado internamente, não necessitando de tensões externas para haver dano. O TIH tende a ocorrer no sentido longitudinal da chapa e leva ao trincamento interno do material [20].

- Trincamento por hidrogênio orientado por tensão (THOT) ou *stress-oriented hydrogen-induced cracking* (SOHIC): Caracterizado como um caso especial de trincamento induzido por hidrogênio, dependente de tensões externas. Neste, a presença de tensões residuais e/ou aplicadas impele o crescimento e interligação de trincas induzidas por hidrogênio no sentido transversal da chapa, podendo estas aflorarem na superfície. A força motriz para este processo está tanto nas tensões atuantes quanto no acúmulo de hidrogênio atômico e molecular nos aprisionadores da rede. Em relação à possibilidade de falha, a THOT é muito mais perigosa que as outras até aqui apresentadas, pois se prolonga ao longo de toda a espessura da chapa, provocando rompimento total. Este mecanismo é comumente observado no metal de base adjacente à ZTA da solda, onde há grande efeito das tensões residuais de soldagem, assim como das tensões oriundas da pressão interna [20].
- Trincamento sob tensão por sulfeto (TTS) ou sulfide stress cracking (SSC): Ocorre em meio contendo H<sub>2</sub>S úmido, na presença de tensão residual e/ou aplicada. É uma forma de trincamento por hidrogênio, onde a força motriz para o trincamento é a união das tensões residuais e/ou aplicadas, e o acúmulo do hidrogênio atômico, fragilizante, proveniente da corrosão da superfície metálica pelo sulfeto de hidrogênio, nas armadilhas da rede. Este processo será pormenorizado na Seção 2.4. . Este mecanismo é normalmente observado em materiais de alta resistência (alta dureza), caracterizado por fratura intergranular, mas também pode ocorrer em materiais de baixa resistência, em depósitos de solda ou ZTA's de elevadas durezas [20].

A Tabela 5 apresenta resumidamente os mecanismos de danos descritos acima, com suas principais características e ocorrências.

**Tabela 5 – Mecanismos de danos causados por hidrogênio [38].**

Mecanismo	Descrição	Características	Ocorrência predominante
Trincamento sob tensão por sulfeto	O H <sup>0</sup> em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura.	Trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície; Em aços de baixa resistência: trincas transgranulares; Em aços de alta resistência: trincas intergranulares.	Em aços de maior resistência e soldas com ZTA's de alta dureza.
Empolamento por hidrogênio	O H <sup>0</sup> difundido no metal encontra espaços vazios, onde se recombina para formar H <sub>2(g)</sub> . O aumento de pressão local provoca empolamentos no metal.	Empolamentos na superfície metálica.	Em ligas de baixa resistência; Locais prováveis para o acúmulo de H <sub>2</sub> : grandes inclusões não-metálicas, duplas laminações ou outras armadilhas.
Trincamento induzido por hidrogênio	Como no empolamento, esse tipo de trinca ocorre pela evolução de H <sub>2(g)</sub> em inclusões e outras armadilhas no aço.	Trincamento normalmente no sentido de laminação da chapa; Em estágios mais avançados, causa trincamento em degraus ("stepwise cracking").	Normalmente em aços não ou semi-acalmados e com maior quantidade de inclusões.
Trincamento induzido por hidrogênio orientado por tensões	É uma forma especial de trincamento induzido por hidrogênio que também depende de tensões residuais ou aplicadas.	Trincas perigosas, porque podem propagar-se ao longo da espessura do aço.	Presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas); Comumente ocorre no metal base adjacente à ZTA da solda.

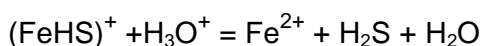
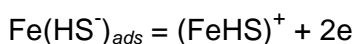
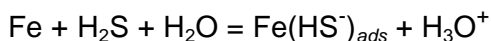
## 2.4 Trincamento sob Tensão por Sulfeto

O trincamento sob tensão por sulfeto é definido pela **NACE** como: “Trincamento de um material sob ação combinada de tensões trativas e corrosão na presença de água e H<sub>2</sub>S”. Pela análise desta definição, torna-se necessário um conjunto de fatores para que haja o SSC e, sem qualquer um destes, tal mecanismo não é possível. Tais fatores são: a susceptibilidade do material ao SSC, a ação de tensões trativas, a presença de sulfeto de hidrogênio e água [34].

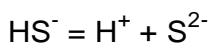
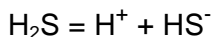
Como apontado na Seção 2.3.6, o trincamento sob tensão por sulfeto ou *sulfide stress cracking* é um mecanismo de dano por efeito de fragilização por hidrogênio. Neste mecanismo, o hidrogênio é gerado por um processo corrosivo envolvendo H<sub>2</sub>S em meios úmidos, denominado corrosão ácida ou *sour corrosion*, em inglês [20,35].

O gás sulfídrico, quando dissolvido em água, forma um ácido fraco (ácido sulfídrico), sendo este o agente responsável pela oxidação de equipamentos de processos e, como apontado acima, pela geração e permeação de hidrogênio em aços (20). O mecanismo de oxidação do ferro será descrito a seguir pelas seguintes reações [20,36].

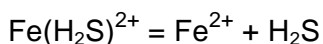
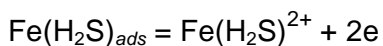
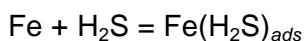
Oxidação do ferro em presença de H<sub>2</sub>S:



Reações intermediárias de dissociação parcial e total do H<sub>2</sub>S:



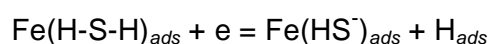
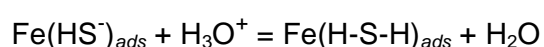
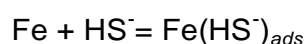
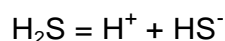
O mecanismo de oxidação do ferro pode ocorrer também através da formação de um complexo intermediário do tipo Fe(H<sub>2</sub>S)<sub>ads</sub>:





Analisando as possíveis reações de oxidação do ferro, observam-se duas importâncias: a regeneração do H<sub>2</sub>S ao final da reação, concebendo continuidade ao mecanismo e, exercendo um efeito acelerador no processo corrosivo; e a geração de dois elétrons livres.

O H<sup>+</sup> gerado na reação, na forma de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, será então reduzido na superfície metálica (adsorvido quimicamente), consumindo os elétrons gerados pela oxidação do ferro, através das seguintes reações:



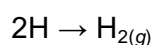
Simplificadamente, a reação de redução do hidrogênio protônico pode ser descrita por:



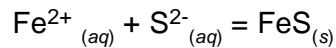
Na Seção 2.3.2 foi explicada a cinética de dissolução do hidrogênio no metal. Nela foi apresentado que apenas parte do hidrogênio adsorvido no metal efetivamente é absorvido no reticulado cristalino e que a cinética deste fenômeno depende de diferentes fatores, de acordo com a fonte geratriz de hidrogênio. No caso da corrosão por H<sub>2</sub>S, os fatores críticos à permeação do hidrogênio são: pH, temperatura, pressão parcial de H<sub>2</sub>S, formação filme de sulfeto e características do mesmo, tempo de exposição ao meio e presença de contaminantes [20].

Na ausência de venenos anódicos, como sulfetos, cianetos ou outros, apenas 2% dos átomos de hidrogênio, gerados pela oxidação do ferro em meios ácidos, se difundem para o interior do aço, o restante se combina, formando H<sub>2(g)</sub> na superfície. Na presença destes venenos, por outro lado, a cinética da reação de formação de hidrogênio molecular é retardada, aumentando em até 10 vezes o teor de hidrogênio difundido no metal [20,36].

A parte do hidrogênio não permeado, que se recombina em hidrogênio molecular, segue a seguinte reação [36]:



O produto de corrosão resultante do processo é um filme de sulfeto de ferro, cuja reação de precipitação é dada por [37]:



Este é usualmente protetor, apresentando boa aderência à superfície do aço e alta densidade, porém há relatos de filmes porosos, frágeis ou não aderentes, responsáveis por corrosão localizada e falhas. Desta forma, a magnitude do ataque corrosivo e, conseqüente permeação de hidrogênio no metal, está diretamente relacionada com as propriedades do filme formado [37]. Este tema será mais aprofundado na Seção 2.4.2.

Após a completa dissolução no metal, o hidrogênio atômico difunde-se para as regiões de maior energia, ou seja, aprisionadores existentes na matriz metálica. O aumento da concentração local de hidrogênio não somente cria campos de tensões nas imediações das armadilhas, como fragiliza o reticulado cristalino. A difusão continua até que a concentração local de hidrogênio atinja um valor crítico, para aquele estado de tensões, deste modo nucleando uma microtrinca [38].

O hidrogênio atômico solubilizado no metal agora se difunde para a nova região de maiores tensões, ou seja, para a região adjacente à ponta da trinca. Novamente, há um acúmulo local deste elemento até que se atinja a concentração crítica deste estado de tensões, promovendo crescimento descontínuo da trinca. Este evento se repete até a trinca atingir um tamanho crítico e romper, sendo considerado um processo de fratura retardada.

É importante ressaltar que no trincamento sob tensão por sulfeto a estrutura metálica não apresenta defeitos suficientemente grandes para acomodar o hidrogênio em sua forma molecular,  $\text{H}_{2(g)}$ , por isso todo o hidrogênio fragilizante está em sua forma atômica,  $\text{H}^0$  [38].

Outro ponto de grande importância é que as tensões produzidas pelo hidrogênio solubilizado na rede somam-se às tensões residuais e/ou aplicadas, pois somente elas não seriam suficientes para levar a falha por este mecanismo. De fato, a própria definição do mecanismo descreve a necessidade de tensões externas [38].

## 2.4.1 Fatores que Influenciam o SSC

Ainda que o material seja submetido às condições de operação necessárias para que haja SSC, diversos fatores influenciam a ocorrência e severidade do mesmo. Estes são relacionados ao meio, a fatores metalúrgicos e às tensões atuantes. Em seguida, será relatado como cada um deles impacta no SSC [34, 38].

- Composição química: A composição química de materiais metálicos determina a susceptibilidade ou resistência a várias formas de trincamento, quando exposto a ambientes específicos. Genericamente, ligas ferrosas são mais susceptíveis ao SSC que ligas de níquel ou ligas não ferrosas. A influência dos elementos de liga, por outro lado, é bastante complexa e difícil de ser distinguida de alguns outros fatores influenciadores, por exemplo: o cromo, de modo geral, aumenta a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em aços de baixa liga, ou seja, aumenta a susceptibilidade ao SSC. Todavia, grandes adições deste elemento na produção de aços inoxidáveis alteram a estrutura cristalina do metal e, conseqüentemente, sua susceptibilidade à fragilização. Desta forma, vários níveis de resistência/susceptibilidade ao SSC podem ser encontrados em uma mesma família de ligas em consequência da composição química [34, 38].
- Dureza e Resistência Mecânica: O SSC baseia-se na quantidade de deformação que o reticulado cristalino consegue suportar, para acomodar átomos de hidrogênio, antes fraturar localmente. Por esta razão, em geral, quanto maior a resistência mecânica mais susceptível é o material. Como há uma correlação entre dureza e resistência mecânica, quanto maior a dureza maior será a susceptibilidade ao SSC. Nas classes mais comuns de ligas ferrosas, considera-se 90.000 psi (620MPa) como sendo a resistência mecânica máxima adequada para serviços com H<sub>2</sub>S, o que equivale, grosseiramente, a 22 HRC ou 235 HB [34, 38].
- Microestrutura: Apesar da susceptibilidade ao SSC aumentar com o aumento da dureza, algumas microestruturas, com o mesmo grau de dureza, são mais susceptíveis que outras, por exemplo: microestruturas martensíticas são mais resistentes ao trincamento que estruturas bainíticas ou estruturas mistas com o mesmo grau de dureza; aços temperados e revenidos são mais resistentes que aços normalizados ou normalizados e revenidos. Adicionalmente, o grau de segregação e o tipo, tamanho e distribuição de inclusões são variáveis microestruturais que influenciam a resistência ao trincamento sob tensão por sulfeto. Neste contexto, estudos apontam que influência da microestrutura na resistência ao SSC é superior

que a influência da resistência mecânica e da dureza, sendo que a microestrutura de martensita revenida com carbeto distribuídos apresenta o melhor comportamento já estudado [34, 38].

- pH: Quanto maior o pH do fluido, maior a resistência ao SSC terá o material. Os danos causados pelo H<sub>2</sub>S úmido, em valores elevados de pH, ocorrem somente na ausência de oxigênio, pois este reage com o ferro formando um filme fino, duro e impermeável, ou na presença de cianeto de hidrogênio (HCN), pelo ataque deste ao filme passivante de FeS [34, 38].

- Pressão Parcial de H<sub>2</sub>S: Um aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub>S equivale a um aumento da concentração de H<sub>2</sub>S na mistura de gases, e assim, da solução aquosa. Um aumento deste parâmetro, por sua vez, traduz-se em maior disponibilidade de hidrogênio na superfície metálica, implicando em maior penetração e consequente fragilização da estrutura. Valores de concentração de H<sub>2</sub>S muito baixos são suficientes para que haja permeação de hidrogênio no aço, estimando-se que já ocorra permeação a partir de 1 ppm de H<sub>2</sub>S em solução. Frequentemente utiliza-se um valor arbitrário de 50 ppm de H<sub>2</sub>S em solução aquosa como concentração inicial para que o hidrogênio passe a ser problemático [38].

- Tensão: Segundo a própria definição de trincamento sob tensão por sulfeto, necessariamente, para que ocorra o dano, deve haver tensão aplicada e/ou residual. O nível de tensão total é fator crítico para nucleação e crescimento da trinca. A tensão residual é relativa ao processo de fabricação a deformações plásticas não uniformes e gradientes térmicos aplicados ao material em sua vida útil. Logo, considerando que não há tensão residual, a tensão resultante será função da tensão externa aplicada. Quanto maior for a tensão aplicada, menor será a resistência ao trincamento. De outra forma, se considerarmos a tensão aplicada constante, uma modificação do processo de fabricação ou a aplicação de esforços não uniformes acarretam em variações da tensão residual e, conseqüentemente, numa alteração da tenacidade à fratura por SSC do material. Este fato explica a maior susceptibilidade de estruturas trabalhadas a frio ao trincamento sob tensão por sulfeto [34].

- Temperatura: A influência da temperatura no SSC é bastante complexa. Simplificadamente, um aumento desta variável dilata o reticulado cristalino, aumentando a solubilidade de hidrogênio na matriz. Desta forma, uma elevação neste parâmetro reduz a susceptibilidade ao SSC. Via de regra, não há ocorrência de trincamento sob tensão por sulfetos em temperaturas acima de 90°C, geralmente ocorrendo em temperaturas abaixo de 82°C [34, 38].

- Tempo: Em regra, quanto maior o tempo de exposição ao meio, sob carregamento constante, maior o perigo para ligas susceptíveis ao SSC. Em condições controladas de laboratório, através do tempo para falha, é possível discriminar o efeito pernicioso do tempo de exposição para cada condição específica de ensaio. Entretanto, em condições reais de operação no campo de produção, prever a influência dessa variável é algo extremamente difícil, pois depende de muitas outras variáveis [34].

## 2.4.2 Filme de Sulfeto de Ferro

O mecanismo de corrosão por H<sub>2</sub>S em aços carbono sob condições de formação de filme passivante de sulfeto de ferro ainda é complexo e falta erudição. Tentando elucidar estas questões, Zheng defende em seus estudos que o filme de sulfeto é depositado na superfície em duas camadas e, em função disso, a taxa de corrosão é sempre controlada por transferência de massa [37].

A camada interna seria muito fina, formada rapidamente por adsorção química, pela reação direta da superfície exposta do ferro com o H<sub>2</sub>S dissolvido e, depende da estabilidade termodinâmica das espécies adsorvidas. Por conta disso, Zheng propôs que o efeito retardante da taxa de corrosão nessa camada se dá, possivelmente, pela interferência da mesma com a cinética de diferentes reações eletroquímicas [37].

A camada mais externa, por seu turno, seria muito mais espessa que a interna, podendo ser densa e protetora ou porosa e não protetora, de acordo com o equilíbrio precipitação/corrosão. Zheng defende que a camada externa do filme depende do valor de saturação do sulfeto de ferro na superfície, calculado em relação à reação de precipitação do mesmo, por [37]:

$$S_{FeS} = \frac{C_{Fe^{2+}} \times C_{S^{2-}}}{K_{spFeS}} \quad (2.10)$$

Sabendo a concentração de Fe<sup>2+</sup> e S<sup>2-</sup> na superfície do metal, é possível determinar a probabilidade de precipitação de sulfeto. Quando  $S_{FeS} > 1$ , a concentração dos íons excede o limite de solubilidade e há precipitação, quando  $S_{FeS} < 1$ , não ocorre a precipitação e qualquer sulfeto de ferro existente na superfície metálica tende a se dissolver [37].

Ademais, a taxa de corrosão é diretamente relacionada com as propriedades de morfologia, porosidade e aderência do filme com a superfície oxidada, sendo a espessura um parâmetro ruim para previsão de proteção. A melhor maneira de quantificar a probabilidade de obter um filme protetor é via SST (*Surface Scaling Tendency*), a qual descreve a taxa relativa de precipitação com relação à taxa de corrosão na superfície do aço, expressa na Equação 2.11 [37]:

$$SST = \frac{\text{Taxa de Precipitação (PR)}}{\text{Taxa de Corrosão (CR)}} \quad (2.11)$$

Quando  $SST \geq 1$ , a taxa de precipitação de sulfeto na superfície se iguala ou excede a taxa de corrosão, favorecendo a formação de um filme de sulfeto de ferro denso e protetor, reduzindo a taxa de corrosão. No caso de  $SST < 1$ , forma-se um filme poroso e não protetor de sulfeto de ferro, podendo este ser espesso ou não [37].

As propriedades referentes ao poder passivante do filme são dependentes das condições do meio em que ele é formado. Os principais fatores que influenciam as propriedades do filme, e conseqüentemente a taxa de corrosão por  $H_2S$ , serão descritos a seguir:

- Temperatura: Um aumento na temperatura acelera a cinética de todos os fenômenos envolvidos no processo corrosivo, sejam eles reações eletroquímicas, reações químicas, fenômenos de transporte e outros. Desta forma, a reação de precipitação de sulfeto de ferro também é afetada. Zheng demonstrou que apesar de aumentar a taxa de corrosão inicial, um aumento na temperatura favorece a precipitação de filmes de sulfeto mais densos e aderentes, reduzindo a corrosão efetiva do processo [37].
- pH: O pH tem forte influência na formação do filme de sulfeto, na dissociação do  $H_2S$  em meio aquoso e, conseqüentemente, na taxa de corrosão. A redução do pH favorece a estabilidade da forma não dissociada do gás sulfídrico (Figura 11), bem como desfavorece a formação do filme passivante de sulfeto de ferro, levando a um aumento na taxa de corrosão [24,37].

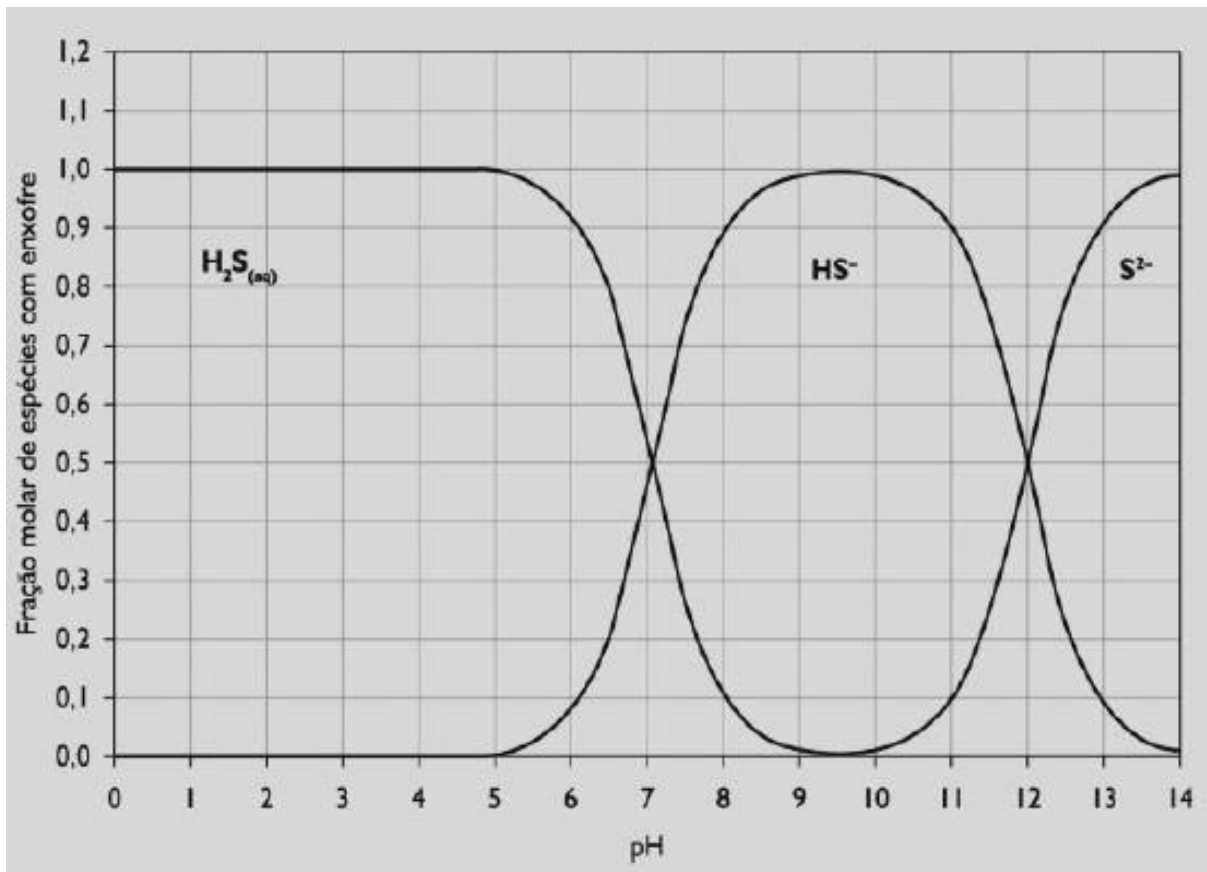


Figura 11 – Influência do pH na estabilidade de espécies com enxofre [24].

- Fenômenos de Transferência: O transporte de massa da solução para a superfície pode afetar as reações químicas que ocorrem na interface solução/superfície metálica. Em baixas taxas de transporte, a concentração da maioria das espécies difere da concentração no seio da solução. Desta forma, além da concentração de  $H_2S$ , o pH também é afetado pelo fluxo resultante, alterando assim a cinética de precipitação de  $FeS$  e a taxa de corrosão final [37].
- Concentração e Tempo de Exposição: Carneiro afirma que um aumento na concentração de  $H_2S$  induz à fragilização e desprendimento do filme de  $FeS$  da superfície do aço, reduzindo seu efeito passivante. Segundo o próprio, tal comportamento, porém, se modifica com o aumento do tempo de exposição às mesmas concentrações de gás, aumentando o efeito passivante do filme, reduzindo assim a taxa de corrosão [24].

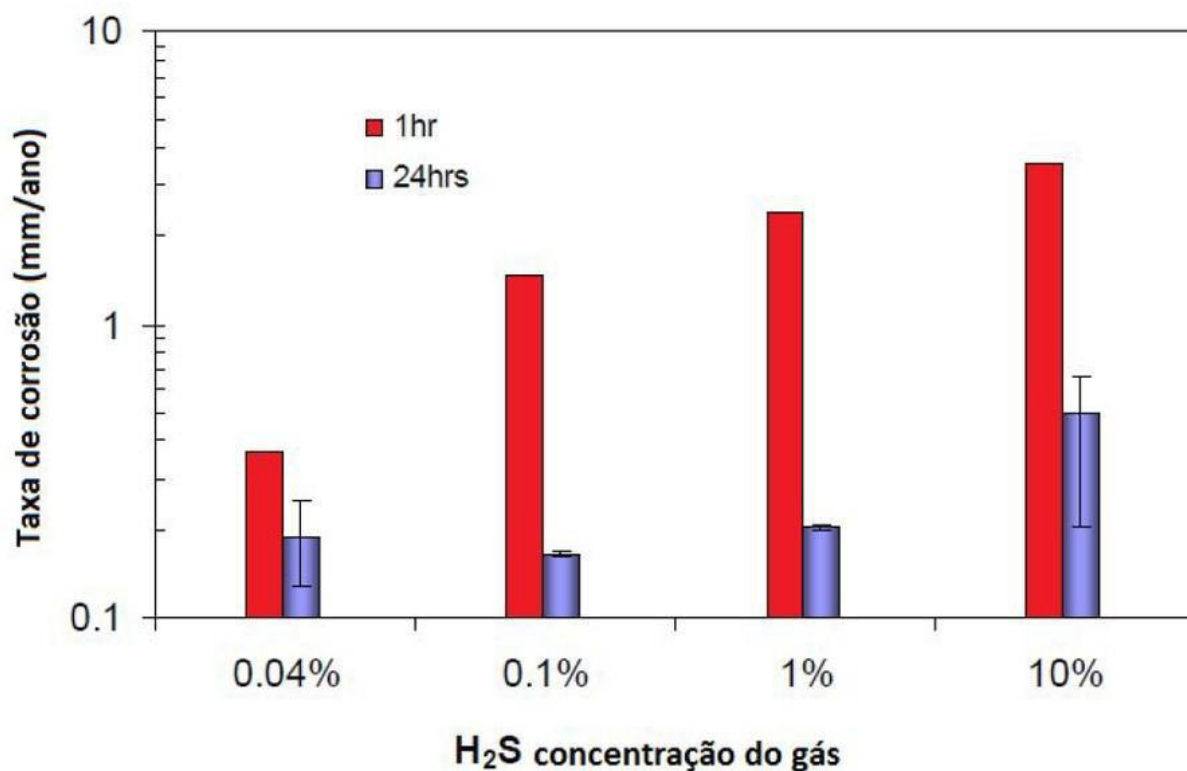


Figura 12 – Influência da concentração de H<sub>2</sub>S e do tempo de exposição na taxa de corrosão. Pressão 1bar e temperatura 80°C [24].

A análise da Figura 12 evidencia que em uma determinada concentração, dependendo do tempo de exposição, temperatura, pressão e outros fatores, há uma inversão no comportamento esperado das taxas de corrosão. Neste caso específico, a taxa de corrosão referente à concentração de 0,1% de H<sub>2</sub>S passa a ser inferior à taxa de corrosão referente à concentração de 0,04% de H<sub>2</sub>S.



### 2.4.3 Razão de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S nos Mecanismos de Corrosão

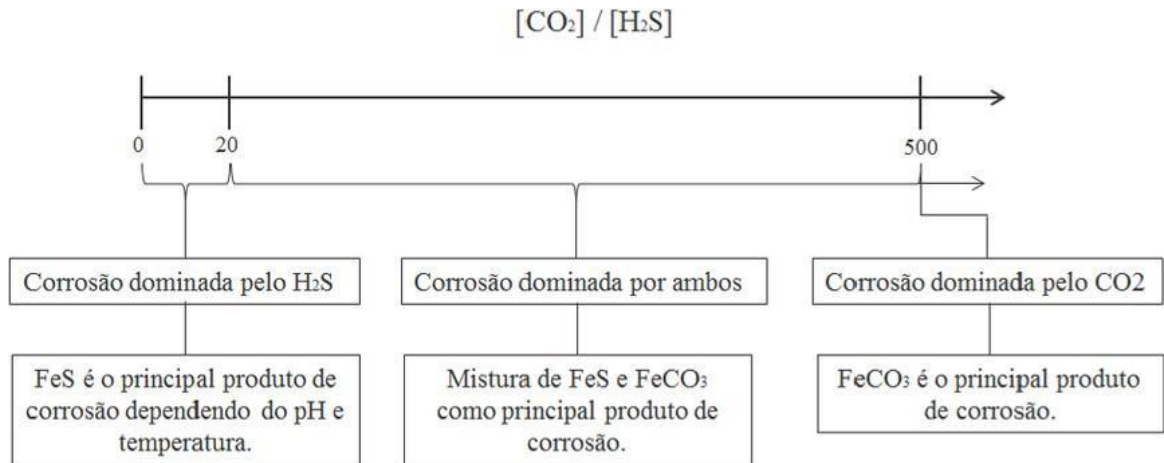
Na indústria do óleo e gás, existe uma classificação do regime corrosivo quanto à quantidade de sulfetos presentes no produto extraído. É chamada corrosão doce quando a corrosão ocorre sem que haja quantidade apreciável de sulfetos, principalmente sulfeto de hidrogênio, ocorrendo predominantemente pela presença de ácido carbônico ou dióxido de carbono. Quando o regime de corrosão é controlado pelo sulfeto, é denominado regime de corrosão ácida. Quando ambos participam ativamente no processo corrosivo, o regime é chamado de misto. Desta forma, a razão das pressões parciais ou concentrações de CO<sub>2</sub> em relação ao H<sub>2</sub>S é um parâmetro bastante relevante para a classificação do regime corrosivo e para a previsão do mecanismo de corrosão efetivo [35,39].

A cinética do sistema corrosivo em ambientes úmidos contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S depende da estabilidade e características protetoras dos filmes de corrosão formados. Assim, as variáveis que influenciam as propriedades do filme tornam-se controladoras da cinética do processo corrosivo. Estas variáveis, abordadas na Seção 2.4.2, influenciam tanto nas propriedades do filme de sulfeto de ferro quanto do filme de carbonato de ferro [40].

Os modelos consolidados para previsão dos mecanismos de corrosão são, em sua maioria, voltados apenas para corrosão doce. Alguns tentam levar em consideração a influência de pequenas quantidades de H<sub>2</sub>S pela adição de fatores de correção, porém, os resultados produzidos não são confiáveis. Há, portanto, uma grande necessidade de modelos de corrosão que associem ambos os mecanismos de formação de filmes, bem como modelos que levem em conta mecanismos para formação de diferentes filmes de sulfeto de ferro e desenvolvimento de ataque localizado. Este campo já está sendo estudado em diversos laboratórios, porém as pesquisas ainda estão em estágio inicial de desenvolvimento [35].

O produto de corrosão do sistema depende da competitividade entre os produtos individuais de cada processo. Como o sulfeto de ferro é muito menos solúvel e se precipita muito mais rápido que o carbonato de ferro, quando há presença de H<sub>2</sub>S, mesmo em quantidades muito pequenas, o produto de corrosão tende a ser o sulfeto de ferro. Considera-se atualmente que o regime de corrosão é controlado pelo sulfeto de ferro quando este está presente em razões de pressões parciais ou concentrações de CO<sub>2</sub> por H<sub>2</sub>S menores que 20, ou seja, quando  $\frac{[CO_2]}{[H_2S]} < 20$ , a corrosão é ácida e o principal produto de corrosão é o FeS. De maneira

semelhante, considera-se que o dióxido de ferro controla completamente o processo corrosivo quando  $\frac{[CO_2]}{[H_2S]} > 500$ , sendo o principal produto de corrosão o  $FeCO_3$ . Para valores intermediários de concentrações, considera-se o controle como misto e o produto de corrosão como uma mistura de  $FeS$  e  $FeCO_3$  [35,39]. A Figura 13 ilustra o discutido.



**Figura 13 – Identificação do regime de corrosão pela razão  $CO_2/H_2S$  [39].**

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Material

O presente estudo foi realizado dando seguimento aos estudos de Vianna [13] sobre o aço API 5L X80 utilizado em tubulação produzida pelo processo UOE DSAW, aplicado em malhas dutoviárias no transporte de hidrocarbonetos.

O aço investigado, conforme aludido em 2.2.1, é um aço microligado com boas propriedades mecânicas e elementos de liga que propiciam seu bom funcionamento em ambientes corrosivos. A microestrutura e as propriedades mecânicas foram estudadas com o intuito de testificar os requisitos técnicos validados pelo fabricante. Os resultados estão apresentados na Seção 4.1.

Foram removidas 17 amostras da mesma tubulação utilizada por Vianna (2017), que passaram por um processo de usinagem, respeitando o dimensionamento e forma presentes na norma **ASTM E 8/E 8M** [41], porém, com uma modificação (um furo longitudinal concêntrico ao eixo de rotação do corpo de prova) para passagem de solução no interior dos corpos de prova utilizados no ensaio por BTM modificado. O desenho técnico dos corpos de prova está representado na Figura 14, com todas as dimensões representadas em milímetros.

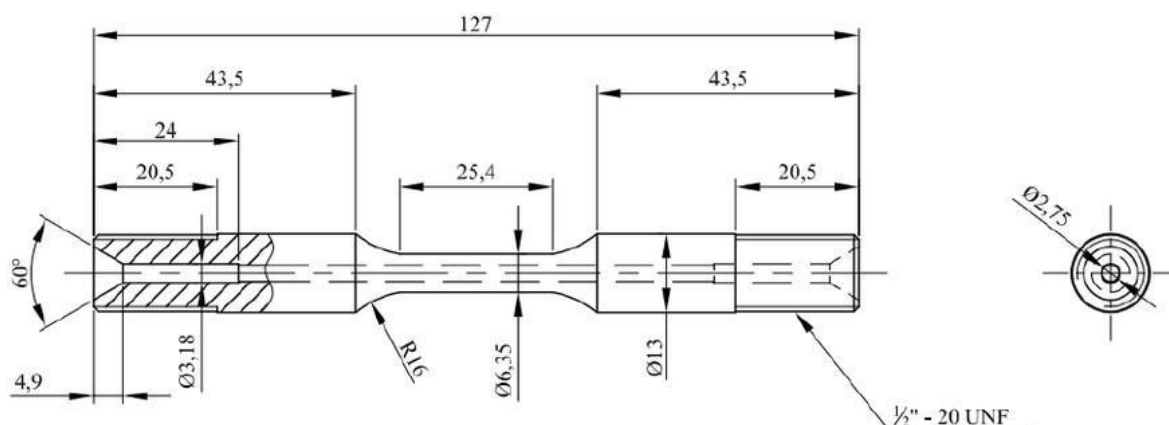


Figura 14 – Desenho técnico do corpo de prova utilizado no ensaio por BTM modificado.

A composição química nominal do aço utilizado está representada na Tabela 6, tendo sido validada por 3 ensaios de análise química instrumental e pelo fabricante.

**Tabela 6 – Composição química nominal do aço API 5L X80 em peso percentual.**

Fe	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
Bal	0,12	0,45	1,85	0,025	0,015	<0,16	<0,16	<0,16

De acordo com a norma **API 5L** [7], a composição química do aço API 5L X80 deve respeitar os valores estabelecidos na Tabela 1. A comparação dos valores de ambas as tabelas consolida o enquadramento do aço na norma referida.

A mesma norma estipula ainda um valor máximo de carbono equivalente igual a 0,25% (CE(Pcm)). O cálculo estabelecido para aços de especificação PSL 2, com teor de carbono igual ou inferior a 12% está descrito na Equação 3.1.

$$CE(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (3.1)$$

O valor máximo de carbono equivalente encontrado foi de 0,24%, portanto, dentro das especificações exigidas.

A microestrutura do material foi observada através de microscopia óptica, por um microscópio da ZEISS, modelo Imager.M1mm, com o auxílio do software AxioVision SE64. As amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometrias de 100 a 1500, seguido de polimento com pasta de diamante de granulometria de 3 µm e 1 µm e ataque químico com Nital 2% por aproximadamente 8s.

As Figuras 15 e 16 evidenciam uma microestrutura altamente refinada, constituída por grãos ferríticos (mais claros) e bainíticos (mais escuros), de formato heterogêneo, assim como precipitados muito finos distribuídos homogeneamente em toda a microestrutura. Pode-se afirmar que a microestrutura observada é totalmente coerente com a composição química do aço e a rota de fabricação utilizada.

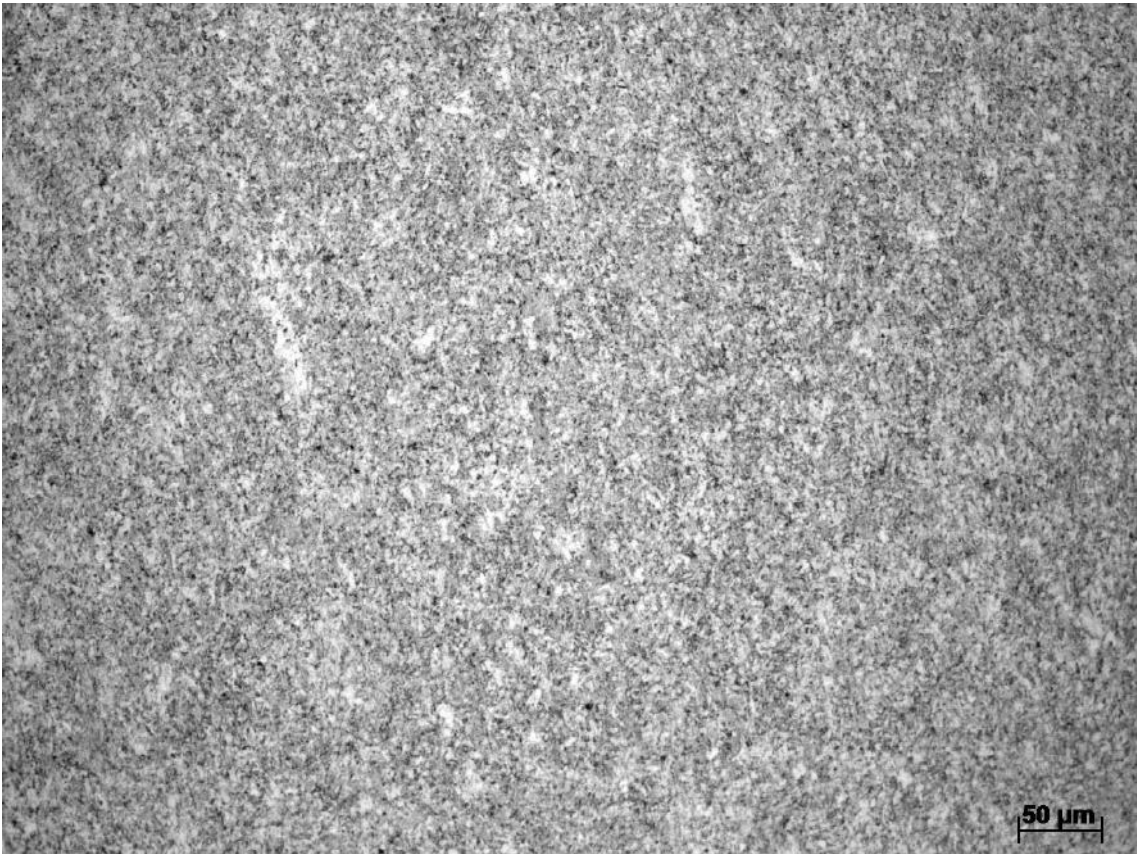


Figura 15 – Micrografia com aumento de 100X.

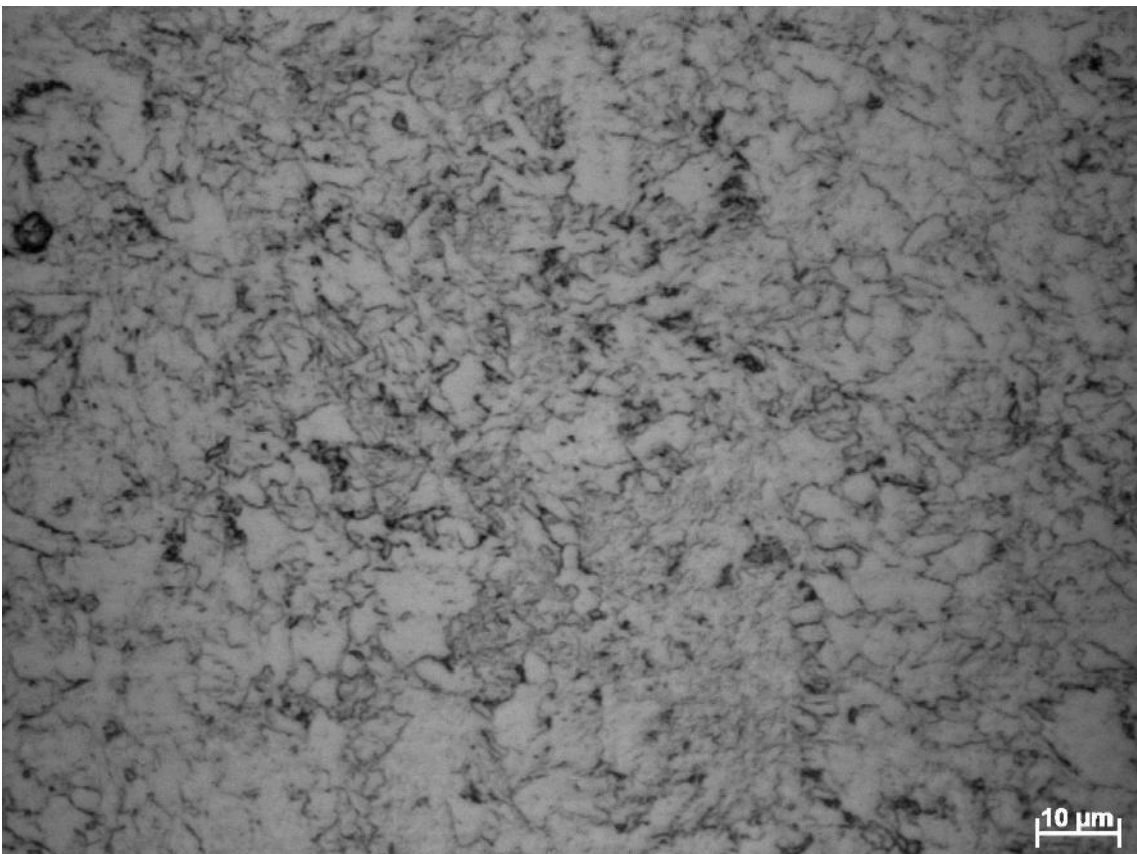
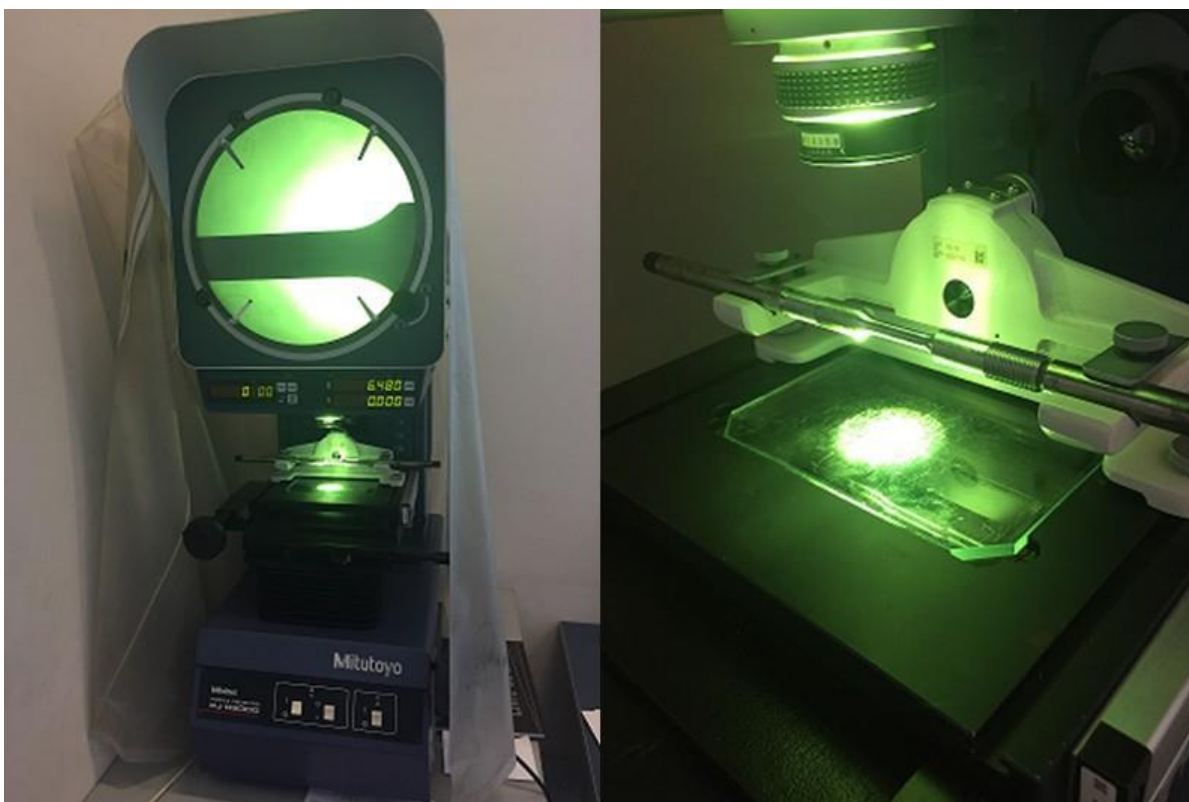


Figura 16 – Micrografia com aumento de 1000X.

## 3.2 Metrologia

Após o processo de usinagem, para atestar a qualidade dos corpos de prova e, por conseguinte, assegurar resultados confiáveis ao ensaio, torna-se necessário realizar uma análise metrológica dos mesmos.

A metrologia dos corpos de prova foi realizada tomando o comprimento da seção útil de cada um deles (região central de menor diâmetro do corpo de prova) e dividindo tal comprimento em quatro partes iguais, criando assim cinco pontos amostrais para cada um dos 17 corpos de prova. Foi então realizada a medição do diâmetro externo nos cinco pontos, com o auxílio de um projetor de perfis (Figura 17), comprovando a ausência de alteração das dimensões, garantindo assim a integridade e homogeneidade dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração.



**Figura 17 – Metrologia dos corpos de prova realizada por um projetor de perfis.**

O comprimento útil, a medida de espessura nos cinco pontos e a média dos diâmetros externos estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Metrologia dos corpos de prova.**

Corpo de prova	Comprimento útil (mm)	Ø1(mm)	Ø2(mm)	Ø3(mm)	Ø4(mm)	Ø5(mm)	Ø Médio (mm)
1	26,162	6,364	6,368	6,357	6,376	6,346	6,362
2	26,018	6,395	6,391	6,408	6,412	6,412	6,404
3	25,898	6,352	6,355	6,384	6,376	6,381	6,370
4	25,919	6,396	6,407	6,393	6,411	6,410	6,403
5	25,972	6,355	6,340	6,354	6,356	6,337	6,348
6	25,994	6,399	6,394	6,394	6,382	6,380	6,390
7	25,929	6,345	6,344	6,340	6,337	6,322	6,338
8	25,961	6,045	6,043	6,048	6,058	6,059	6,051
9	25,936	6,401	6,409	6,399	6,417	6,404	6,406
10	25,874	6,389	6,392	6,385	6,396	6,395	6,391
11	25,874	6,321	6,322	6,320	6,320	6,304	6,317
12	25,989	6,380	6,373	6,374	6,375	6,381	6,377
13	25,928	6,320	6,312	6,312	6,307	6,318	6,314
14	25,919	6,414	6,402	6,396	6,411	6,417	6,408
15	25,952	6,416	6,400	6,404	6,420	6,422	6,412
16	25,873	6,457	6,446	6,440	6,438	6,439	6,444
17	25,863	6,334	6,302	6,309	6,305	6,328	6,316

Ø 1: Diâmetro externo do corpo de prova no ponto 1 [ . . . ] Ø 5: Diâmetro externo do corpo de prova no ponto 5. Ø Médio: Média das espessuras dos cinco pontos de cada corpo de prova.

Vale salientar que embora tenham sido confeccionados 17 corpos de prova, nem todos foram utilizados no procedimento experimental. A confecção deste número se deu por medida preventiva.

### 3.3 Niquelamento

Uma das possíveis motivações para se revestir a superfície de um metal com um filme fino de níquel encontra-se em sua propriedade de homogeneizar a adsorção de elementos na superfície do mesmo. No presente estudo objetivamos investigar a concentração catastrófica de hidrogênio aprisionado na matriz do metal, logo, torna-se fundamental que haja oxidação de todo e qualquer átomo de hidrogênio que transpasse a parede do tubo. Nesse contexto o niquelamento eletrolítico é primordial para obter um resultado fidedigno no ensaio de permeação de hidrogênio. Além disso, o filme formado pela eletrodeposição do níquel é um filme muito estável e aderente, servindo também como inibidor do processo corrosivo para a superfície externa do corpo de prova.

Outro elemento comumente adotado neste contexto para revestimento eletrolítico é o paládio. A escolha do níquel para tal ocorreu devido ao menor custo, maior facilidade de aplicação e maior durabilidade do níquel comparado ao outro.

Anteriormente à eletrodeposição de níquel, é necessário um tratamento superficial dos corpos de prova, de forma que a superfície esteja apta a receber uma camada uniforme do filme. Para isto, os corpos de prova foram lixados com lixas d'água com granulometrias de 80 a 600  $\mu\text{m}$ , limpos com um banho ultrassônico em acetona e guardados a vácuo em um dessecador para evitar a oxidação do aço.

A deposição eletroquímica do níquel nos corpos de prova foi realizada através da imersão dos mesmos em solução enriquecida de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  240g/L;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30g/L;  $\text{H}_3\text{BO}_4$  20g/L; ácido acético 6,8g/L; lauril 0,15g/L e cumarina 0,1g/L, à temperatura ambiente e pH igual a 4) , utilizando uma fonte de controle galvanostático para aplicar uma polarização catódica no corpo de prova, de forma com que o mesmo sirva de catodo para a redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em solução. É importante salientar que apenas a área central dos corpos de prova foi alvo do niquelamento, estando todo o restante protegido do banho por camadas de fita isolante, fita isolante líquida e esmalte incolor.





**Figura 18 – Corpo de prova preparado para niquelamento eletrolítico.**

Observa-se que apenas uma das extremidades foi revestida com fita isolante de autofusão e fita isolante líquida. Isto ocorre pois, como pode-se observar na Figura 18, apenas uma das extremidades fica submersa em solução, ficando a outra livre para contato com o galvanostato.

A célula eletrolítica é composta pela solução, por um contra-eletródo circular de platina, pelo eletródo de trabalho (corpo de prova) e pela fonte externa de energia de controle galvanostático, de forma que o processo seja controlado pela intensidade de corrente  $I$  aplicada. O corpo de prova é então polarizado catódicamente, para a eletrodeposição de  $\text{Ni}^{2+}$ , formando um filme fino de níquel no qual a espessura é calculada pelo tempo de niquelamento, fixos todos os outros parâmetros do ensaio. O sistema completo está representado na Figura 19.

O tempo necessário para a eletrodeposição da camada de níquel desejada é calculado pela relação quantitativa existente entre a quantidade de corrente que passa através de um eletrólito e a massa do material que é oxidado ou reduzido nos eletródos (lei de Faraday), expressa por:

$$t = \frac{m.F}{IK} \quad (3.2)$$

$$m = \rho \cdot l \cdot A \quad (3.3)$$

$$I = J \times A \quad (3.4)$$

$$K = \frac{MM}{Z} \quad (3.5)$$

Onde  $m$  é a massa do metal,  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 96.500$  coulomb/mol),  $I$  é a intensidade de corrente,  $K$  é o equivalente eletroquímico do metal,  $\rho$  é a massa específica,  $l$  é a espessura do filme formado,  $A$  é a área oxidada ou reduzida,  $J$  é a densidade de corrente,  $MM$  é a massa molar e  $Z$  é a massa atômica.

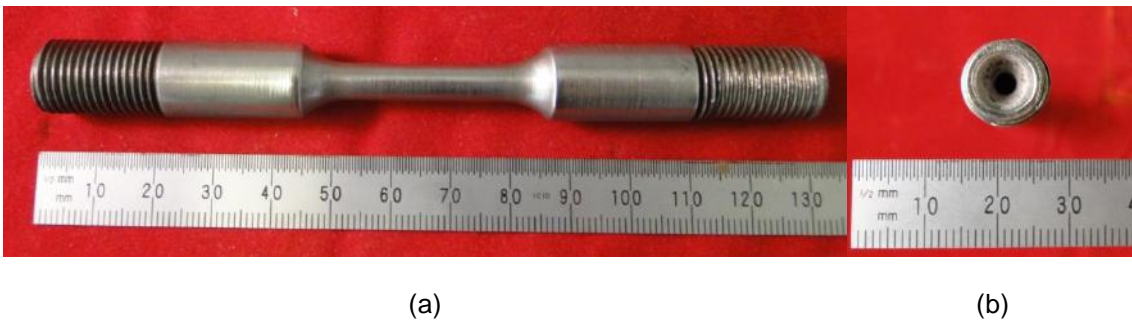
Utilizando uma densidade de corrente  $J$  igual a  $30\text{mA/cm}^2$ , e uma área média  $A$  igual a  $5,21\text{ cm}^2$ , para uma espessura aproximada de  $25\mu\text{m}$  do filme de níquel, o tempo calculado foi de aproximadamente 41 minutos.



**Figura 19 – Sistema para deposição eletrolítica de níquel.**

### 3.4 Método BTD modificado

O método utilizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço API 5L X80, foi uma modificação do método BTD (Baixa Taxa de Deformação) ou *Slow Strain Rate* (SSR) Test, normalizado pela **ASTM G129** [42], onde os corpos de prova e as garras trativas foram modificados de forma que também fosse possível a passagem de solução por dentro dos mesmos. As modificações podem ser vistas em detalhes nas Figuras 20 e 21.



**Figura 20 – Modificação dos corpos de prova: (a) Vista frontal; (b) Vista lateral.**



**Figura 21 – Modificação das garras trativas.**

O método BTD é aplicável para avaliar uma vasta variedade de materiais metálicos, simulando diversas condições de ambiente e temperatura. Ele é amplamente utilizado em estudos relacionados a condições de crescimento subcrítico de trincas sob carregamento contínuo ou Environmentally Assisted Cracking (EAC), ou seja, onde a ação combinada de tensões trativas e condições do meio ocasionam a fratura do material metálico, como nos casos de corrosão sob tensão, fragilização pelo hidrogênio, trincamento sob tensão por sulfeto, etc [42].

Tal método consiste no tracionamento longitudinal de um corpo de prova a uma taxa de deformação ou alongamento baixíssima, sob carregamento contínuo, até que haja a falha. Neste, há constante monitoramento do carregamento e alongamento do material em ambiente controlado não deletério e em meio pernicioso, sendo possível observar a sensibilidade do material ao meio através da razão entre as ductilidades em condições distintas.

Apesar de sua ampla utilização nos estudos relacionados à corrosão sob tensão, os parâmetros obtidos por este ensaio têm características mais comparativas e qualitativas do que propriamente quantitativas. Desta forma, a modificação da metodologia BTD foi sugerida objetivando obter resultados mais quantitativos no ensaio. Ao permitir a realização de um ensaio de permeação de hidrogênio em concomitância ao ensaio de tração, ambos normalizados, foi possível obter uma riqueza de informações muito superior à obtida realizando ambos os ensaios separadamente.

A máquina utilizada no teste deverá ser capaz de aplicar com alta precisão taxas de alongamento na faixa de interesse, especificada na norma **ASTM E 4** [43] (usualmente entre  $2,54 \times 10^{-4}$  e  $2,54 \times 10^{-6}$  mm/s), já que a taxa de alongamento pode afetar diretamente a resistência do material ao crescimento subcrítico de trincas. No presente estudo foi utilizada uma taxa de alongamento de  $1,5 \times 10^{-5}$  mm/s em todos os ensaios. A escolha dessa taxa se deu, pois a mesma deveria ser lenta o suficiente para permitir que o mecanismo de corrosão fosse significativo no processo, porém rápida o suficiente para produzir fratura em um período de tempo razoável para efeito de estudo. Para isto, foi utilizada uma máquina de tração de baixa taxa de carregamento, como dita a norma **ASTM G129** [42]. Um exemplo de configuração de maquinário para um teste genérico com controle de pressão e temperatura está representado na Figura 22 [42,43].

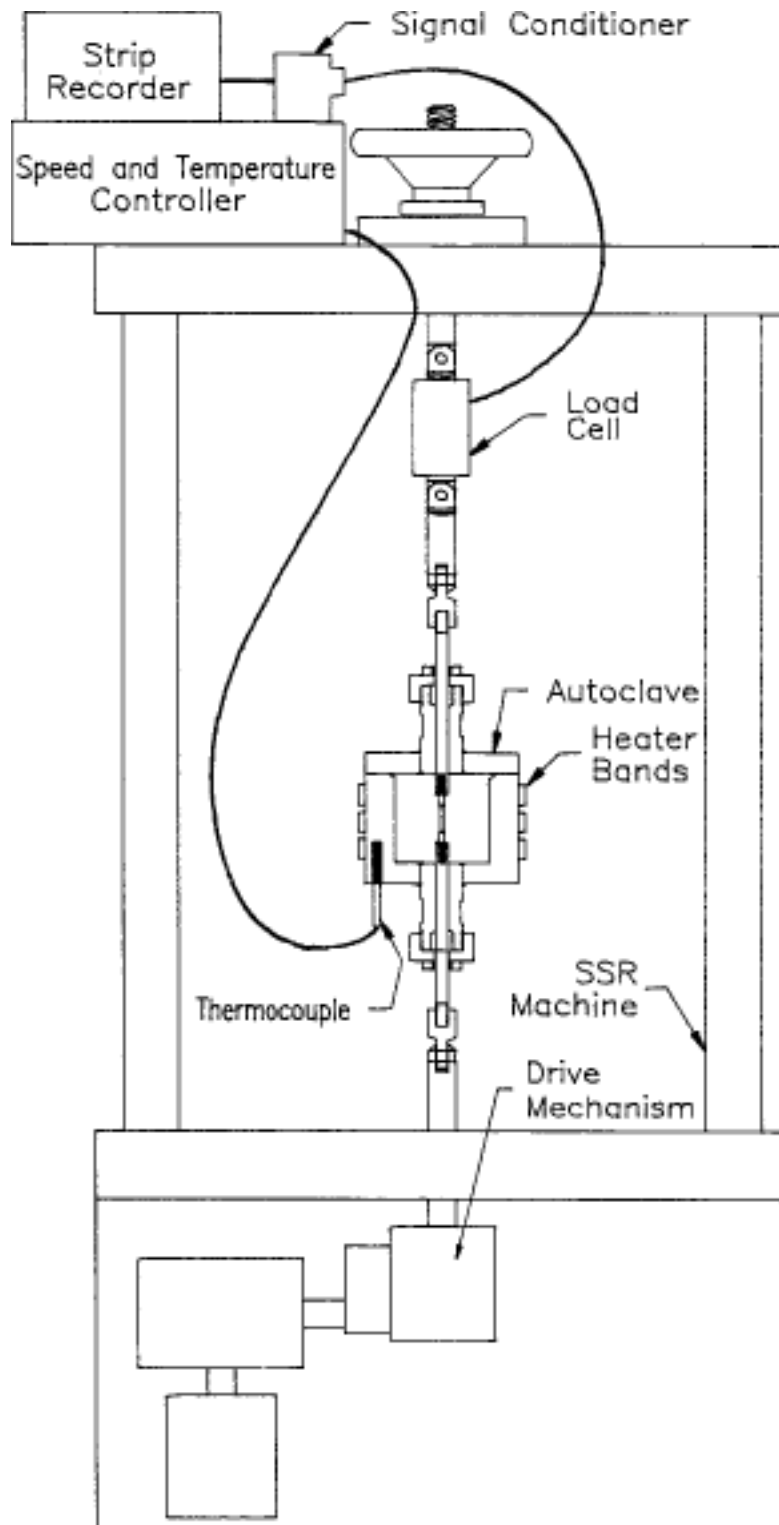


Figura 22 – Maquinário utilizado em ensaios por BTDR [42].

A metodologia **ASTM G129** [42] determina o grau de susceptibilidade ao trincamento subcrítico do material através da comparação de alguns parâmetros de acordo com as características do processo. No presente estudo, os parâmetros

comparados no ensaio foram a redução de área, a alongamento e o tempo para falha. Esta comparação é realizada pelo cálculo das razões de tempo para falha (RTTF – *Time-to-Failure Ratio*), alongamento plástico (RE – *Plastic Enogation Ratio*), e redução de área (RRA – *Reduction in Area Ratio*), descritos em sequência.

- Razão de tempo para falha (RTTF): Relação entre o tempo para falha do material em ambiente de teste (*Environment Time-to-Failure* -  $TTF_e$ ) e o tempo para falha do mesmo em ambiente controlado (*Control Environment Time-to-Failure* -  $TTF_c$ ).

$$RTTF = \frac{TTF_e}{TTF_c} \quad (3.6)$$

- Razão de alongamento plástico (RE): Relação entre a alongamento plástico do material em ambiente de teste (*Environment Plastic Elongation* -  $E_e$ ) e a alongamento plástico do mesmo em ambiente controlado (*Control Environment Plastic Elongation* -  $E_c$ ).

$$RE = \frac{E_e}{E_c} \quad (3.7)$$

- Razão de redução de área (RRA): Relação entre a redução de área após a fratura do material em ambiente de teste (*Environment Reduction in Area* -  $RA_e$ ) e a redução de área do mesmo em ambiente controlado (*Control Environment Reduction in Area* -  $RA_c$ )

$$RRA = \frac{RA_e}{RA_c} \quad (3.8)$$

Devido à acelerada natureza do teste, não é intencional que os resultados representem necessariamente as condições de serviço, mas sim que sirvam de modelo comparativo para as diversas condições de contorno possíveis, bem como para comparar efeitos metalúrgicos ocasionados por condições adversas em relação a condições de trabalho não críticas [42].

### 3.5 Ensaio de Permeação de Hidrogênio

Para quantificar o efeito pernicioso do hidrogênio solubilizado na microestrutura metálica, deve-se medir a concentração de hidrogênio acumulado dentro da estrutura do material. Para tal, no presente estudo foi realizado um ensaio de permeação de hidrogênio. Neste, a aferição do hidrogênio permeado foi realizada de forma contínua e indireta através de um potenciostato da GAMRY INSTRUMENTS modelo reference 600, medindo a densidade de corrente elétrica resultante do fluxo de elétrons gerados pela oxidação de todo o hidrogênio que chega à superfície niquelada do corpo de prova.

- Reação de oxidação do hidrogênio atômico:  $H^0 \rightarrow H^+ + e$

A corrente produzida pela reação apresentada é proporcional, pela Lei de Faraday, ao fluxo de massa do hidrogênio ou densidade de corrente que atravessa o material ( $J = A/cm^2$ ), o que possibilita o cálculo da permeabilidade, solubilidade e concentração de hidrogênio na estrutura metálica. O cálculo do fluxo mássico de hidrogênio no regime estacionário está descrito na Equação 3.9 [26, 38].

$$J_{\infty} = \frac{I}{F.A} \quad (3.9)$$

Onde  $I$  é a corrente elétrica em ampères ( $A = C/s$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 96486 C/mol$ ),  $A$  é a área em  $cm^2$ .

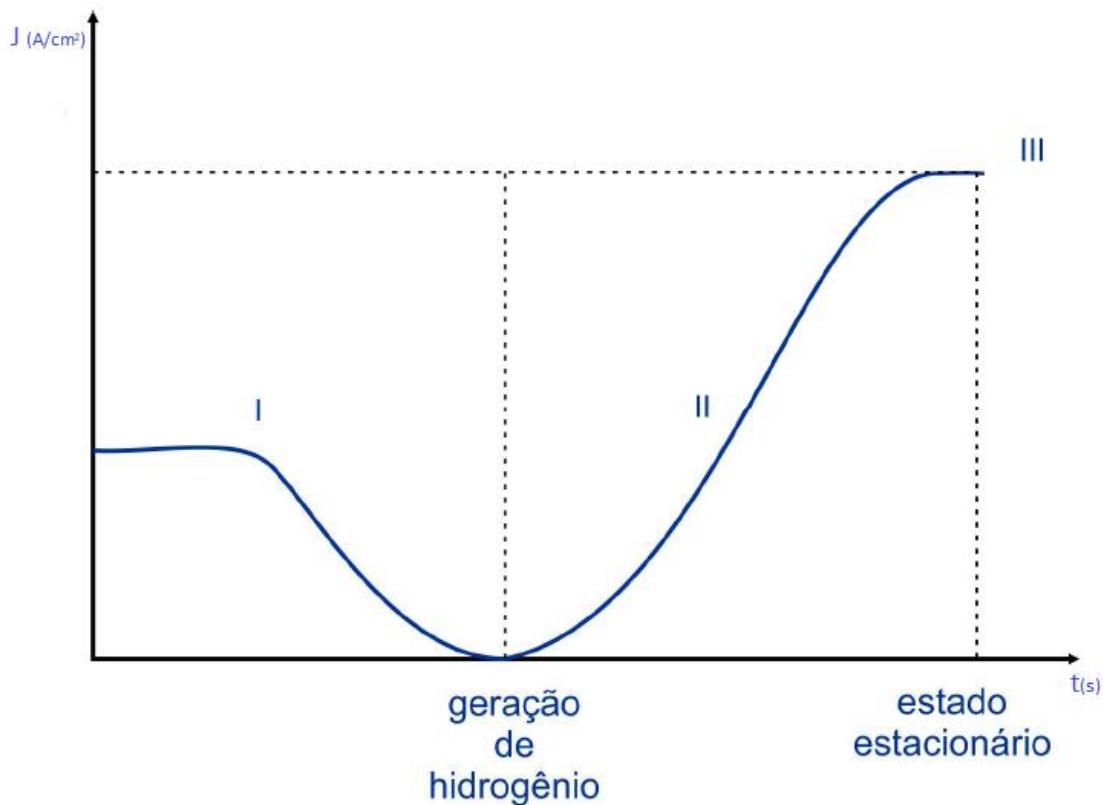
O ensaio de permeação teve início medindo-se o potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ), ou potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (corpo de prova) em solução 1M de NaOH e, após a estabilização do sinal, foi aplicada uma sobretensão positiva 300 mV em relação ao potencial medido anteriormente. Esta etapa tem como objetivo criar um filme passivante na superfície externa do corpo de prova, garantindo uma corrente constante para a reação de oxidação do hidrogênio afluyente. Outro objetivo desta etapa foi garantir a ausência de ruídos na leitura de corrente. Tal procedimento viabilizou alcançar correntes de fundo baixíssimas, na ordem de 0,1  $\mu A$ . Vale salientar que durante esta etapa o interior do corpo de prova foi submetido a um fluxo constante de nitrogênio tal que não houvesse passagem de qualquer solução no interior do próprio, ou seja, não houve fonte geradora de hidrogênio neste momento.

Sequencialmente, durante o ensaio por BTM, quando o material estava

submetido ao estado de tensões e deformações desejado, iniciou-se propriamente a geração de  $H_2$ . Para tal, circulamos a solução contendo  $H_2S$  por dentro do corpo de prova criando assim uma fonte geradora de hidrogênio, como explicado na Seção 2.4. Neste momento, iniciou-se a permeação do hidrogênio na microestrutura metálica e a conseguinte oxidação daquele afluente. Nesta etapa, o fluxo de hidrogênio que atravessa o material aumenta gradativamente, sendo conhecido como estado transiente da curva de permeação, descrito pela Segunda Lei de Fick.

Após certo tempo o fluxo de hidrogênio afluente se estabiliza, indicando que o reticulado cristalino está saturado de hidrogênio, para aquele estado de deformações. Este momento é marcado pelo estado estacionário difusional referente à Primeira lei de Fick. Identificado este estado, cessamos o ensaio de permeação e reinjetamos nitrogênio no circuito fazendo com que a corrente decaísse até ficar próxima à corrente de fundo.

A curva de permeação está representada na Figura 23, podendo ser observadas todas as fases do ensaio de permeação de hidrogênio.



**Figura 23 – Fases do ensaio de permeação de hidrogênio: (I) Obtenção da corrente de fundo; (II) Estado transiente; (III) Estado estacionário [38].**



Como eletrodo de referência, utilizaram-se dois eletrodos Hastelloy C276 conectados por um fio condutor, e como contra eletrodo um tubo de aço inoxidável 316L com função secundária de borbulhar N<sub>2</sub> no interior da célula de vidro, mostrados em detalhe mais à frente nas Figuras 27 e 28.

De um modo geral, eletrólitos alcalinos são empregados com a finalidade de facilitar a oxidação do hidrogênio. Tais eletrólitos formam um filme passivante sobre os metais quando polarizados anodicamente, em especial o NaOH. Contudo, a interação do hidrogênio com o filme passivante ainda não é plenamente entendida para o ferro, níquel e paládio [26].

Vale apontar também que devido à falta de oxigênio na solução externa, observa-se a formação de hidrogênio relacionado às reações que tomam parte no processo de proteção catódica, entretanto suas formas moleculares e iônicas os impedem de interferir na leitura da corrente de permeação. Reações envolvidas no processo de proteção catódica em meio não aerado [44]:

- Área Anódica:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}$
- Área Catódica:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Além da densidade de corrente, o ensaio de permeação de hidrogênio fornece a possibilidade de estimar outro parâmetro fundamental para diferenciar quantitativamente a interação de cada material com o hidrogênio, que é a difusividade aparente ( $D_{ap}$ ) ou coeficiente de difusão aparente.

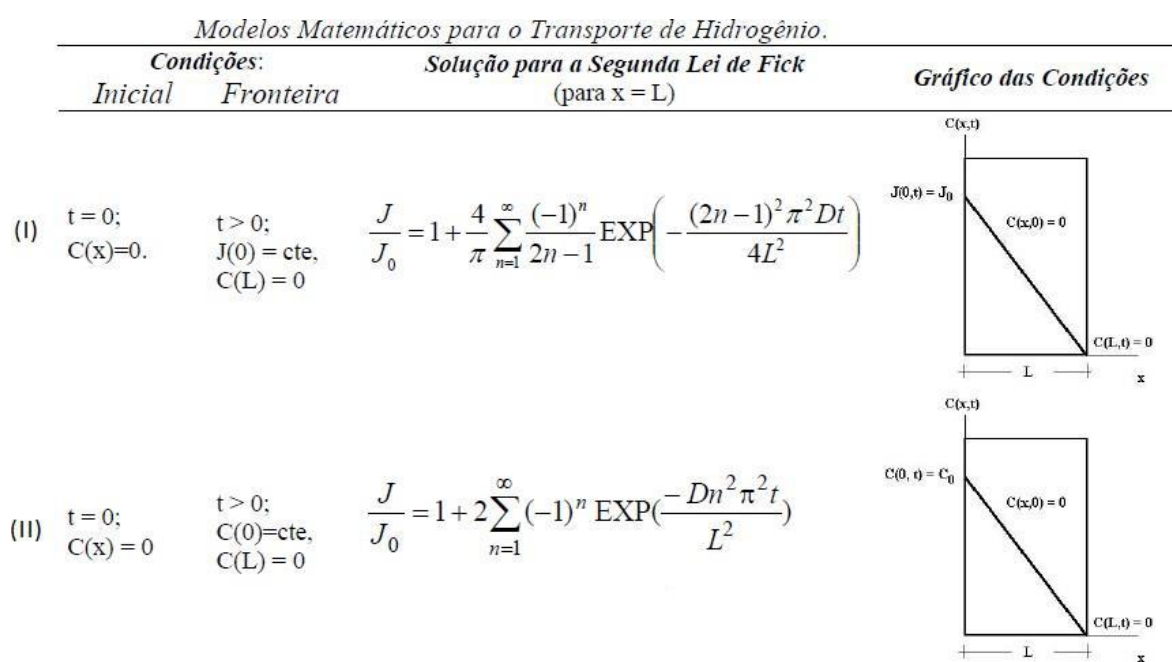
A difusividade, apresentada na seção 2.3.3, é dita aparente quando engloba o efeito dos sítios aprisionadores no material. No ensaio de permeação ela é obtida através do ajuste do transiente da corrente, por métodos de ajustes matemáticos já padronizados, ao modelo matemático de transporte de hidrogênio utilizado [13, 16, 24, 26]

Há várias formas possíveis de permear o hidrogênio através de um material, dependendo apenas de como é realizada a polarização do mesmo. Cada modo de polarização por sua vez apresenta um modelo matemático que melhor descreve o transporte de hidrogênio na estrutura cristalina no estado transiente, ou seja, uma solução da Segunda Lei de Fick. Os modos de polarização mais utilizados são o galvanostático e o duplo-potenciostático, sendo detalhados a seguir [26].

No modo de polarização galvanostático aplica-se uma corrente catódica constante no compartimento onde há geração de hidrogênio e, no compartimento de leitura da corrente de oxidação, uma polarização anódica. Desta maneira na

superfície catódica cria-se uma fonte geradora de hidrogênio com fluxo constante durante todo o ensaio, e na superfície anódica uma concentração constantemente nula de hidrogênio, garantindo a força motriz do processo difusional [26].

No modo duplo-potenciostático, entretanto, aplicam-se duas polarizações: uma polarização catódica no compartimento de geração de hidrogênio e uma polarização anódica no compartimento de registro da corrente de oxidação. Neste caso há também concentração nula de hidrogênio na superfície anódica, a distinção se dá em este ter concentração constante de hidrogênio na superfície catódica, em lugar de fluxo constante de hidrogênio, alterando as condições de contorno dos modelos matemáticos de transporte de hidrogênio, evidenciados na Figura 24 [26].



**Onde:**  $J$  é o fluxo em função do tempo;  $J_0$  é o fluxo no estado estacionário;  $C$  é a concentração em função do tempo;  $C_0$  é a concentração no estado estacionário;  $D$  é a difusividade;  $L$  é a espessura da membrana;  $E$ ,  $t$  o tempo. **Nota:** Em todas as equações aqui apresentadas a série exponencial converge em tempos muito grandes, mas em tempos iniciais estas equações perdem validade.

**Figura 24 – Modelos Matemáticos para o Transporte de Hidrogênio: (I) Modo galvanostático; (II) Modo duplo-potenciostático [26].**

Estes modelos, porém, são idealizações que levam em conta pressupostos não atendidos em sua totalidade na prática, são eles: (a) O hidrogênio atômico difunde-se somente pelos interstícios da rede cristalina; (b) O material é homogêneo, ausente de sítios aprisionadores; (c) A difusividade independe da concentração; (d) A condição inicial é nula; (e) O fluxo de hidrogênio é unidirecional [26]

Devido às condições de ensaio não atenderem aos pressupostos necessários para a aplicação das Leis de Fick, para obter o coeficiente de difusão aparente ( $D_{ap}$ ) torna-se necessário, como dito anteriormente, ajustar o transiente da corrente ao modelo matemático referente ao método de polarização utilizado. Os principais métodos de ajuste matemático utilizados têm o mesmo princípio, procurar um único ponto no transiente da curva de permeação [26]. A seguir serão discriminados os três métodos padronizados mais utilizados:

- Método do *time-lag*: Este modelo consiste na aplicação de uma perturbação em degrau na concentração ou pressão no lado de geração de hidrogênio, registrando a variação de concentração ou pressão ao longo do tempo no lado oposto. O atraso existente entre a perturbação e o registro é o motivo do nome deste modelo. Nele utiliza-se como ponto único do transiente da curva de permeação, o tempo no qual o fluxo de hidrogênio é igual a 63% do fluxo de hidrogênio no regime estacionário. [13, 24].
- Método do Tempo Médio: Neste método o ponto único do transiente é obtido procurando na curva de permeação o tempo para o qual o fluxo de hidrogênio vale 50% do fluxo de hidrogênio no regime estacionário [13].
- Método do Tempo de Inflexão: Neste método procura-se o ponto onde há a inflexão do transiente da curva de permeação. Utiliza-se então o tempo referente a este ponto para o cálculo de  $D_{ap}$  [30].

**Tabela 8 – Métodos padronizados para calcular a difusividade aparente [26].**

Método	Metodologia	Galvanostático	Duplo-potenciostático
<i>Time-Lag</i>	$t_{lag}$ = tempo no transiente de permeação para o qual o fluxo de hidrogênio é 63% do fluxo estacionário	$D_{ap} = \frac{L^2}{2t_{lag}}$	$D_{ap} = \frac{L^2}{6t_{lag}}$
Tempo Médio	$t_{1/2}$ = tempo no transiente de permeação para o qual o fluxo de hidrogênio é metade do fluxo estacionário	$D_{ap} = \frac{0,14L^2}{t_{1/2}}$	$D_{ap} = \frac{0,21L^2}{t_{1/2}}$
Tempo de Inflexão	$t_i$ = tempo para o qual há inflexão no transiente de permeação	$D_{ap} = \frac{0,17L^2}{t_i}$	$D_{ap} = \frac{0,14L^2}{t_i}$

No presente trabalho, para o cálculo do  $D_{ap}$ , utilizamos o método *time-lag* para ajustar matematicamente o transiente da corrente ao modelo matemático de transporte de hidrogênio referente ao modo galvanostático de polarização. Para acharmos o  $t_{lag}$ , ajustamos o transiente da curva para começar no tempo zero, em seguida escolhemos dois pontos deste regime e fizemos uma regressão linear para traçar a tangente da curva, obtendo assim uma expressão da reta representativa do regime transiente. Para achar o  $t_{lag}$  bastou então substituir na reta a densidade de corrente referente à 63% do fluxo estacionário. A Figura 25 exemplifica a utilização do método de ajuste matemático utilizado neste estudo.

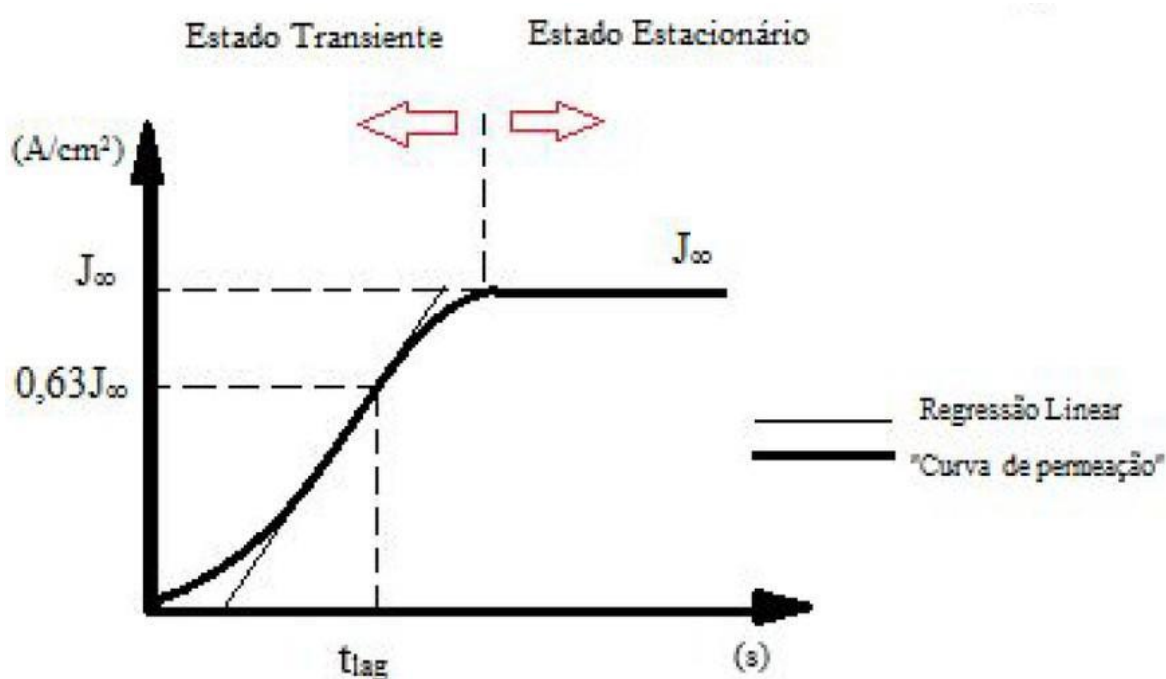


Figura 25 – Gráfico representativo de ensaio de permeação utilizando método de ajuste matemático *time-lag* [24].

Após o cálculo da difusividade aparente pelo método *time-lag*, pode-se calcular facilmente a permeabilidade, a solubilidade e a concentração de hidrogênio na estrutura cristalina do aço, através das relações algébricas apresentadas na Seção 2.3.3.

### 3.6 Montagem Experimental

A configuração completa do aparato experimental utilizado no ensaio, excetuando a configuração eletroquímica, está representada na Figura 26, consistindo de: uma máquina de tração de baixa taxa de carregamento padrão para ensaios com baixa taxa de deformação; uma célula de carga para medir o carregamento aplicado; uma autoclave fabricada pela CORTEST INCORPORATED, confeccionada em Hastelloy C276, com 2,2L de capacidade volumétrica; um vaso de teflon para armazenamento da solução externa e transmissão da mesma à célula; uma bomba de engrenagens para recirculação da solução saturada com H<sub>2</sub>S no circuito; uma válvula solenoide magnética para segurança do sistema; duas unidades de transdutores LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) para medir o deslocamento linear ou alongamento do corpo de prova; um computador com software desenvolvido pelo grupo de Controle, Automação, Eletrônica, Instrumentação e Software do Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem da Universidade Federal do Rio de Janeiro (CA- EIS/LNDC/UFRJ), para automatização do monitoramento das variáveis do ensaio; uma Unidade de Controle para gerenciamento e transmissão de dados da máquina de tração, célula de carga, LVDTs, solenóide e bomba para o computador; um sistema de linhas de gases, válvulas e manifold; uma célula eletrolítica de vidro com tampas de teflon para trabalho em pressão atmosférica, contendo dois eletrodos de referência de Hastelloy C276 conectados entre si, e um contra eletrodo de aço inoxidável 316L; duas garras de fabricação própria modificadas para passagem de solução em seu interior; um potenciostato da GAMRY INSTRUMENTS, modelo *reference 600*, acoplado a um multiplexador *EMC8* com cabos coaxiais de blindagem dupla ligados à célula para passivação da superfície externa do corpo de prova e leitura de dados do ensaio de permeação; e um sistema completo de exaustão de gases com borbulhadores e exaustores acoplados a cada válvula de escape de gases.

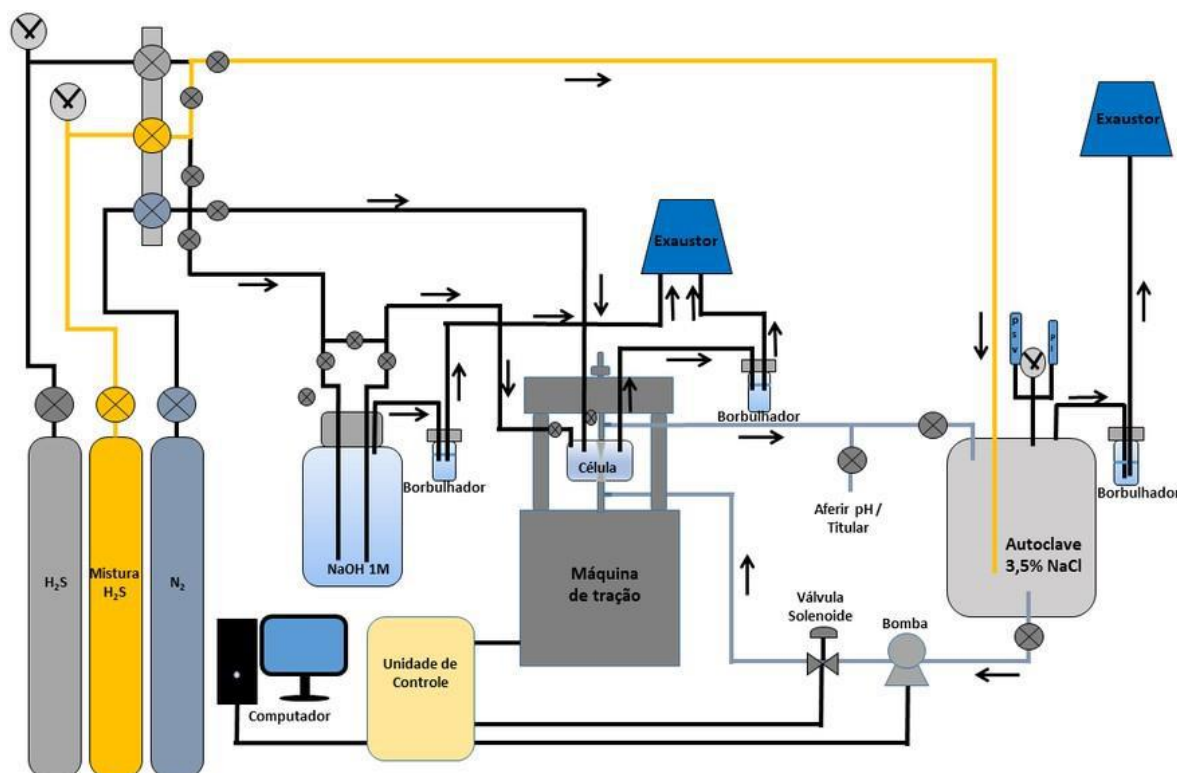


Figura 26 – Esquema representativo do aparato experimental utilizado no ensaio por BTM.

Como pode ser observado na Figura 26, o circuito foi montado de forma a separar o fluxo de mistura de gases e o fluxo de nitrogênio de tal maneira que fosse possível desaerar completamente o sistema, incluindo o interior do corpo de prova, sem que a solução no interior da autoclave fosse comprometida. Esta montagem agregou muita agilidade aos ensaios de permeação realizados durante o ensaio de BTM, pois com esta configuração a solução no interior da autoclave permaneceu saturada com a mistura de gases contendo  $H_2S$  durante todo o processo, possibilitando assim múltiplos ensaios de permeação durante um único ensaio de BTM, enriquecendo fortemente o conteúdo de informações retiradas do teste.

Observa-se também a conectividade entre a unidade de controle, a bomba e a válvula solenoide. Esta configuração importantíssima faz parte do mecanismo de segurança criado para evitar um possível vazamento de  $H_2S$  com o rompimento do corpo de prova. No momento em que há uma queda abrupta da tensão de carregamento, a unidade de controle desliga a bomba de engrenagens e fecha a válvula solenoide, cessando imediatamente o fluxo de solução para dentro da célula.

A dinâmica de todos os processos que ocorreram no interior da célula está representada esquematicamente na Figura 27.

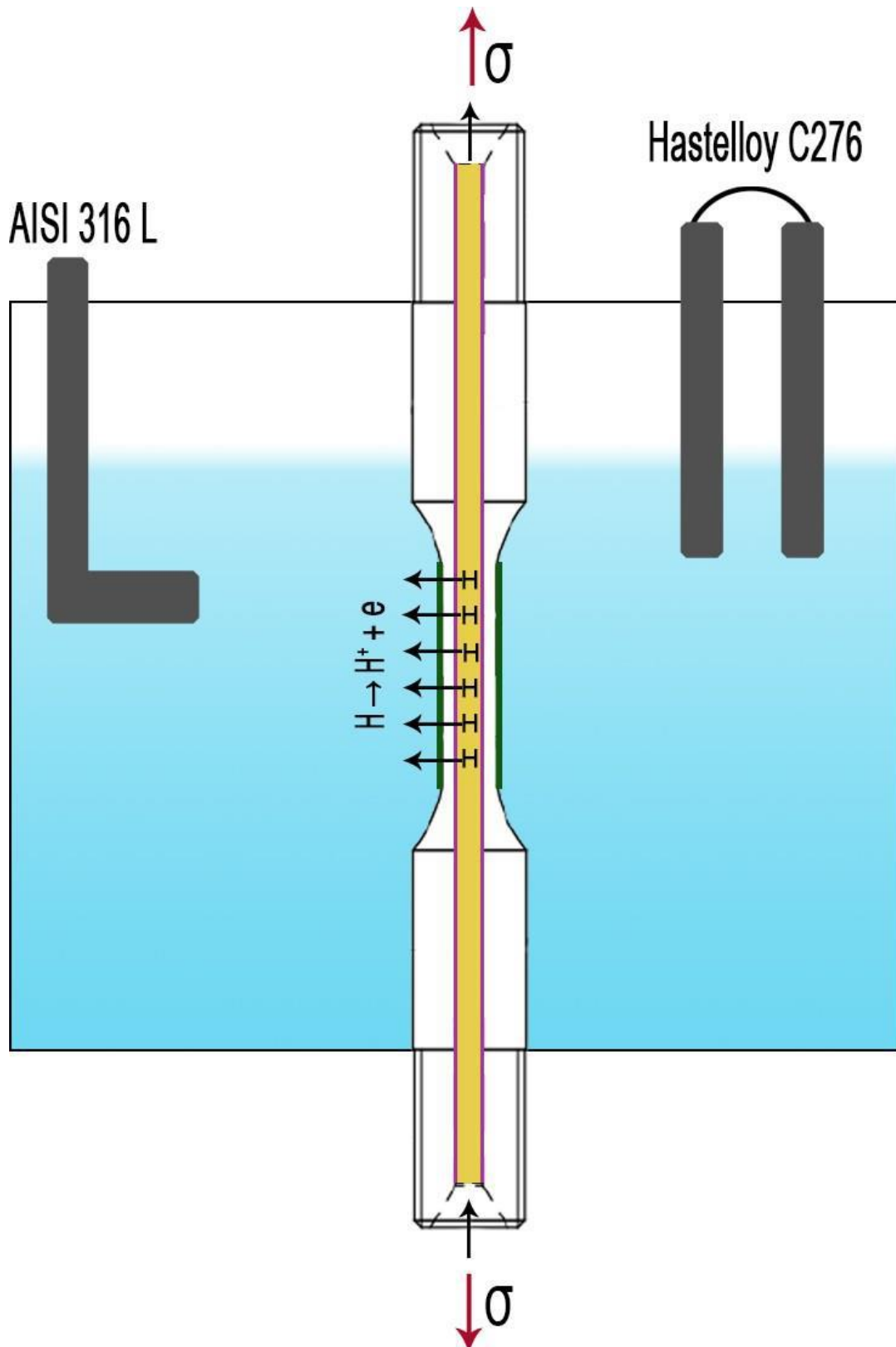


Figura 27 – Esquema representativo da célula eletroquímica utilizada no ensaio de BTDC modificado.

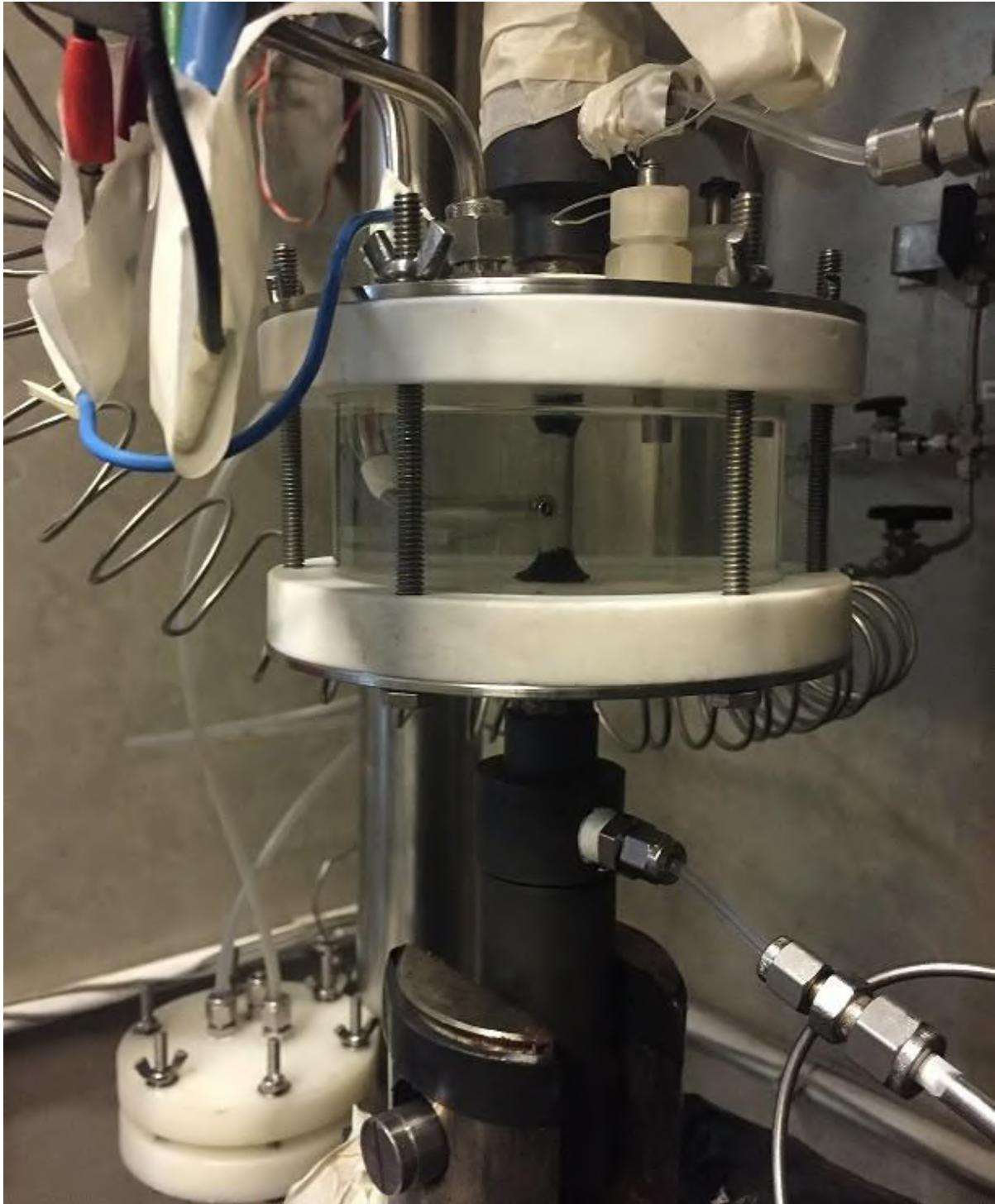
No interior do corpo de prova, durante os ensaios de permeação, houve a passagem de solução 3,5% de NaCl (água do mar) , saturada com uma mistura de gases de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. A solução de NaCl foi depositada na autoclave, onde foi desaerada por injeção de nitrogênio pressurizado por aproximadamente 1h/L de solução, sendo sequencialmente saturada com a mistura de gases, e então bombeada pelo circuito quando realizado o ensaio de permeação. Em todo o restante de tempo foi circulado N<sub>2</sub> no circuito, excetuando dentro da autoclave, como mencionado anteriormente.

Quando a solução de NaCl saturada passa através do corpo de prova, o gás sulfídrico reage com o aço desprotegido da parede interna do tubo, gerando o hidrogênio atômico difusível, como descrito anteriormente na seção 2.4, que por sua vez permeia para a parede do tubo em direção à superfície externa.

No que concerne à célula eletrolítica, foi utilizada uma solução de NaOH 1M, avolumando até submergir completamente a parte niquelada do corpo de prova, em detalhe na Figura 28. Durante todo o ensaio foi borbulhado N<sub>2</sub> constantemente para a sua completa desaeração, garantindo isenção de ruídos na leitura da densidade de corrente.

Ainda na Figura 27, observam-se duas películas finas no corpo de prova, uma na parte interior e outra na seção útil da parte exterior. A primeira trata-se do filme fino de Sulfeto Ferroso, aludida em 2.4.2; a segunda trata-se do filme de níquel.



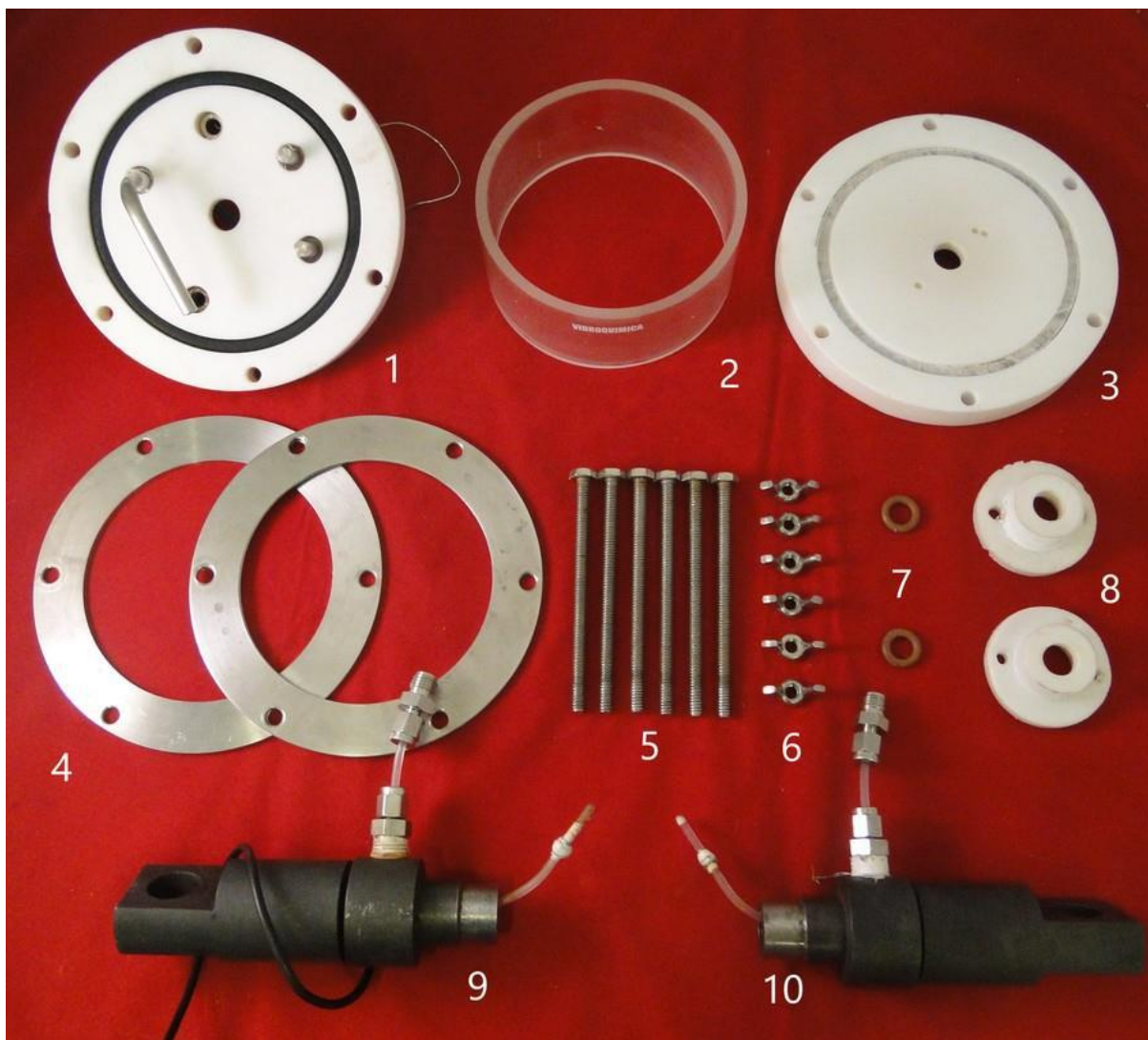


**Figura 28 – Célula eletroquímica em condições de ensaio.**

Observa-se em detalhes na Figura 28 as conexões elétricas entre a célula e o potenciostato, as conexões entre as garras e o corpo de prova, as entradas e saídas de gases e soluções por dentro do corpo de prova e da célula, e o nível volumétrico de solução cáustica dentro da célula. É possível observar ainda que o corpo de prova está parcialmente coberto com fita isolante líquida. O isolamento parcial do

copro de prova é necessário para que apenas a seção útil do mesmo participe dos processos eletroquímicos.

Apesar de amplamente conhecida em estudos de BTB, a montagem da célula merece atenção especial, pois a impermeabilidade da mesma durante todo o ensaio é um parâmetro crucial para a obtenção de resultados válidos e segurança do sistema. Tal processo está explicitado a seguir, utilizando como base a Figura 29.



**Figura 29 – Estrutura de montagem da célula eletroquímica.**

Inicia-se juntando o tampo superior (1), o vaso de vidro (2) e o tampo inferior (3). Em seguida acoplam-se as arruelas (4) nos tampos, prendendo o conjunto todo com os parafusos (5) e borboletas (6). O corpo de prova devidamente preparado é então inserido pelo furo central de um dos tampos. A vedação do sistema é realizada com o esmagamento dos o-rings (7), envoltos por teflon em fita, com as conexões Nip de teflon (8). O passo final é conectar cuidadosamente as garras superior (9) e inferior (10) nas roscas do corpo de prova, tal que não haja esmagamento das

tubulações de PFA de ambas as garras. Realiza-se então um teste no fluxo de fluido no interior do corpo de prova pela passagem de ar comprimido. Aprovada no teste, a célula está apta a ser empregada no ensaio.

No tocante ao monitoramento e controle das variáveis de ensaio foi utilizado o Software desenvolvido pela equipe CAEIS/LNDC/UFRJ, como referenciado anteriormente. Tal programa viabilizou o posicionamento correto do eixo da máquina de tração, o controle da taxa de carregamento, a ativação da bomba e solenoide durante o ensaio de permeação e suas desativações automáticas ao sinal de ruptura do corpo de prova, o monitoramento do deslocamento linear dos corpos de prova, e o registro contínuo de todas as variáveis de ensaio.

A Figura 30 exemplifica um pré-carregamento aplicado em um dos ensaios. Nota-se um carregamento de aproximadamente 2500 N seguido de um alívio de tensões, correlacionados ao alongamento sofrido pelo corpo de prova apontado ao lado.

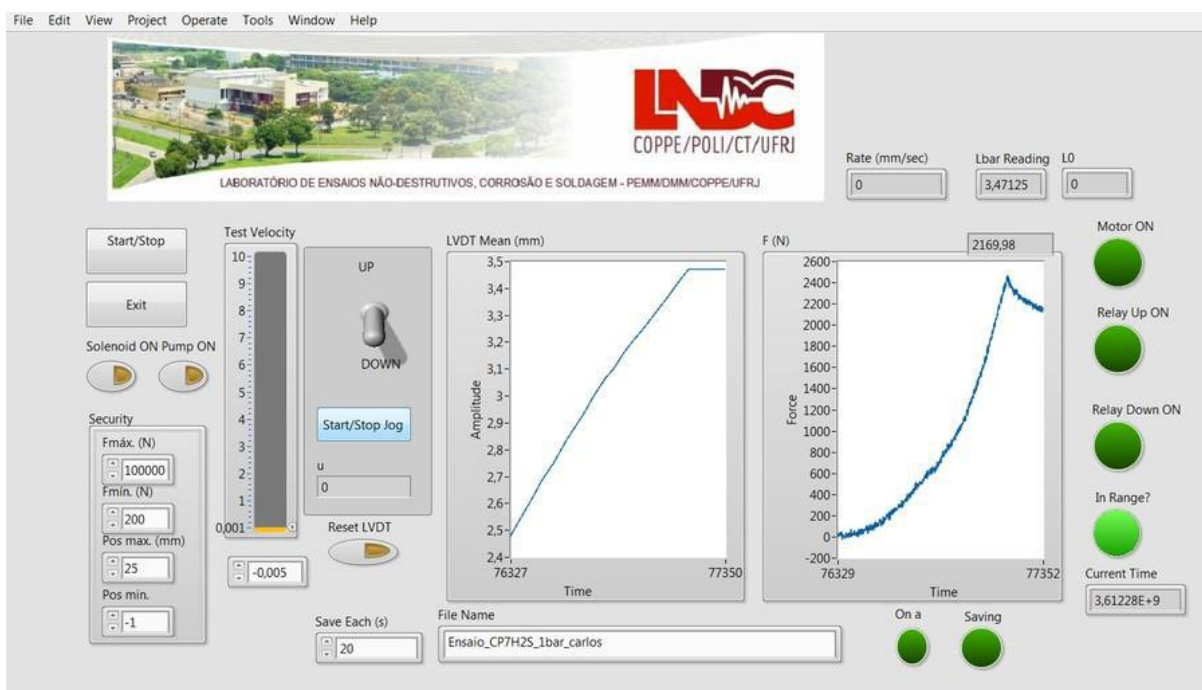


Figura 30 – Interface do Software utilizado para automatização do monitoramento das variáveis do ensaio.

### 3.7 Procedimento Experimental

Com o intuito de garantir representabilidade aos ensaios e sancionar a reprodutividade da metodologia, cada configuração de ensaio foi reproduzida em tréplica, valendo-se de rigorosa sistemática em toda a cadeia experimental, assegurando assim iguais condições em todos. As configurações adotadas no ensaio foram: ensaio ao ar; ensaio em solução salina saturada com mistura de gases contendo 1% de H<sub>2</sub>S; ensaio em solução salina saturada com mistura de gases contendo 10% de H<sub>2</sub>S e ensaio em solução salina saturada somente com H<sub>2</sub>S gasoso.

O procedimento experimental se dividiu em duas vertentes de trabalho, os ensaios ao ar e em ambiente deletério. O procedimento experimental completo de cada vertente será pormenorizado a seguir:

- Ensaio ao ar: Apesar do tempo de ensaio deste ser consideravelmente maior em relação ao ensaio em meio pernicioso, o procedimento experimental é bastante simplificado em relação ao outro. Neste, não há a necessidade de revestimento eletrolítico do corpo de prova, pois não há contato do mesmo com nenhum eletrólito e nem são realizados ensaios eletroquímicos. Da mesma forma, não há circulação de solução por dentro do corpo de prova, portanto não há necessidade de utilização da bomba, autoclave, do potenciostato ou de qualquer aparato utilizado em trabalhos com gás sulfídrico. Portanto, o procedimento experimental, nesta condição de ensaio, consiste basicamente no ensaio de tração sob baixa taxa de deformação.

O corpo de prova, devidamente identificado e medido, é posicionado na máquina de tração, através das garras de fabricação própria, sendo realizado um ajuste na altura do cabeçote móvel de forma a garantir o curso durante todo o ensaio. Os LVDTs são posicionados e testados, conforme o procedimento padrão, finalizando assim a montagem do sistema.

Anteriormente ao início do ensaio é aplicada uma pré-carga de aproximadamente 2500 N e esperado o alívio de tensões. Com a estrutura pré-carregada, o ensaio pode ser iniciado e acompanhado através do Software referido.

Após o ensaio, os dados foram processados, foram feitas a fractografia e a análise microestrutural do corpo de prova, mediu-se a redução de área, o alongamento e foi realizado um ensaio de dureza.

- Ensaio em meio pernicioso: O procedimento experimental deste é bem mais complexo e meticuloso, consistindo não somente do ensaio de tração, como da preparação do corpo de prova, da montagem da célula eletroquímica e da montagem e acompanhamento de todos os parâmetros relacionados ao ensaio de permeação de hidrogênio.

Inicialmente há a necessidade de preparação prévia do corpo de prova pela eletrodeposição de níquel na seção útil do mesmo, processo descrito na seção 3.3. Em seguida, as áreas entre a seção útil e as duas roscas do corpo de prova são cobertas com fita isolante líquida para evitar que as mesmas interfiram no processo eletroquímico. Para que não haja oxidação em seu interior, o corpo de prova é guardado em uma dessecadora até que seja necessário utilizá-lo.

A autoclave e o vaso de teflon são devidamente limpos com sabão neutro e água destilada e secados com ar comprimido, para que não haja contaminação das soluções de ensaio; o o-ring de Hastelloy, que efetua a vedação da autoclave, é envolto com teflon e fixado na tampa; as soluções previamente preparadas são despejadas em seus respectivos recipientes e estes são então fechados, sendo a autoclave fechada com ajuda de um torquímetro de estalo industrial.

Após o preparo dos recipientes, as tubulações são limpas com água destilada, secadas com ar comprimido e conectadas conforme a Figura 26.

Neste momento o corpo de prova pode ser retirado da dessecadora para ser acoplado na célula eletrolítica, como explanado anteriormente. De forma a garantir ausência de qualquer possível oxidação superficial, imediatamente antes de seu acoplamento, goteja-se solução de Clark em seu interior.

Efetuada a montagem da célula eletrolítica com corpo de prova, o conjunto é acoplado às garras de fabricação própria e assim fixado na máquina de tração. As tubulações de PFA das garras são conectadas à tubulação do sistema, as conexões elétricas do potenciostato são conectadas aos respectivos elementos da célula, as saídas de gases de todo o sistema são conectadas ao sistema de exaustão e os LVDTs são devidamente posicionados e testados, completando assim a montagem de todo o aparato experimental.

Em sequência, o sistema é completamente desaerado e a solução de NaOH é transferida do vaso de teflon para a célula eletroquímica. Paralelamente, a solução de NaCl, após ser completamente desaerada, é saturada com a mistura de gases referente ao ensaio por aproximadamente 1h/L de solução. Igualmente ao ensaio ao ar, a pré-carga é aplicada seguida do alívio de tensões.

Por fim, o potencial passivante é aplicado até atingir a corrente de fundo, conforme

explanado na Seção 3.5, e pode ser iniciado o ensaio de tração sob baixa taxa de deformação.

O ensaio por BTM continua ininterruptamente até o rompimento do corpo de prova ou, em alguns casos, até a sua parada manual, após atingir o limite de resistência à tração.

Concomitantemente ao ensaio de tração, é realizado um ensaio de permeação de hidrogênio, detalhado na Seção 3.5, para cada condição de deformação estrutural, ou seja, um ensaio no regime elástico e outro no regime plástico. Como a corrente é registrada continuamente, para realizar o ensaio de permeação basta induzir um fluxo de solução por dentro do corpo de prova. Imediatamente antes e depois de cada ensaio, contudo, é necessário retirar duas alíquotas da solução para titulação e uma alíquota para aferição do pH, deste modo fica assegurada a invariabilidade da disponibilidade de hidrogênio durante os ensaios.

Após o final do ensaio de tração, o sistema inteiro é limpo e a análise de dados segue o mesmo procedimento do ensaio ao ar, com a adição da análise do filme passivante formado e análise das propriedades de interação do hidrogênio com a estrutura.

## 4 Resultados e Discussão

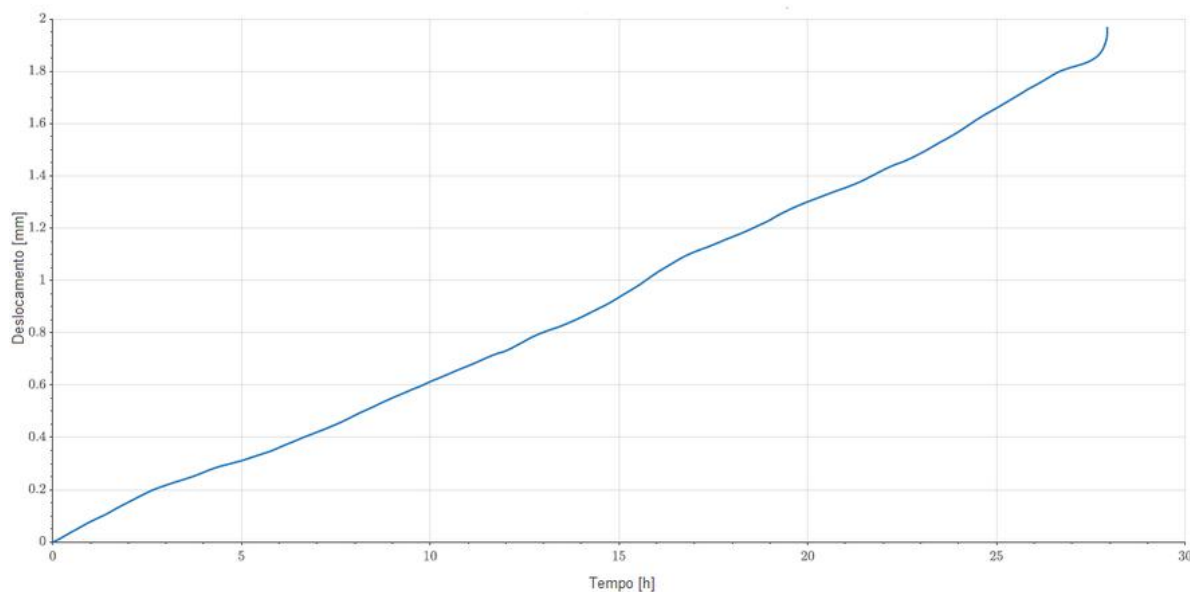
### 4.1 Resultados

Conforme mencionado na Seção 3.7, os ensaios foram realizados em tréplicas para obter resultados representativos. Haja vista que para todas as condições de ensaio, qualquer uma das tréplicas é representativa do mesmo, será denotada graficamente, ou por intermédio de imagens, apenas uma delas para cada condição experimental em cada parâmetro analisado subsequentemente.

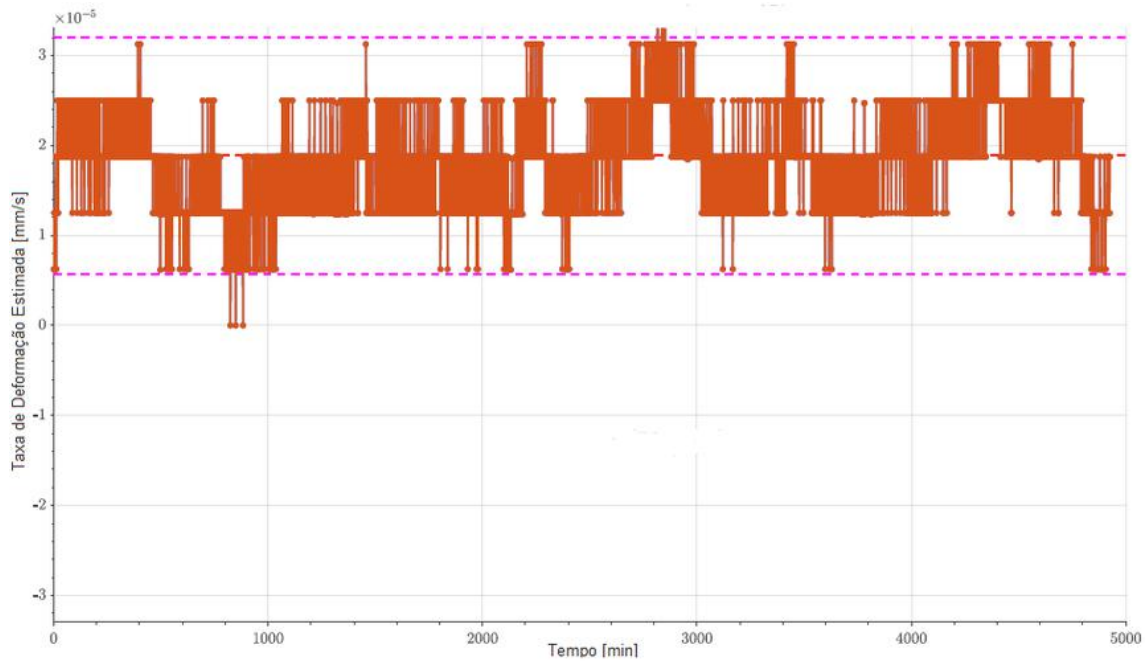
Em meio corrosivo, o último ensaio de cada tréplica foi finalizado após atingir o limite de resistência à tração, porém antes do rompimento do corpo de prova. Já os ensaios ao ar foram todos levados à fratura do corpo de prova. Este procedimento foi realizado com o intuito de melhor avaliar o filme formado na superfície interna.

#### 4.1.1 Ensaio de Tração por BTD Modificado

A taxa de deformação aplicada foi monitorada em tempo real, através do deslocamento linear, conforme explicitado anteriormente, e todos os ensaios apresentaram taxas estimadas condizentes com aos limites estipulados. Ilustrado nas Figuras 31 e 32.

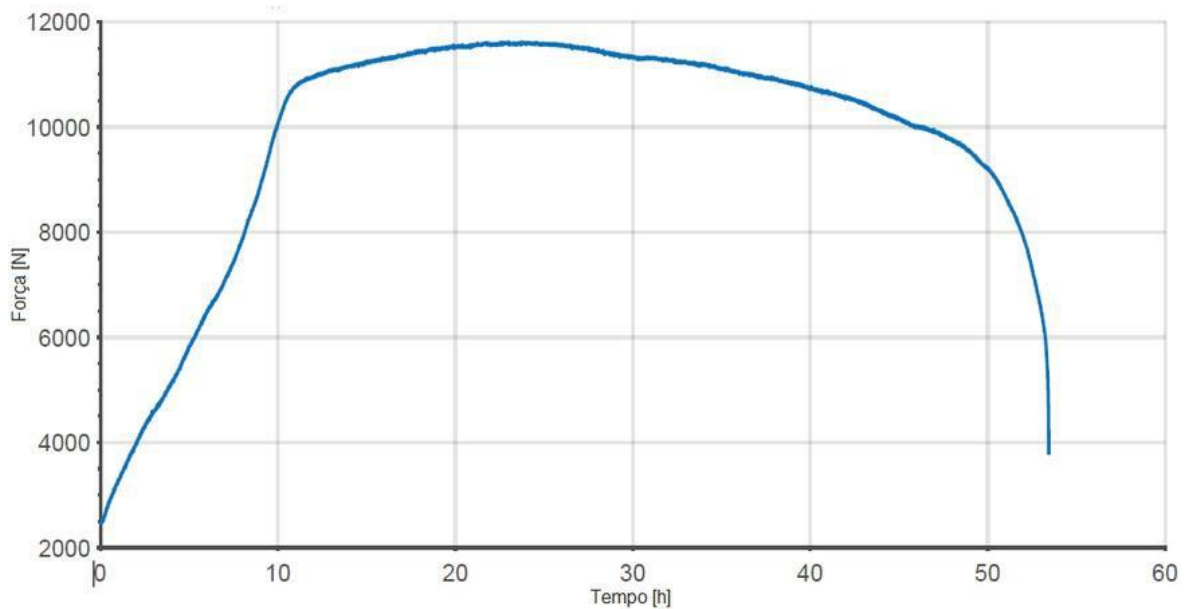


**Figura 31 – Deslocamento Linear X Tempo CP3 10% H<sub>2</sub>S.**



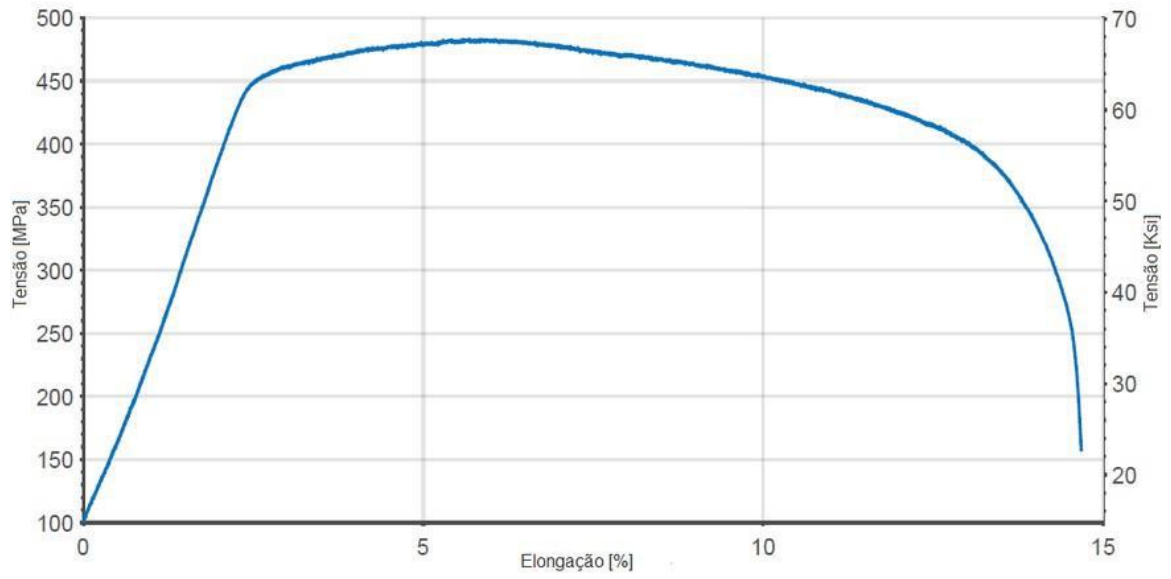
**Figura 32 – Taxa de Deformação Estimada X Tempo.**

Os gráficos de força por tempo e de tensão por alongamento, obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação, estão apresentados a seguir, em ordem aumentativa de teores de H<sub>2</sub>S. Adicionalmente foi traçado um gráfico comparativo de força por tempo entre as diferentes condições de ensaio.

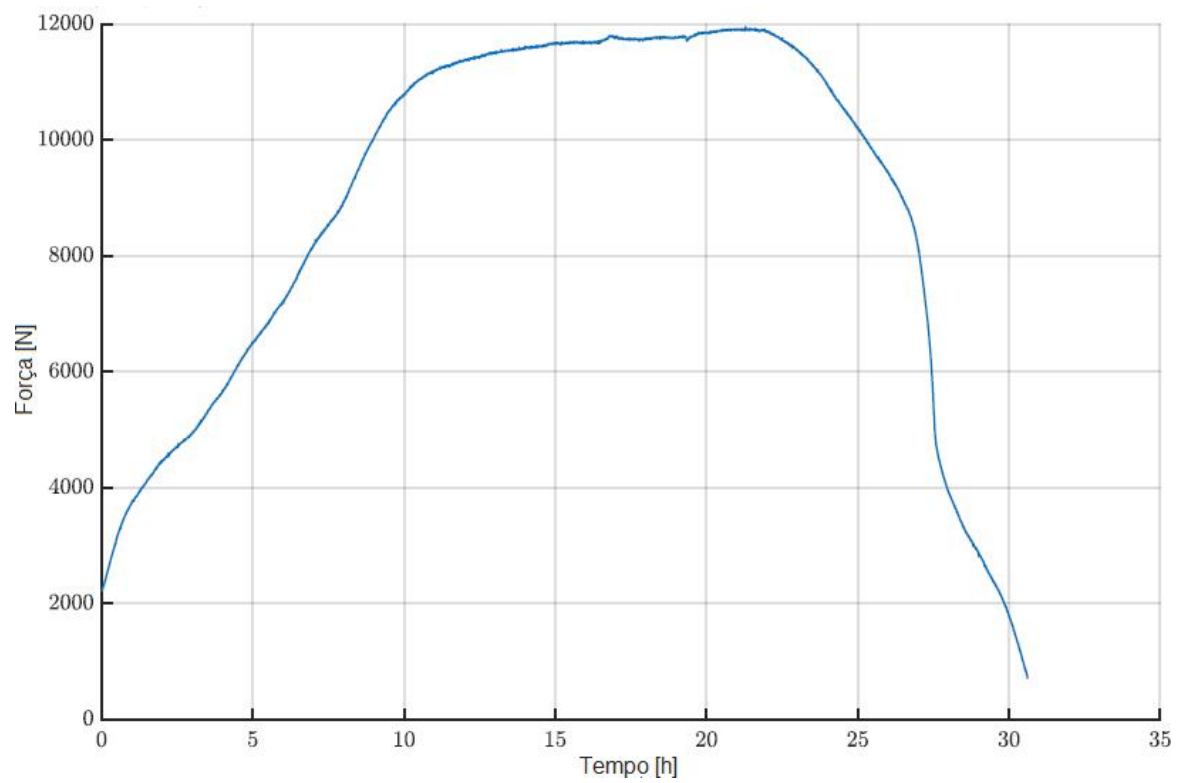


**Figura 33 – Gráfico de força por tempo - Ao Ar - CP 01.**





**Figura 34 – Gráfico de tensão por alongamento - Ao Ar - CP 01.**



**Figura 35 – Gráfico de força por tempo - 1% H<sub>2</sub>S - CP 13.**

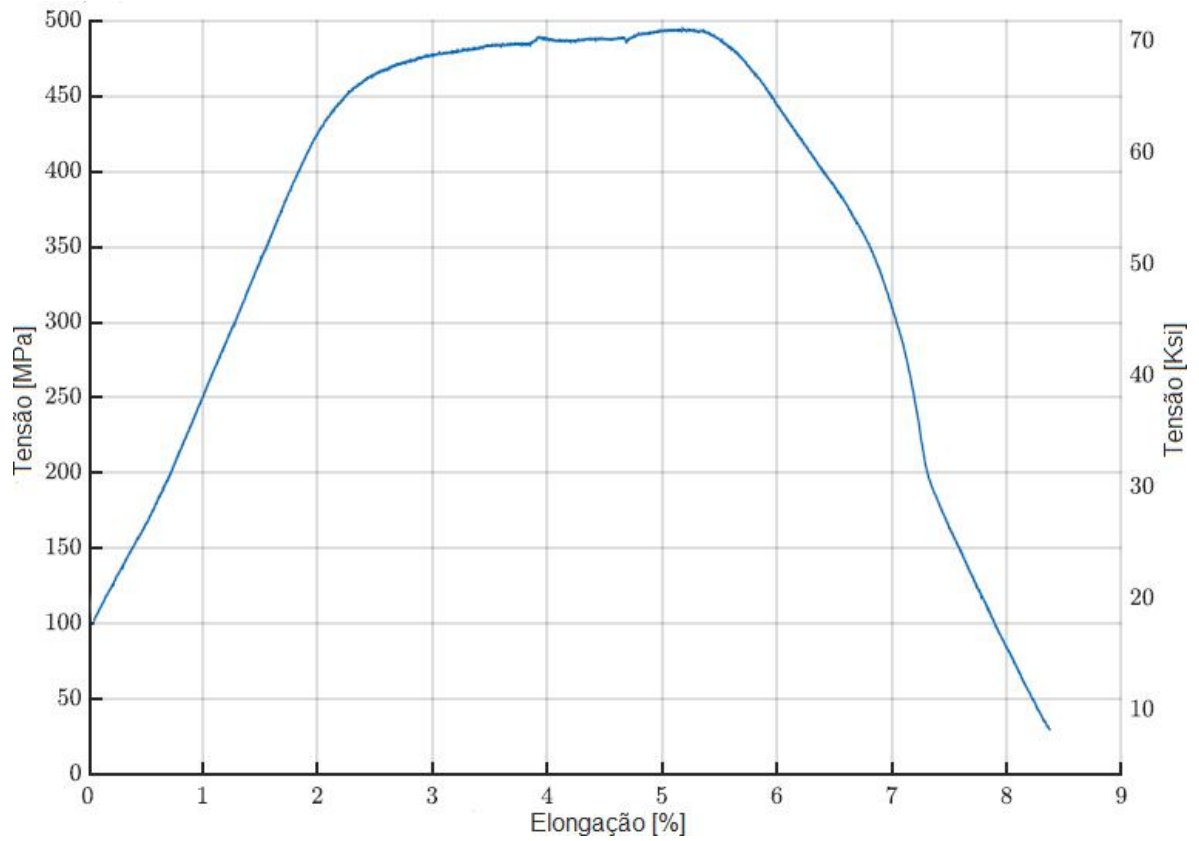


Figura 36 – Gráfico de tensão por alongamento - 1% H<sub>2</sub>S - CP 13.

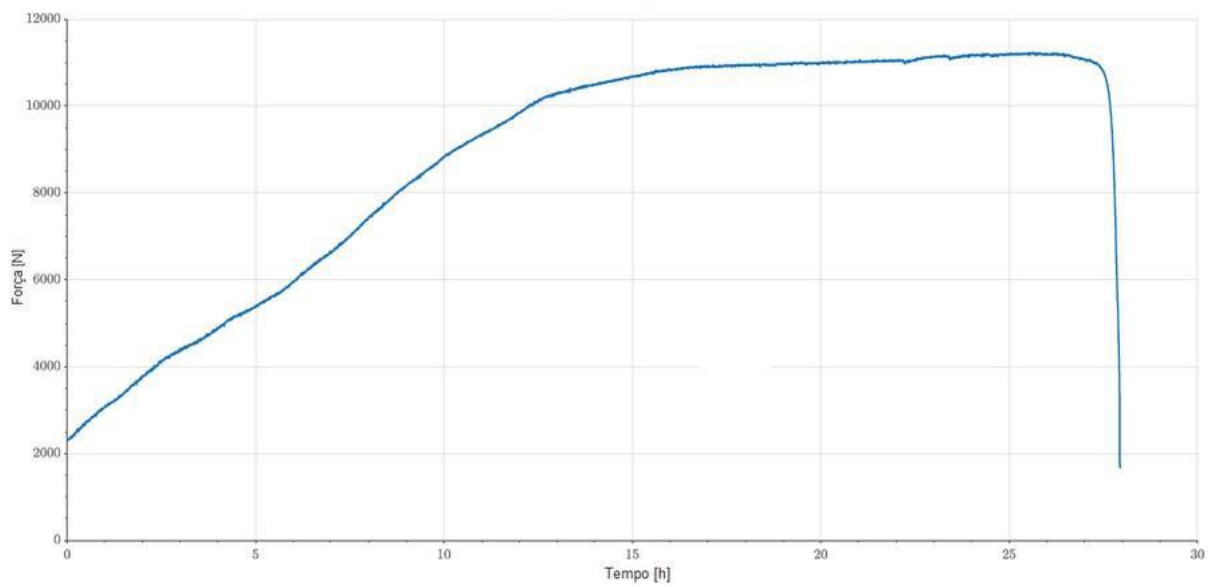
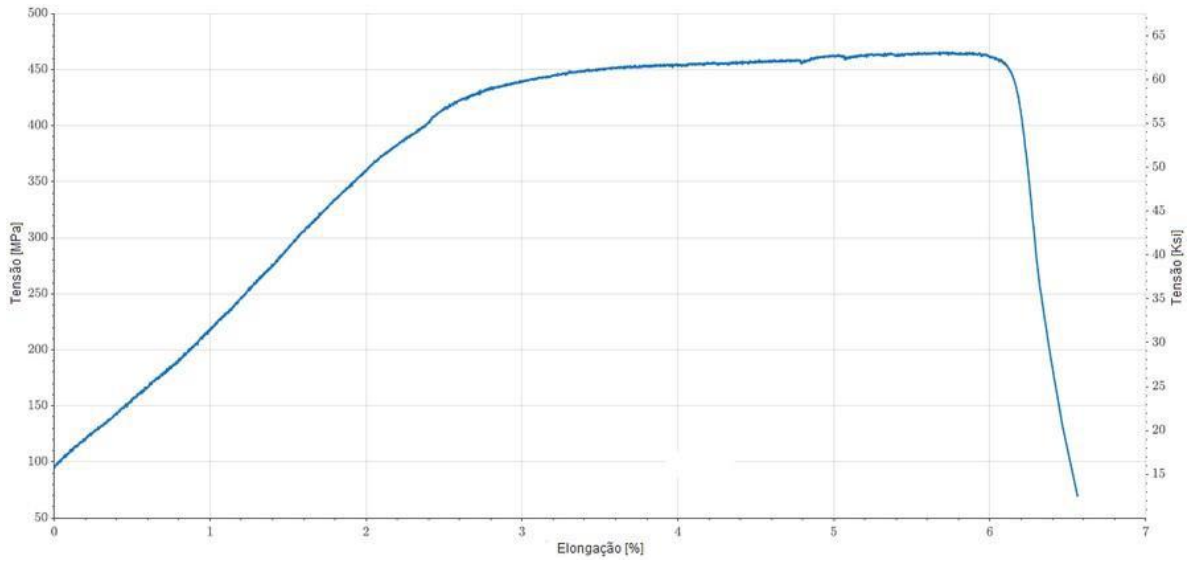
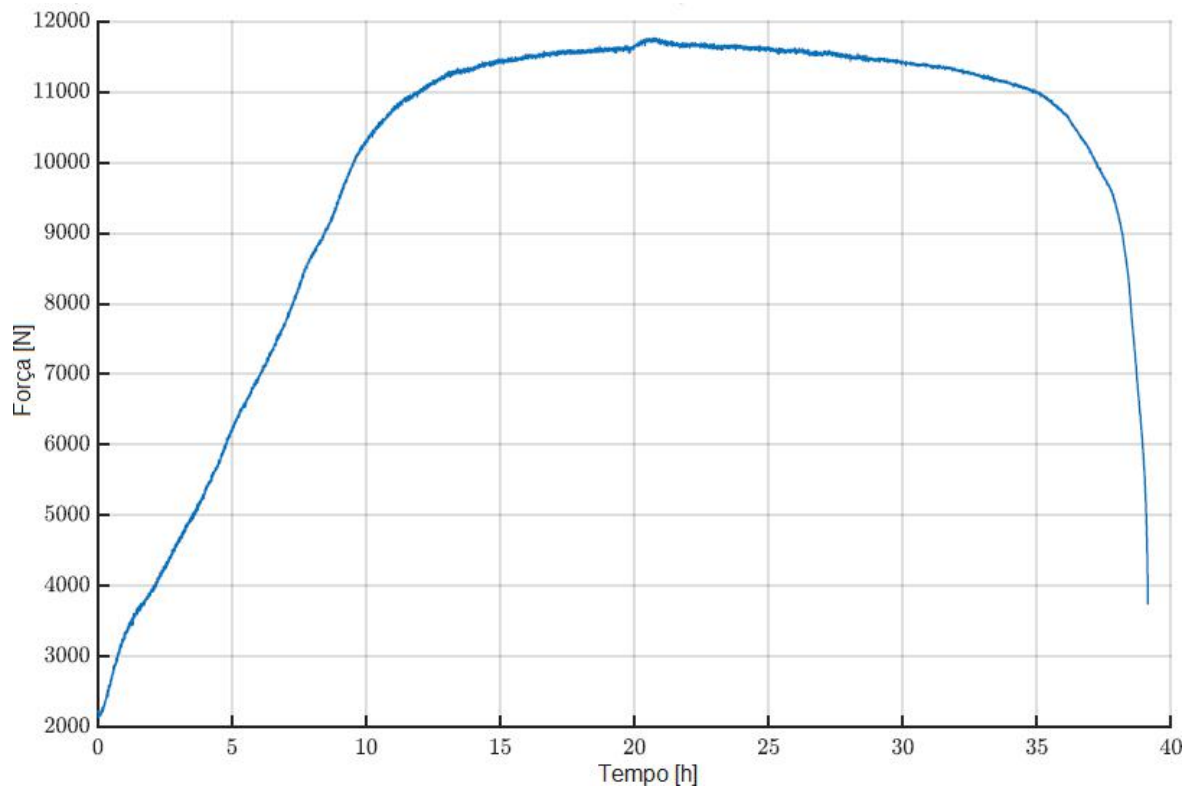


Figura 37 – Gráfico de força por tempo - 10% H<sub>2</sub>S - CP 03.



**Figura 38 – Gráfico de tensão por alongamento - 10% H<sub>2</sub>S - CP 03.**



**Figura 39 – Gráfico de força por tempo - 100% H<sub>2</sub>S - CP 10.**

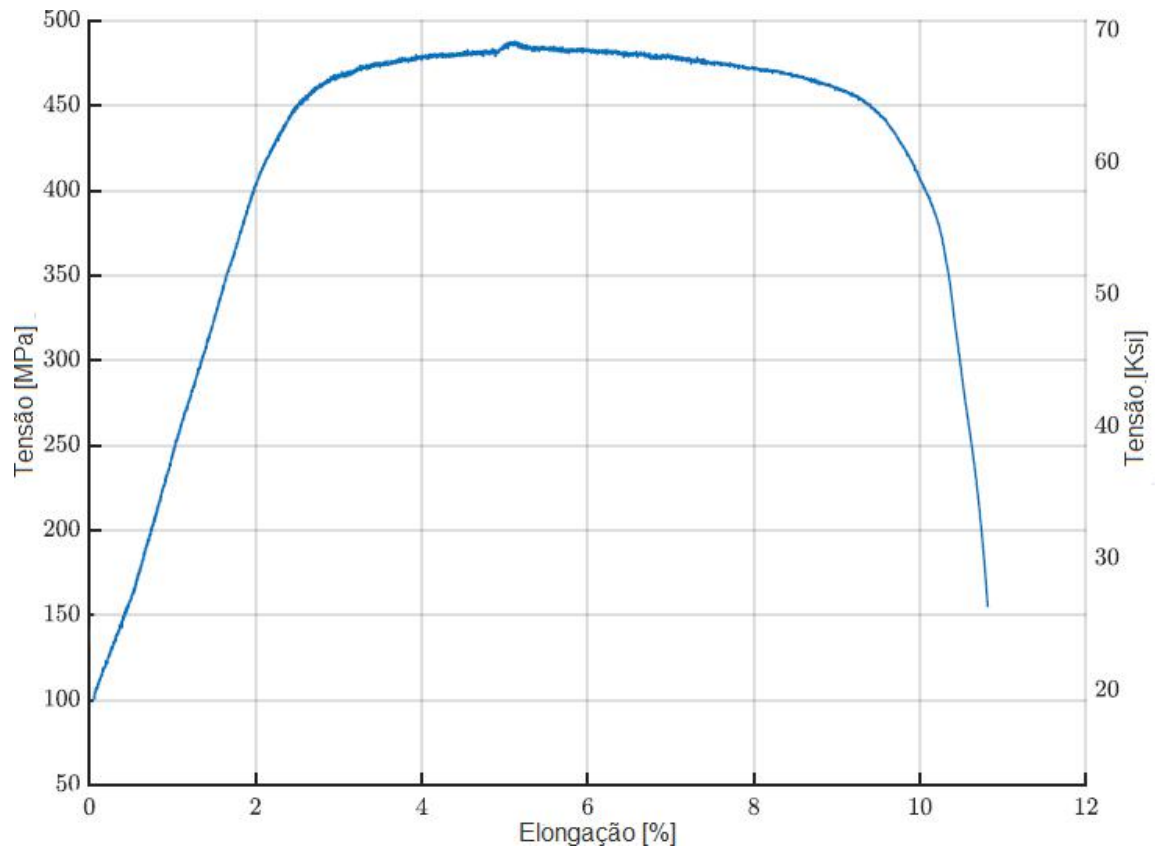


Figura 40 – Gráfico de tensão por alongamento - 100% H<sub>2</sub>S - CP 10.

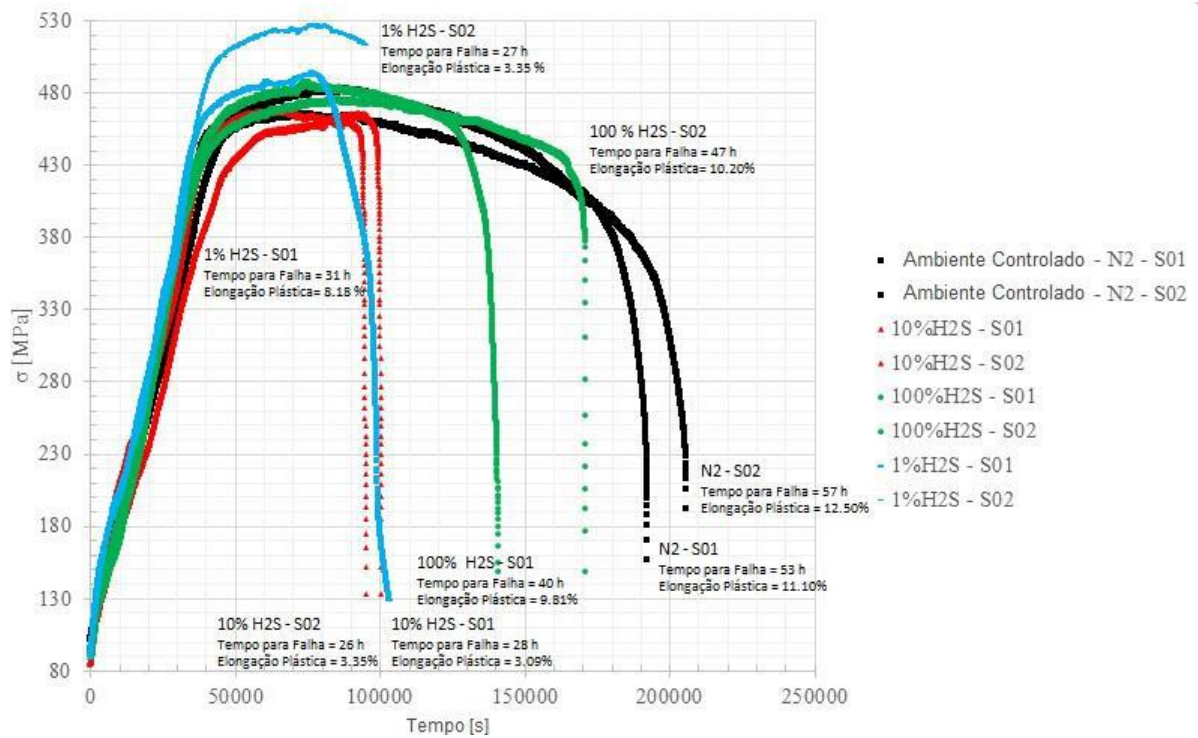


Figura 41 – Gráfico comparativo de força por tempo.

Seguindo os cálculos descritos na metodologia **ASTM G129 [42]** e, utilizando os valores obtidos pela aferição dos corpos de prova pós-ensaio e pelo software de acompanhamento, foi possível calcular os valores das razões de redução de área, alongamento plástico e tempo para falha. Tais valores estão apontados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Parâmetros comparativos especificados pela metodologia ASTM G129.**

Condição de Ensaio		Redução de Área (%)	Razão de Redução de Área	Elongação Plástica (%)	Razão de Alongamento Plástico	Tempo para Falha (h)	Razão de Tempo para Falha
Ao Ar	Média	77,50	-	11,80	-	55,00	-
	Desvio Padrão	0,79	-	0,99	-	2,83	-
1% H <sub>2</sub> S	Média	47,59	60,19	5,77	0,49	29,00	0,52
	Desvio Padrão	-	-	3,42	0,29	2,83	0,05
10% H <sub>2</sub> S	Média	30,54	38,63	3,22	0,28	27,00	0,49
	Desvio Padrão	-	-	0,18	0,03	1,41	0,03
100% H <sub>2</sub> S	Média	57,55	72,79	10,01	0,85	43,50	0,79
	Desvio Padrão	0,44	0,56	0,28	0,02	4,95	0,09

Devido a problemas operacionais, um dos ensaios em meio contendo 1% de H<sub>2</sub>S foi inviabilizado. Como os ensaios apresentavam grande complexibilidade técnica em sua preparação e operação, não houve tempo hábil para realizar outro ensaio, não sendo possível assim calcular os desvios padrões para esta condição. Desta forma, os resultados qualitativos referentes à condição de 1% de H<sub>2</sub>S não possuem representatividade, entretanto, de forma qualitativa os resultados obtidos apresentam ainda grande validade experimental.

#### 4.1.2 Ensaio de Permeação e Análise do Filme

Os testes iniciais foram realizados com permeações em diferentes etapas de cada regime de deformação. Não havendo diferenças significativas nos parâmetros medidos, os ensaios subsequentes foram realizados todos no início do regime elástico e aproximadamente na metade do regime plástico, de forma a facilitar o procedimento experimental. Os gráficos gerados pelo potenciostato da GAMRY estão apresentados a seguir.

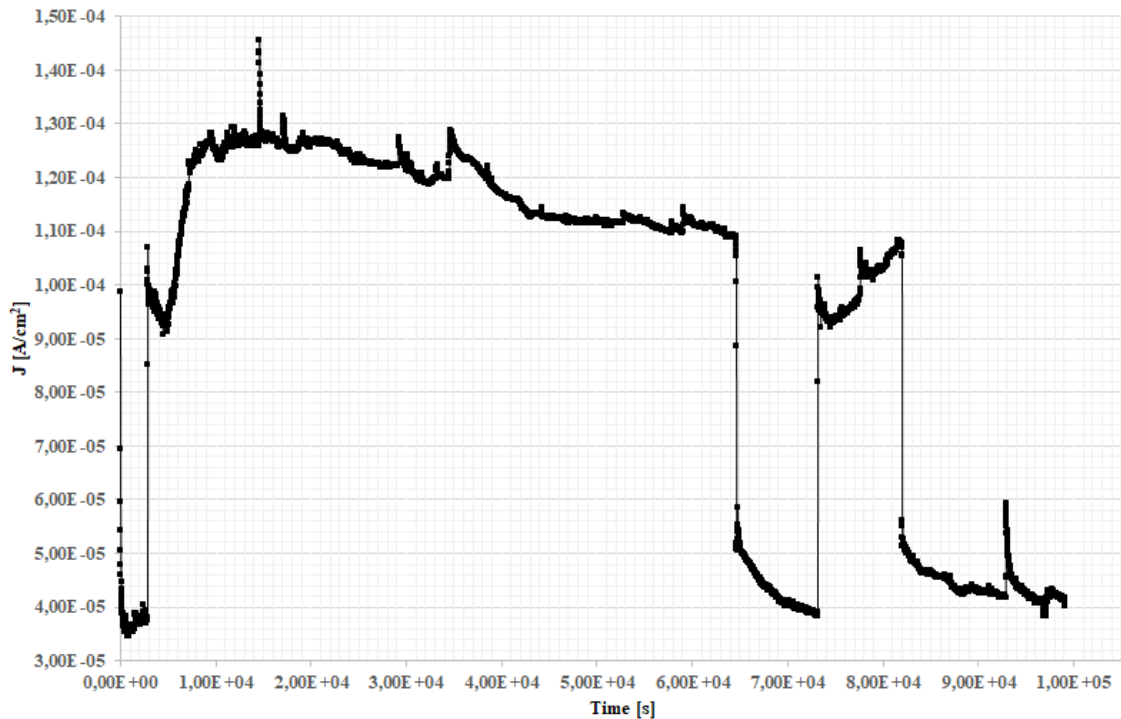


Figura 42 – Gráfico de densidade de corrente por tempo - 1% H<sub>2</sub>S.

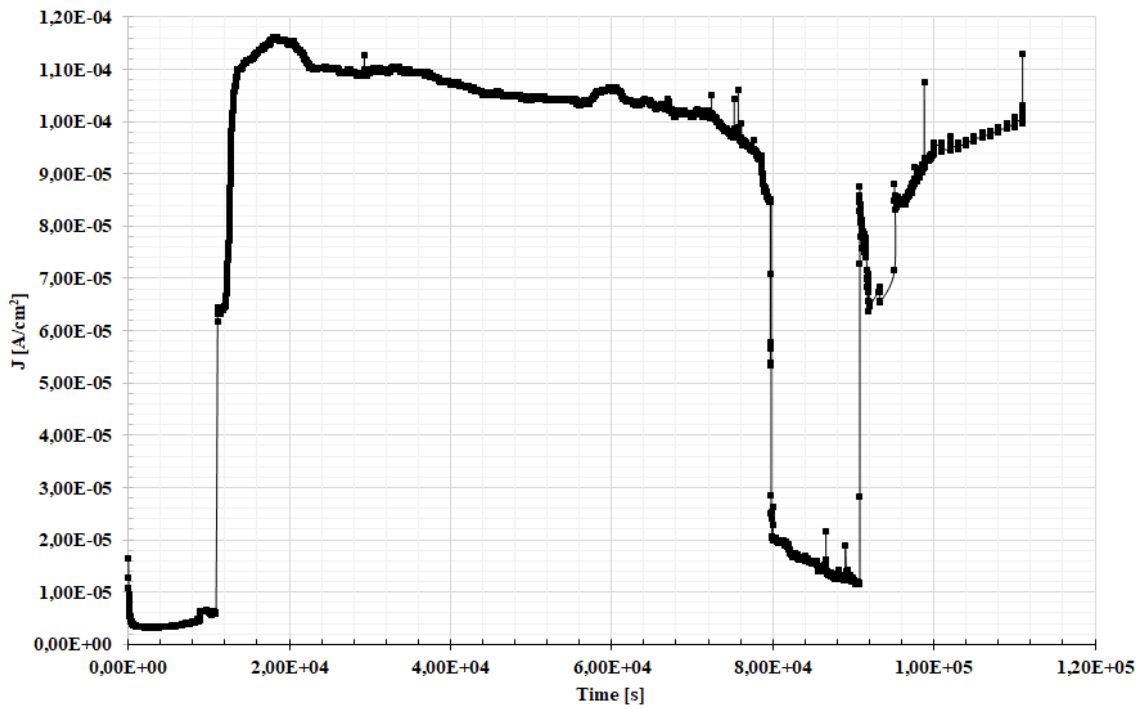


Figura 43 – Gráfico de densidade de corrente por tempo -10% H<sub>2</sub>S.

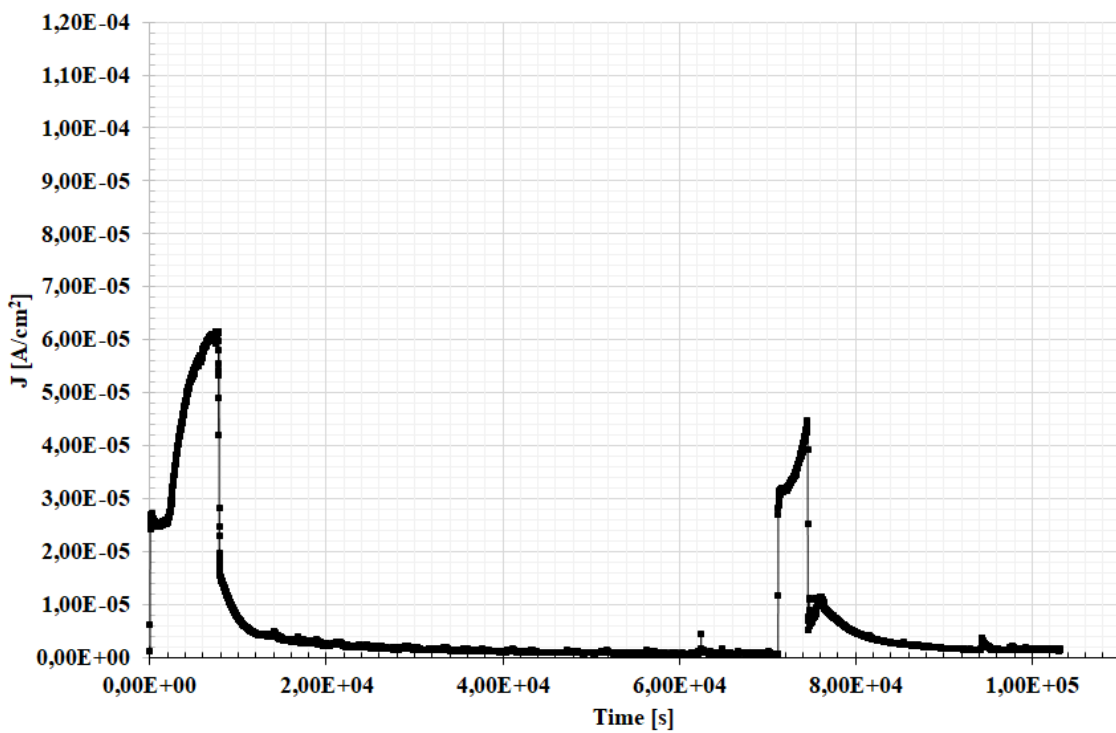


Figura 44 – Gráfico de densidade de corrente por tempo - 100% H<sub>2</sub>S.

Foram realizadas aferições imediatamente após o início e antes do término de cada permeação, de forma a assegurar a invariabilidade das condições experimentais durante todo o teste. A Tabela 10 demonstra o controle e monitoramento do pH e da concentração de H<sub>2</sub>S da solução salina utilizada como eletrólito durante os ensaios.

**Tabela 10 – Controle do pH e da concentração de H<sub>2</sub>S na solução de NaCl saturada com gases.**

Condição		Concentração de H <sub>2</sub> S Inicial (ppm)	Concentração de H <sub>2</sub> S Final (ppm)	pH Inicial	pH Final
1% H <sub>2</sub> S	Média	40,50	53,67	3,91	4,59
	Desvio Padrão	1,54	6,63	0,15	0,01
10% H <sub>2</sub> S	Média	274,31	246,68	3,97	3,91
	Desvio Padrão	17,22	4,20	0,04	0,10
100% H <sub>2</sub> S	Média	2845,40	2795,36	4,14	4,09
	Desvio Padrão	55,23	66,91	0,17	0,11

Os dados obtidos nos ensaios de permeação, em diferentes regimes de deformação e condições experimentais, estão apresentados nas Tabelas 12 e 13.

**Tabela 12 – Resultados do ensaio de permeação em diferentes regimes de deformação e condições experimentais.**

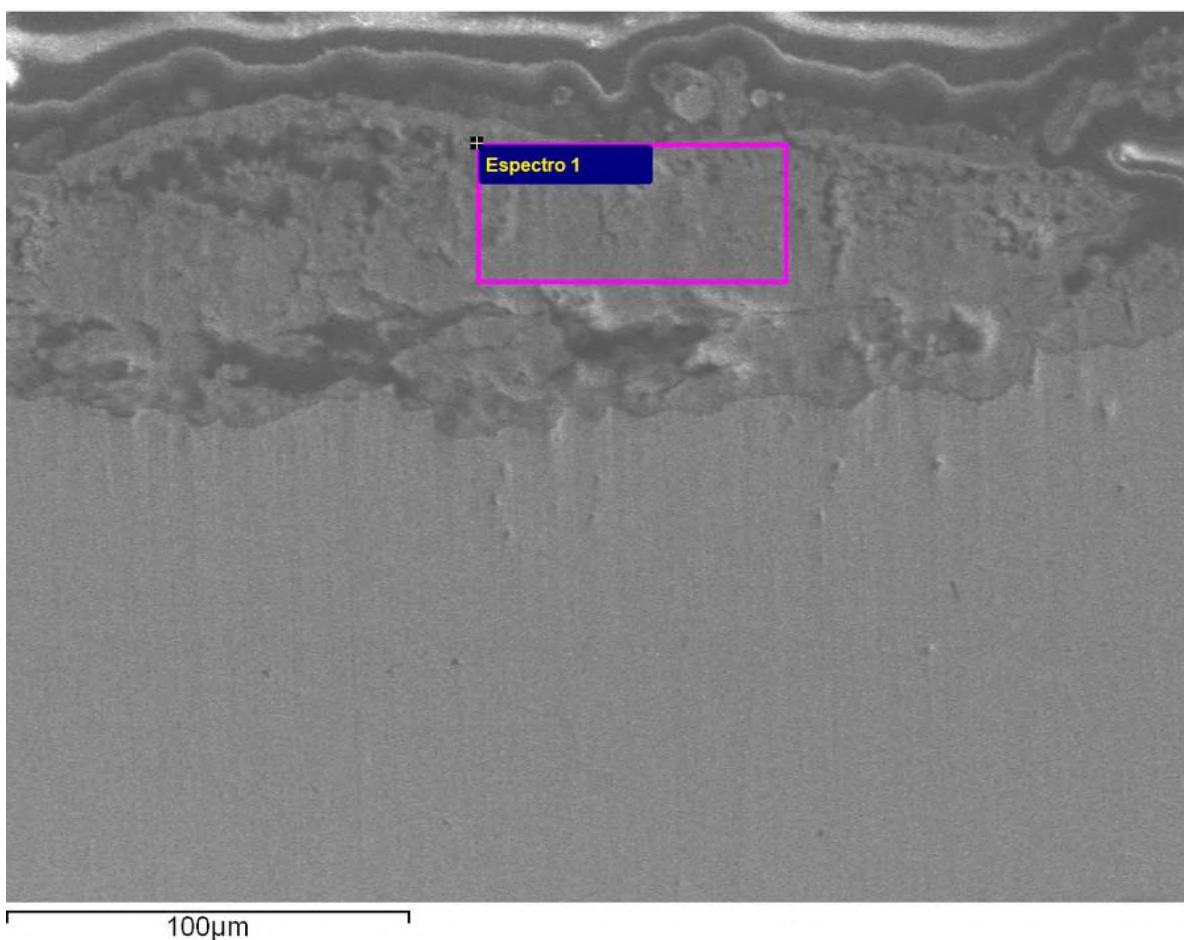
Condição Experimental	Regime de Deformação	D (cm <sup>2</sup> /s)	φ (mol H/cm.s)	S (mol H/cm <sup>3</sup> )
1% H <sub>2</sub> S	Elástico	6,13x10 <sup>-6</sup>	3,53x10 <sup>-5</sup>	5,75
	Plástico	2,45x10 <sup>-6</sup>	1,87x10 <sup>-5</sup>	7,66
10% H <sub>2</sub> S	Elástico	2,92x10 <sup>-6</sup> ± 2,15 x10 <sup>-7</sup>	3,72x10 <sup>-5</sup> ± 4,29 x10 <sup>-6</sup>	12,85 ± 2,42
	Plástico	1,63x10 <sup>-6</sup> ± 7,44 x10 <sup>-8</sup>	3,08x10 <sup>-5</sup> ± 2,18 x10 <sup>-8</sup>	18,87 ± 0,31
100% H <sub>2</sub> S	Elástico	1,19x10 <sup>-5</sup> ± 8,58 x10 <sup>-6</sup>	3,29x10 <sup>-5</sup> ± 1,88 x10 <sup>-5</sup>	2,99 ± 0,62
	Plástico	2,08x10 <sup>-6</sup> ± 8,56 x10 <sup>-7</sup>	2,61x10 <sup>-5</sup> ± 2,07 x10 <sup>-5</sup>	6,47 ± 1,77



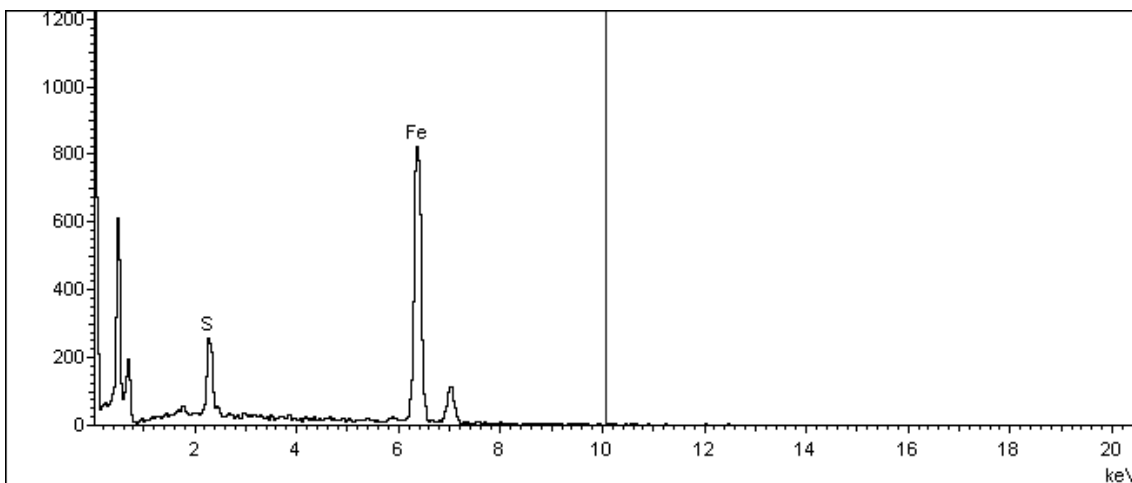
**Tabela 13 – Concentração de hidrogênio para cada condição experimental.**

Condição Experimental	Concentração de Hidrogênio - C (mol H/cm <sup>3</sup> )		
	Regime Elástico	Regime Plástico	Acumulado
1% H <sub>2</sub> S	3,914 ± 2,59	7,658	11,572
10% H <sub>2</sub> S	12,02 ± 3,60	15,01 ± 5,47	27,02 ± 1,87
100% H <sub>2</sub> S	2,95 ± 0,55	7,71 ± 0,02	10,66 ± 0,57

Os corpos de prova submetidos à parada antes de seu rompimento foram levados ao MEV para a análise qualitativa do filme formado. De maneira semelhante, foi feita uma análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X(EDS) com o intuito de avaliar a composição química do filme formado na superfície interna dos corpos de prova. Os parâmetros adquiridos em tais procedimentos estão enunciados nas figuras e tabelas que se seguem.

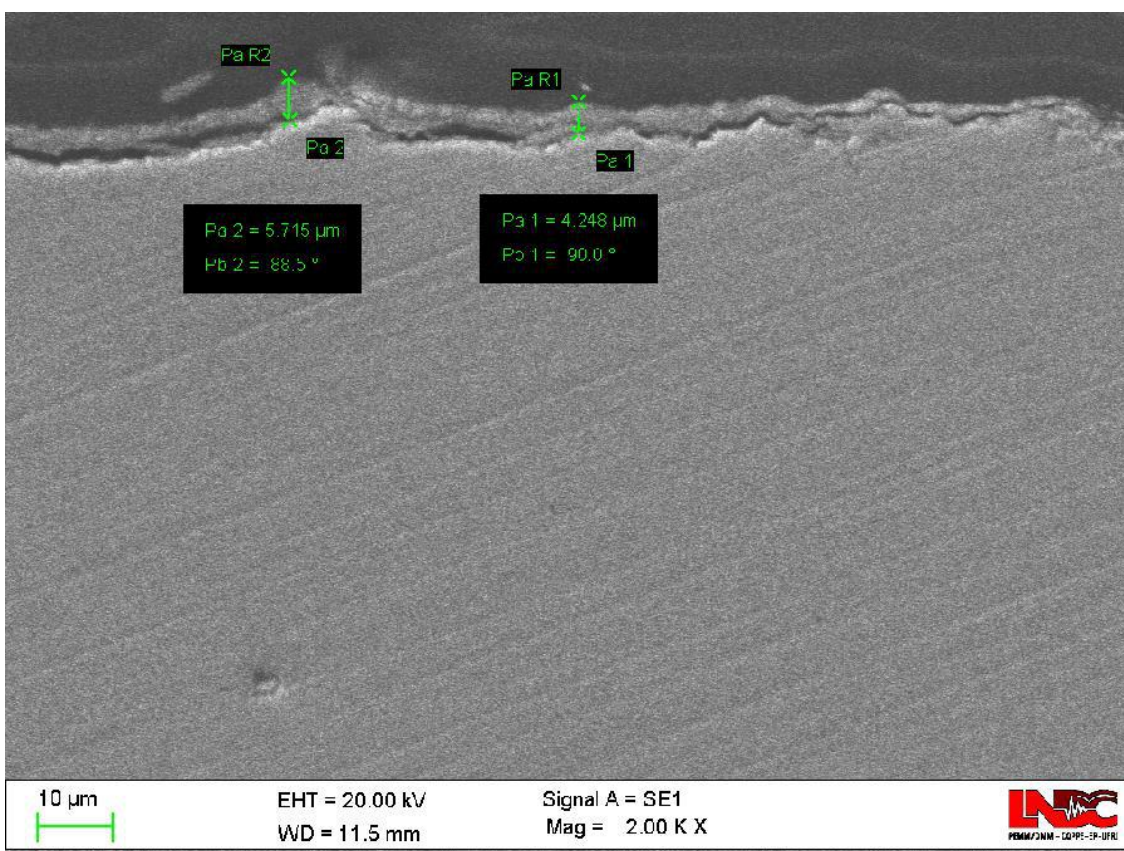


**Figura 45 – Análise por EDS da composição do filme formado.**



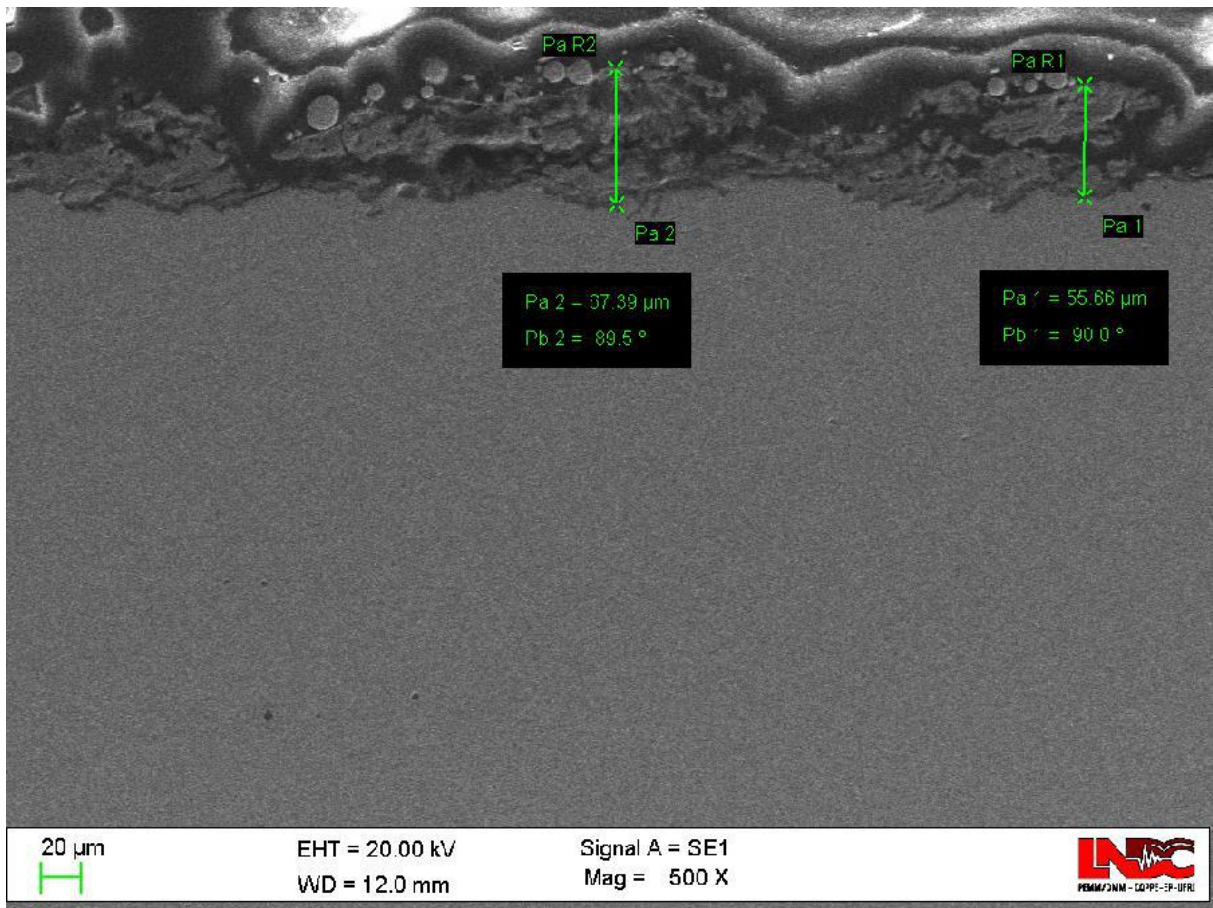
**Figura 46 – Análise, por EDS, da composição química do filme formado.**

Embora as características do filme formado em cada condição experimental tenham sido distintas, a espectroscopia revelou composições químicas semelhantes. Todos os filmes apresentaram picos de enxofre e ferro, levando à conclusão de que o filme formado é, como previsto, o Sulfeto de Ferro.



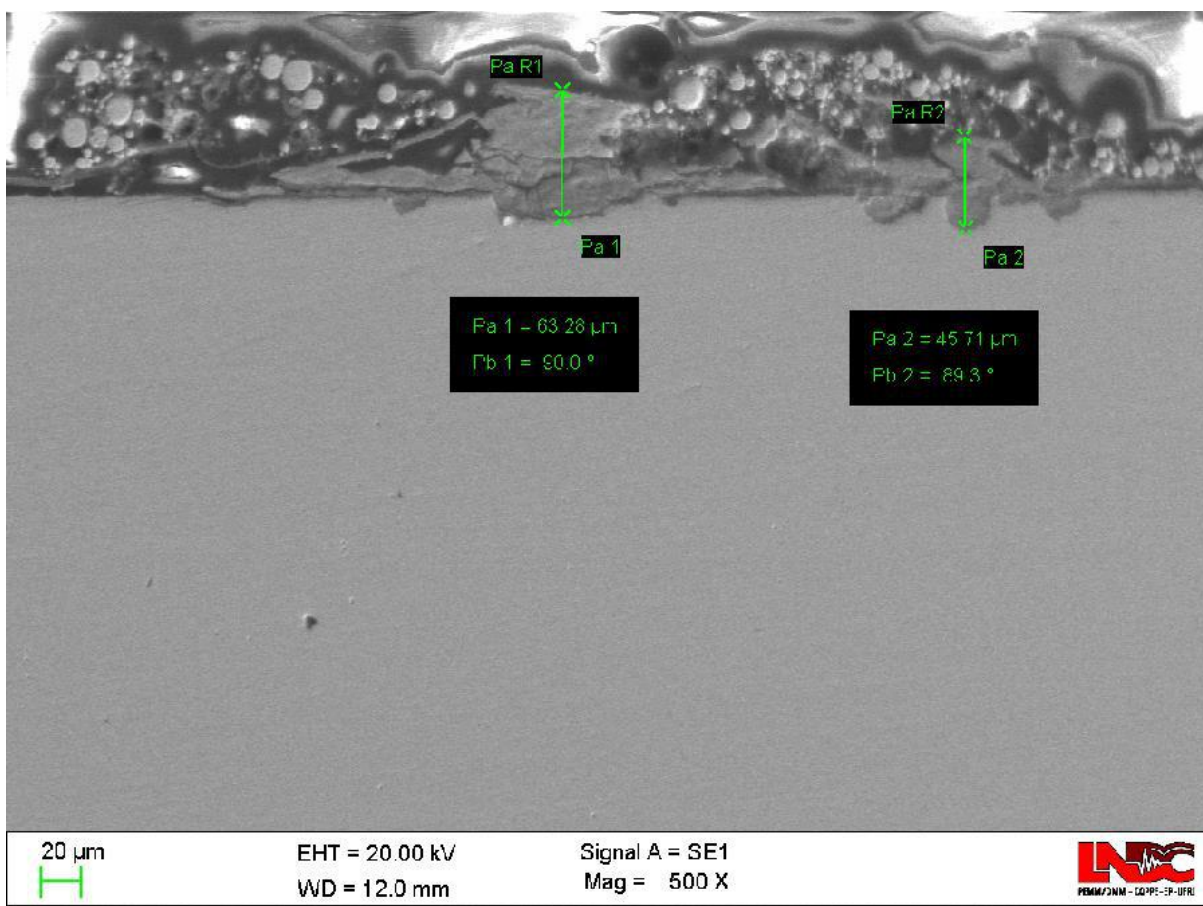
**Figura 47 – Análise, por MEV, do filme formado - 1% H<sub>2</sub>S - CP 14 - Aumento de 2000X.**

Na Figura 47 é observado um filme muito fino, aparentando aderência homogênea em toda a superfície.



**Figura 48 – Análise por MEV do filme formado - 10% H<sub>2</sub>S - CP 07 - Aumento de 500X.**

Apesar de apresentar uma espessura consideravelmente grande, o filme de sulfeto observado na Figura 48 apresenta elevado nível de porosidade aparente, sendo possível observar grandes fraturas em todo o seu comprimento, servindo de caminhos para passagem do eletrólito.



**Figura 49 – Análise por MEV do filme formado - 100% H<sub>2</sub>S - CP 11 - Aumento de 500X.**

O filme analisado na Figura 49 apresenta grande espessura, aparentando boa aderência e densidade.

A tabela 14 apresenta a comparalça das espessuras dos filmes formados em cada condição de ensaio em meio deletério.

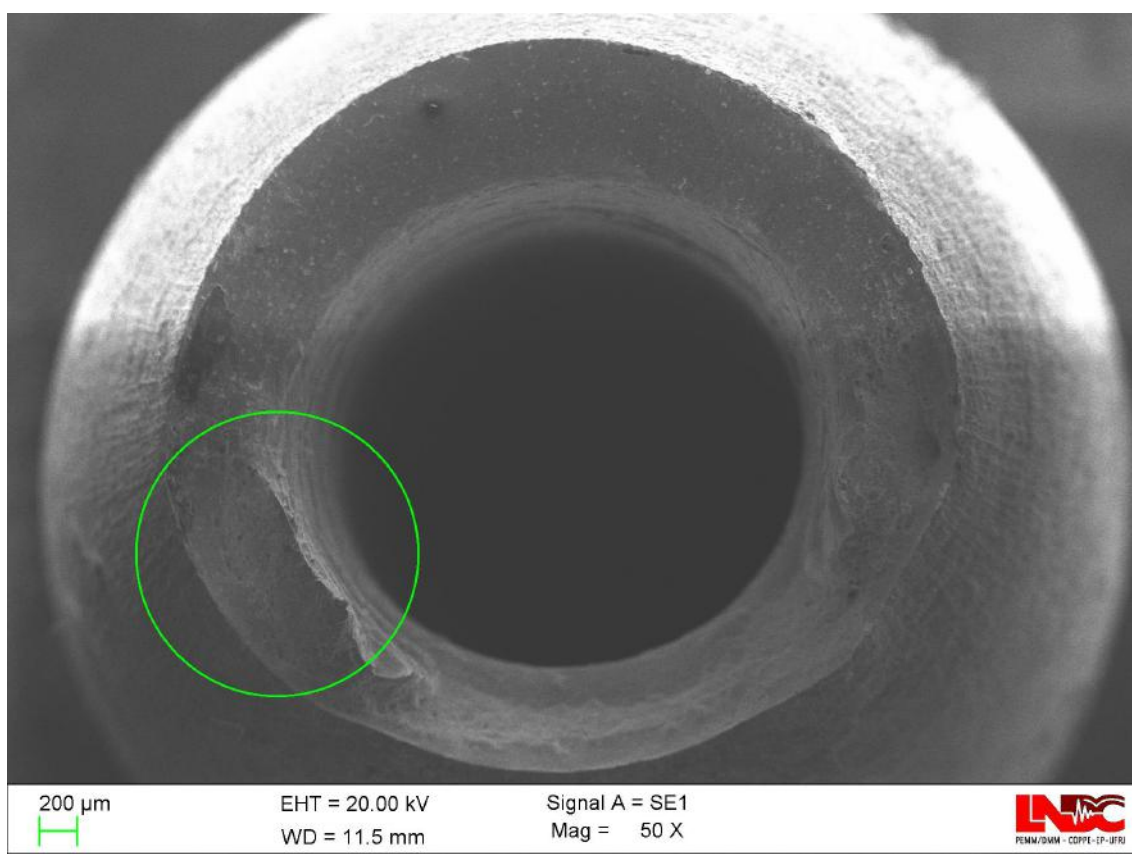
**Tabela 14 – Tabela comparativa de espessuras do filme formado em μm.**

Espessura do Filme	Ao Ar	1% H <sub>2</sub> S	10% H <sub>2</sub> S	100% H <sub>2</sub> S
Média	0	4,98	61,53	54,50
Desvio Padrão	0	1,04	8,29	12,42

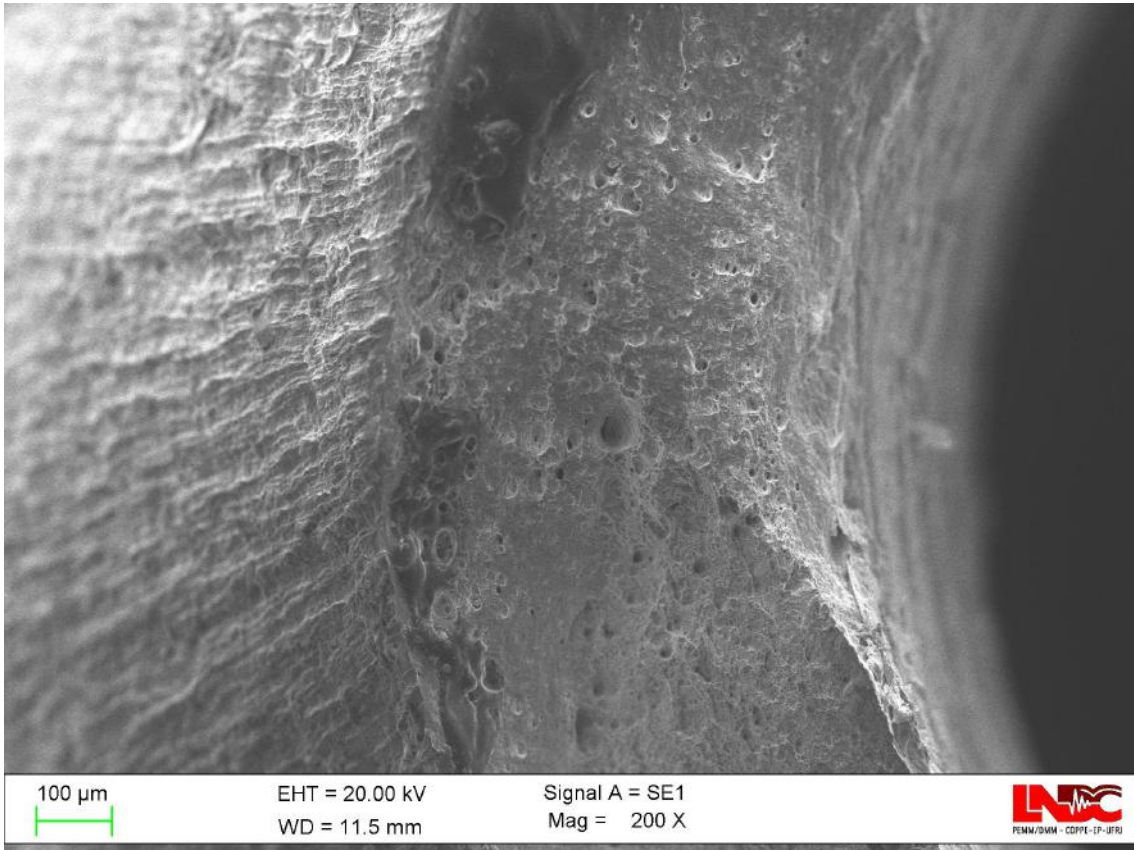
### 4.1.3 Fractografia

Os corpos de prova que sofreram total ruptura no ensaio de tração foram submetidos à análise fractográfica em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), para compreensão do mecanismo de fratura atuante. As imagens obtidas estão apresentadas em sequência crescente de teor de H<sub>2</sub>S em solução.

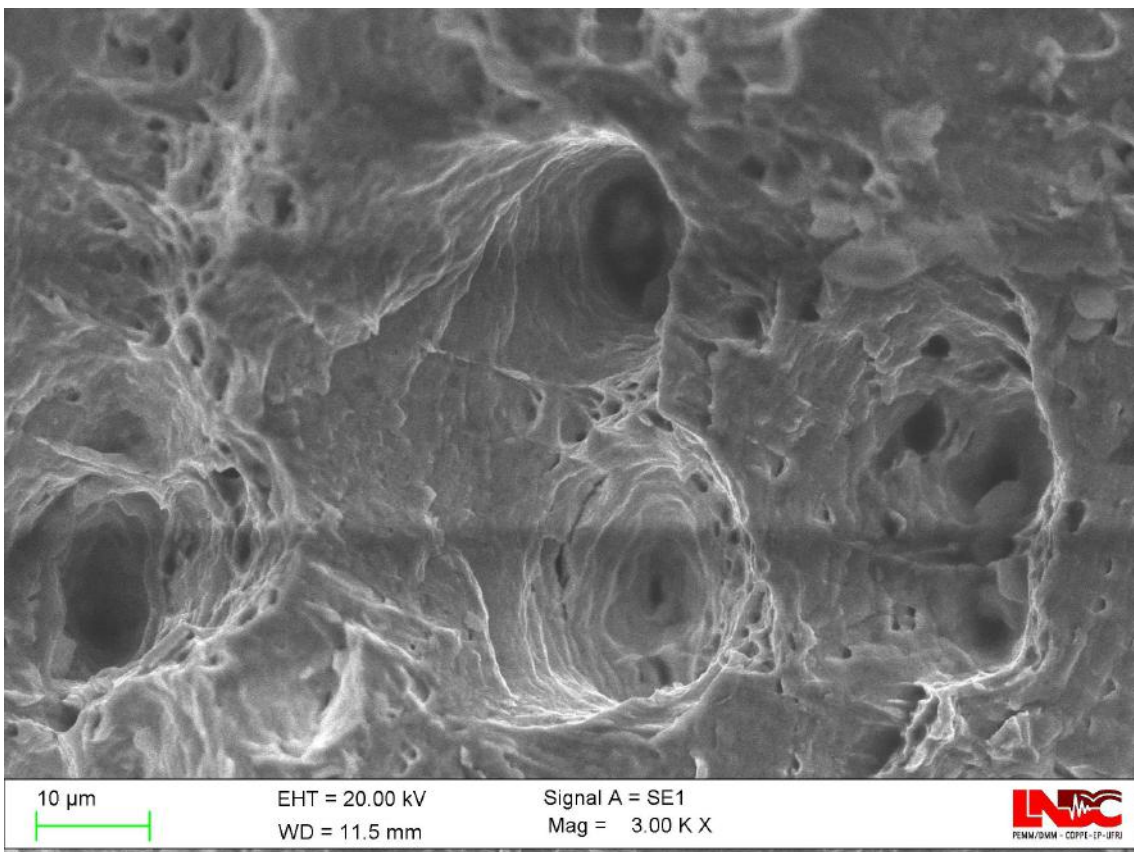
As Figuras 50 a 52 são referentes a um dos corpos de prova ensaiados ao ar. Observa-se, na primeira, uma grande estricção lateral da região fraturada, extensa deformação plástica em toda a sua extensão, característica de modo de fratura com alta absorção energética. A Figura 52 expõe claramente a predominância de microcavidade esféricas (*dimples*) na superfície de fratura, podendo ser observados planos de cisalhamento dentro dos mesmos, legitimando o mecanismo como dúctil.



**Figura 50 – Fractografia do CP 01 - Ao Ar - Aumento de 50X.**



**Figura 51 – Fractografia do CP 01 - Ao Ar - Aumento de 200X.**



**Figura 52 – Fractografia do CP 01 - Ao Ar - Aumento de 3000X.**

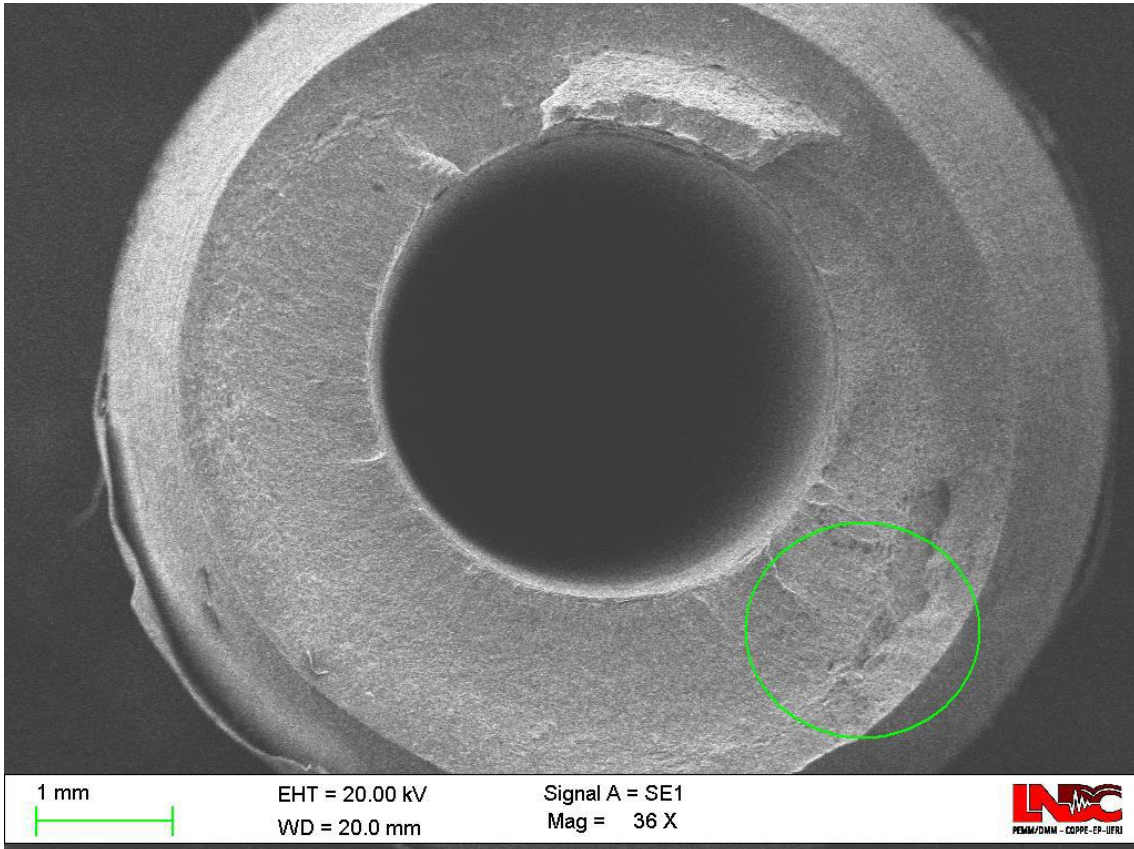


Figura 53 – Fractografia do CP 13 - 1% H<sub>2</sub>S - Aumento de 36X.

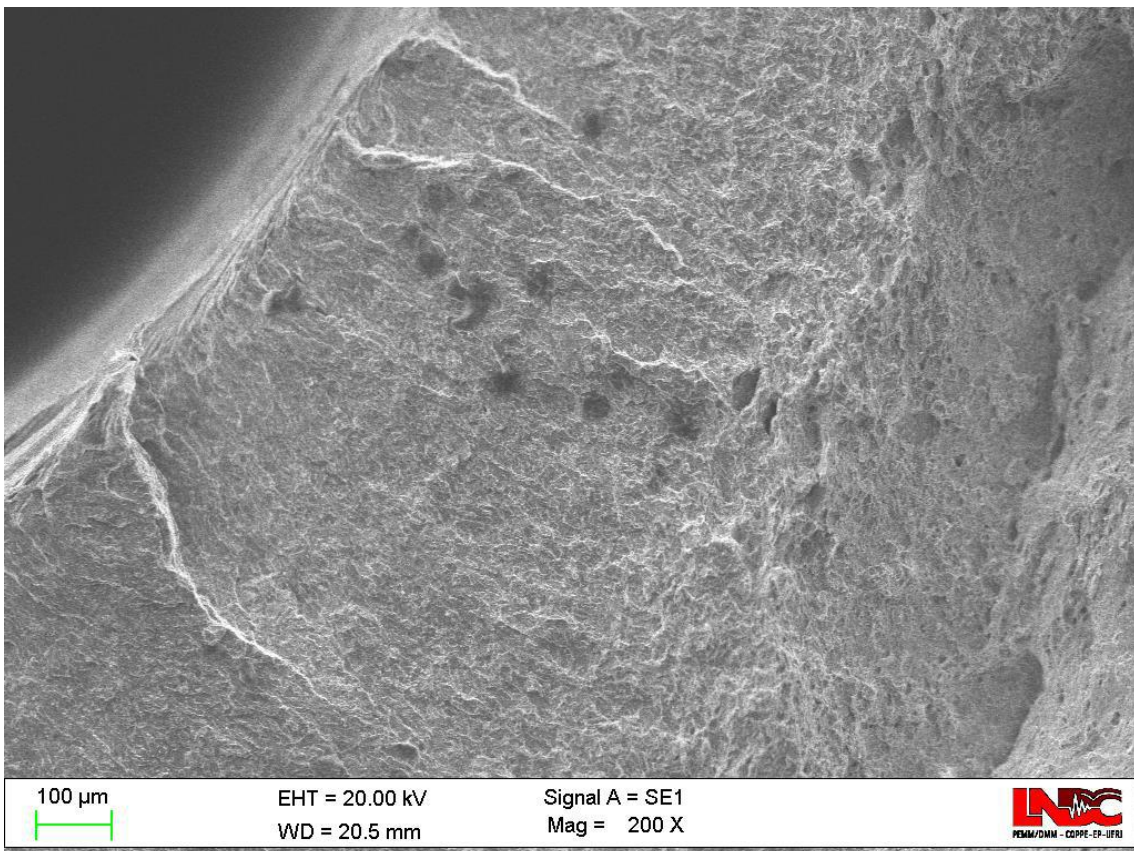
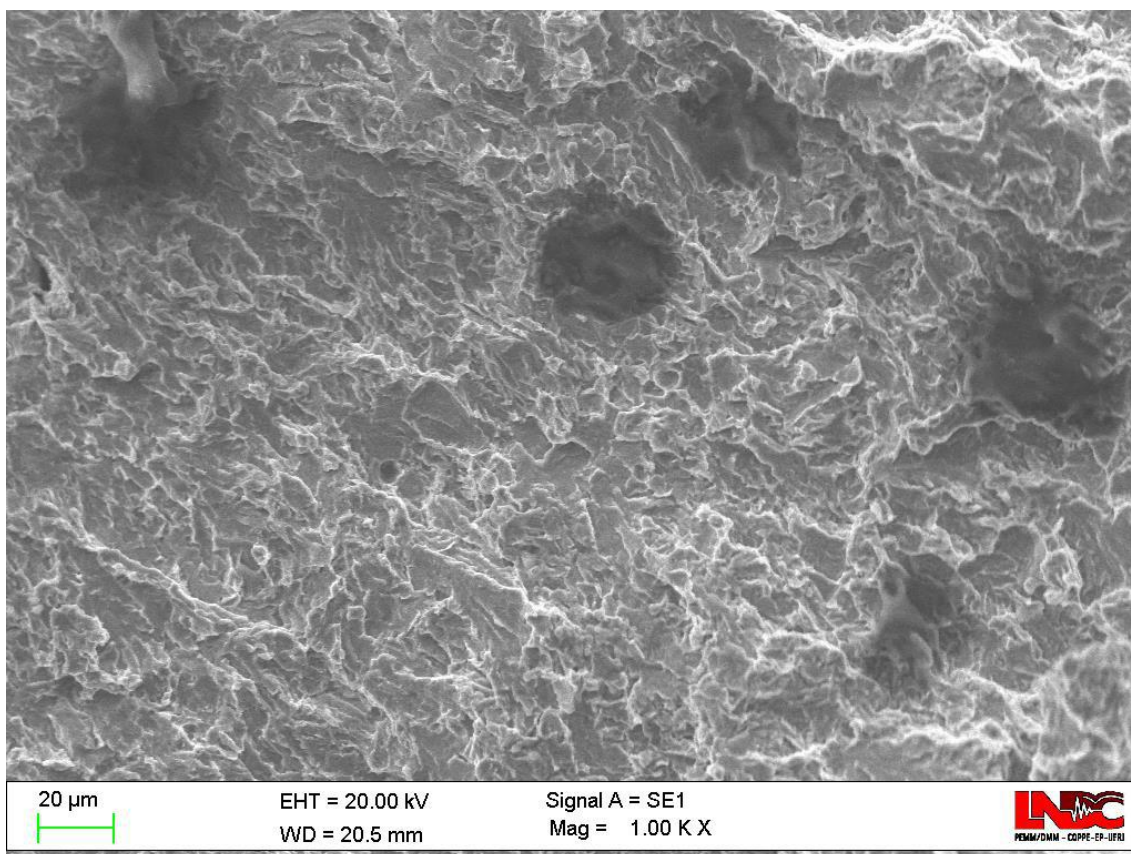


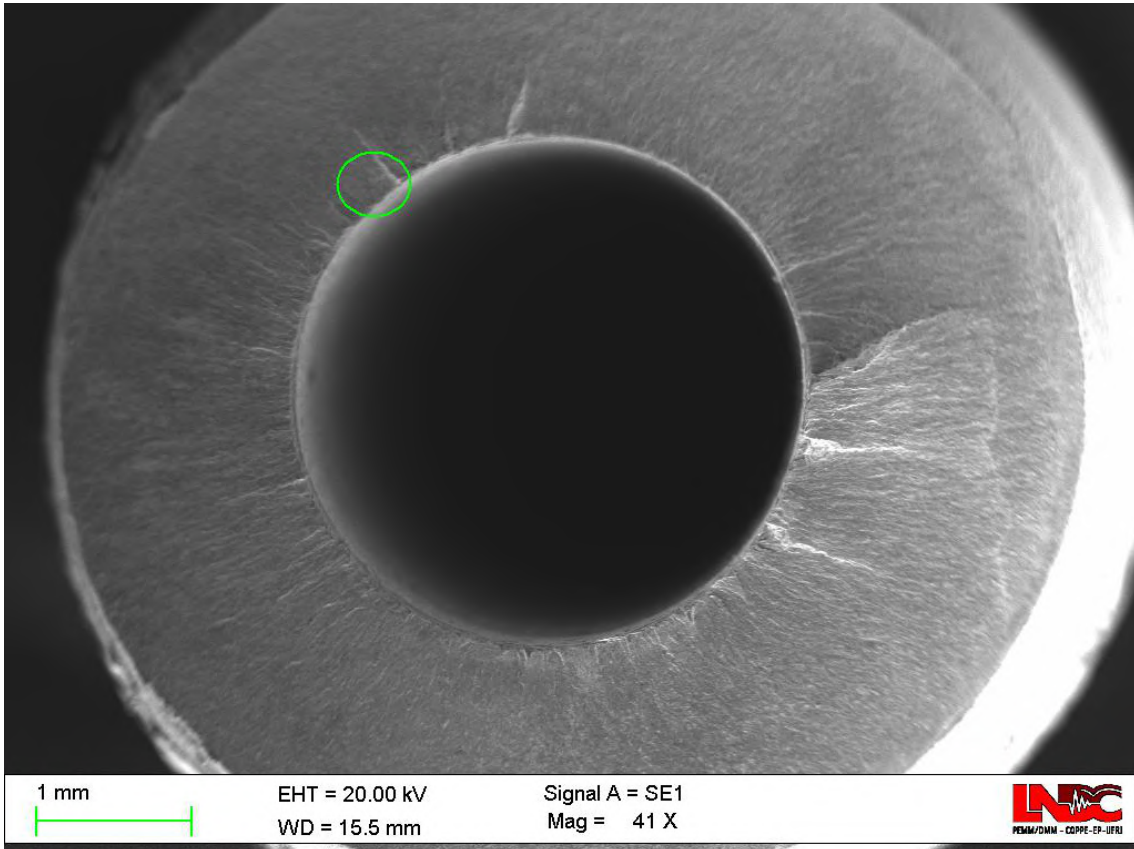
Figura 54 – Fractografia do CP 13 - 1% H<sub>2</sub>S - Aumento de 200X.



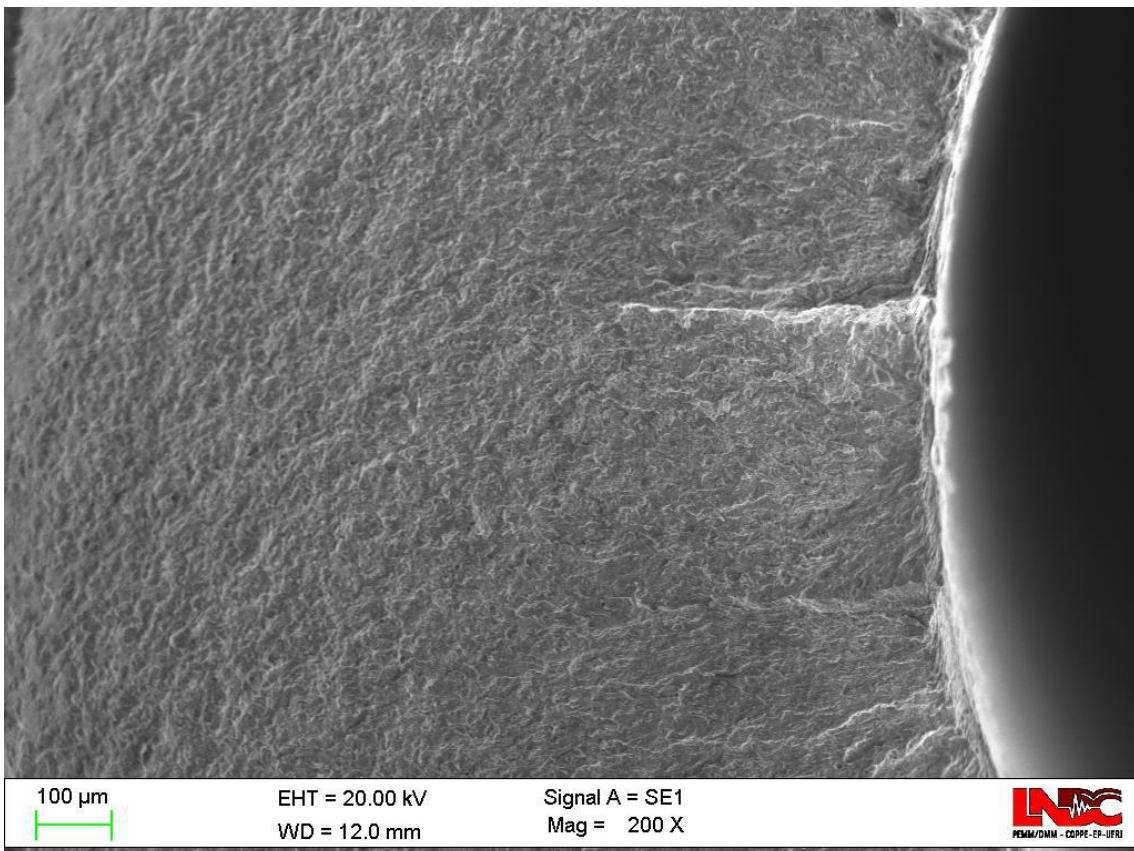
**Figura 55 – Fractografia do CP 13 - 1% H<sub>2</sub>S - Aumento de 1000X.**

As Figuras 53 a 55 são referentes a um dos corpos de prova ensaiados com permeação de solução salina saturada com mistura de gases contendo 1% de H<sub>2</sub>S. A primeira imagem mostra estricção lateral considerável e aspecto granular da superfície de fratura. Planos de propagação distintos são evidenciados pela presença de “degraus”, mostrando múltipla nucleação de trincas a partir da superfície interna. No canto direito da Figura 54 é possível perceber um aspecto poroso da superfície de fratura. De fato, em algumas regiões na parte mais externa do corpo de prova foi possível observar o coalescimento de microcavidades esféricas. Por outro lado, na Figura 55 é possível identificar facilmente diversos planos de clivagem. Embora o hidrogênio solubilizado modifique o aspecto clássico dos micromecanismos de fratura, a análise fractográfica revelou um modo de fratura instável, governado por tensão, com propagação da falha por quasi-clivagem.

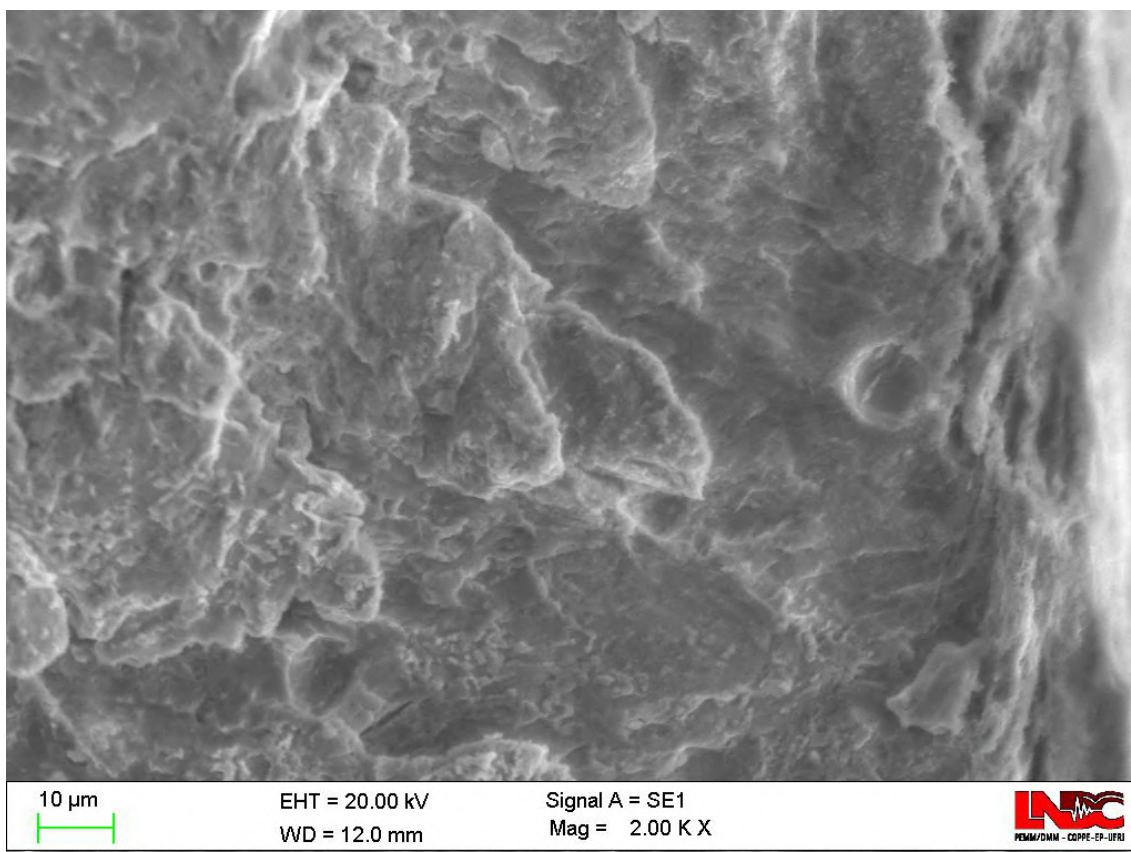




**Figura 56 – Fractografia do CP 03 - 10% H<sub>2</sub>S - Aumento de 41X.**

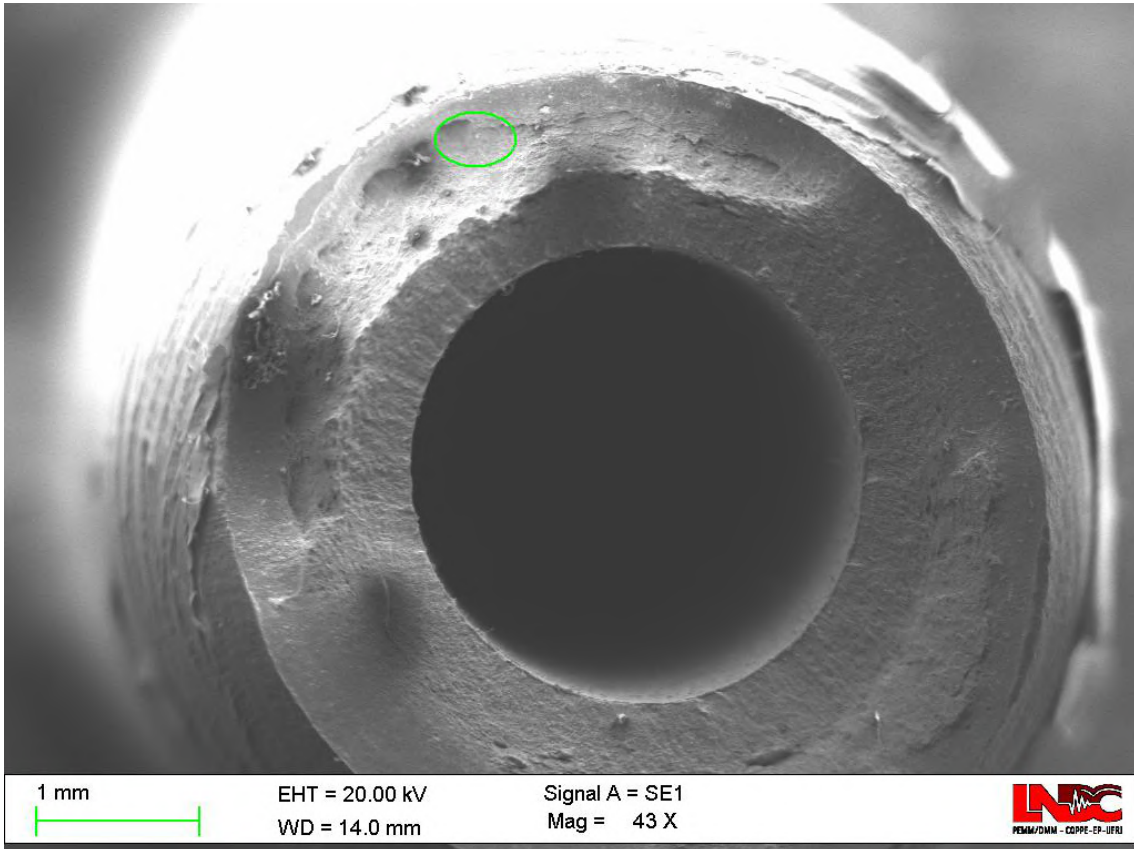


**Figura 57 – Fractografia do CP 03 - 10% H<sub>2</sub>S - Aumento de 200X.**

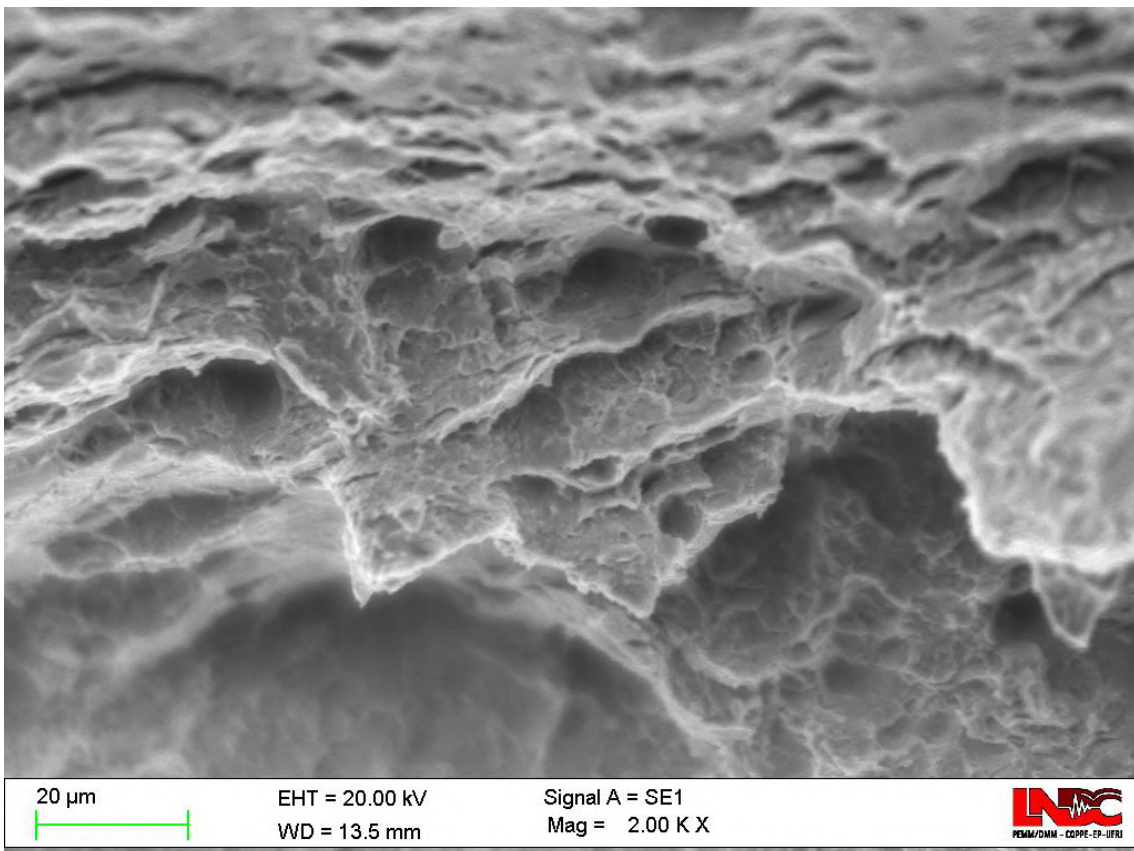


**Figura 58 – Fractografia do CP 03 - 10% H<sub>2</sub>S - Aumento de 2000X.**

As Figuras 56 a 58 são referentes a um dos corpos de prova ensaiados com permeação de solução salina saturada com mistura de gases contendo 10% de H<sub>2</sub>S. Em todas as imagens fica evidente o mecanismo frágil de fratura. Igualmente ao caso anterior, também é possível observar planos de propagação distintos pela presença de “degraus”, mostrando múltipla nucleação de trincas a partir da superfície interna. Houve pouquíssima estrição lateral, a superfície apresentou aspecto granular, com propagação por quasi-clivagem e modo de fratura frágil.



**Figura 59 – Fractografia do CP 10 - 100% H<sub>2</sub>S - Aumento de 43X.**



**Figura 60 – Fractografia do CP 10 - 100% H<sub>2</sub>S - Aumento de 2000X.**

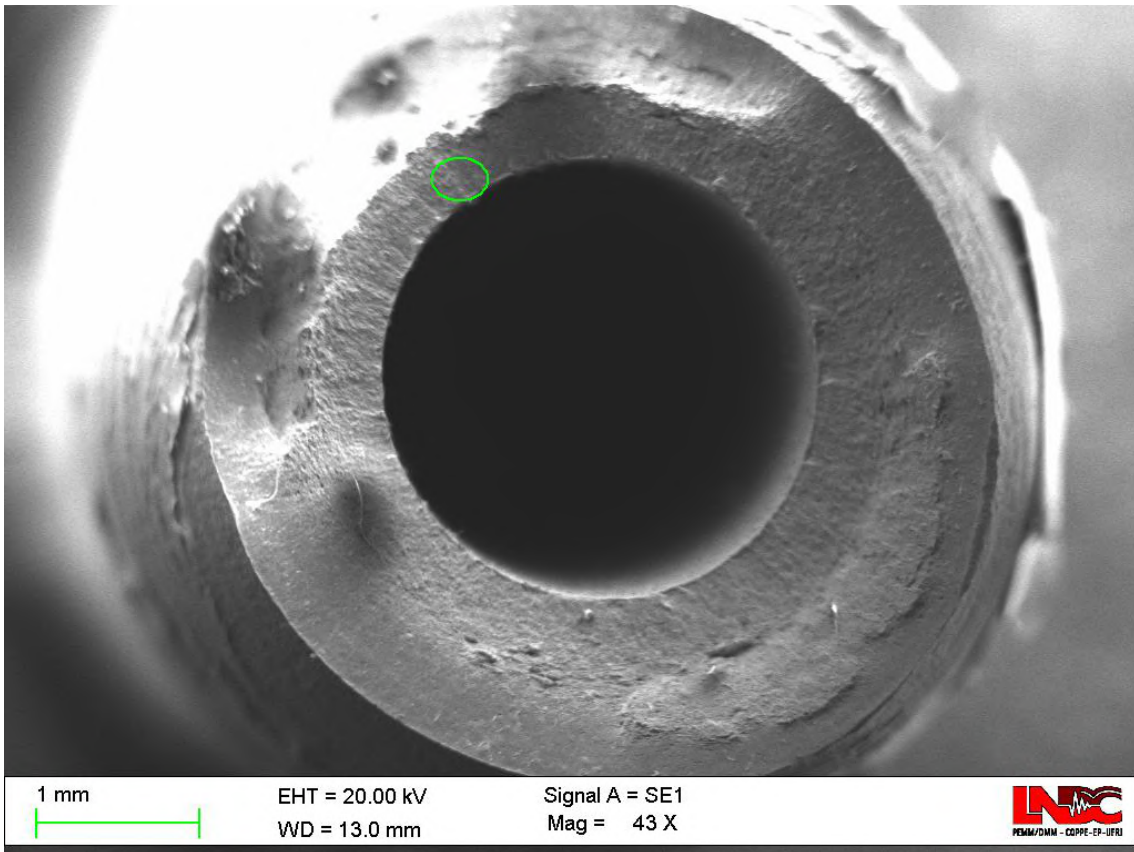


Figura 61 – Fractografia do CP 10 - 100% H<sub>2</sub>S - Aumento de 43X.

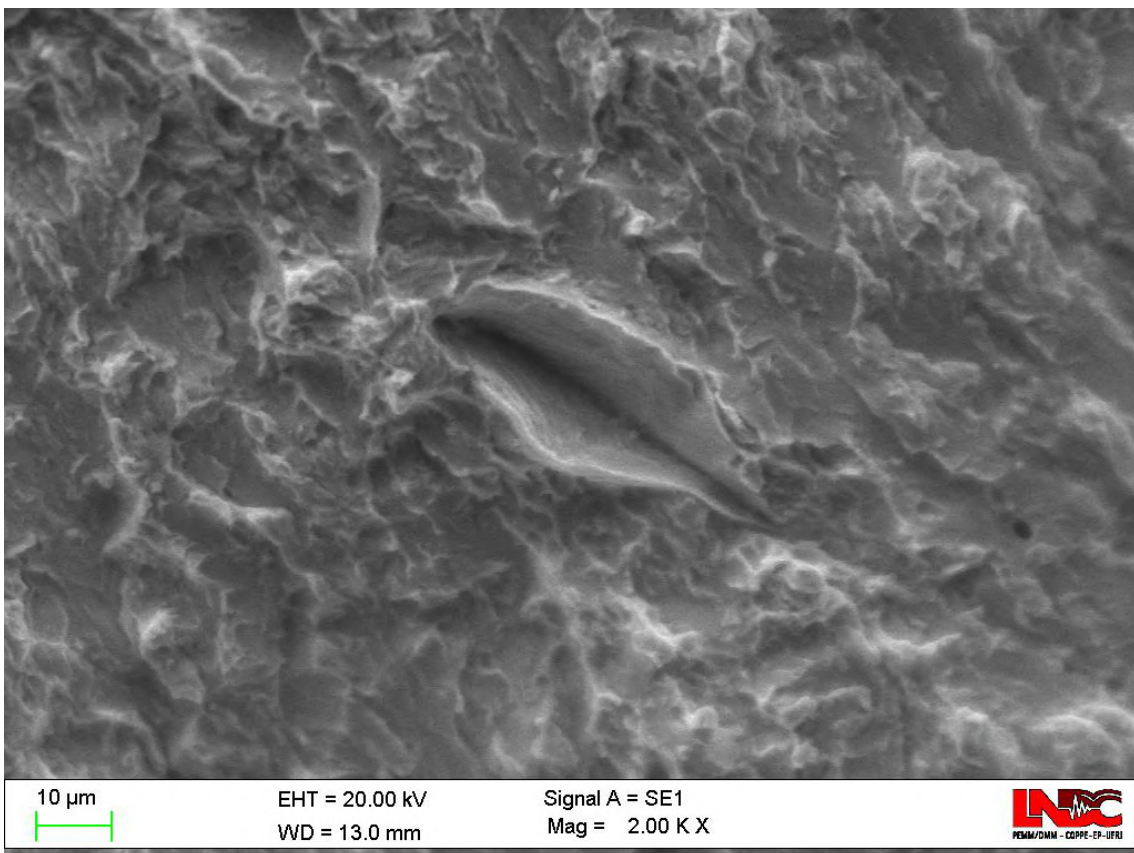


Figura 62 – Fractografia do CP 10 - 100% H<sub>2</sub>S - Aumento de 2000X.

As Figuras 59 a 62 são referentes a um dos corpos de prova ensaiados com permeação de solução salina saturada com  $H_2S$  puro. Observa-se estrição lateral bastante considerável, porém não tanto quanto foi observada no CP ensaiado ao ar. Podem ser observados alguns pequenos degraus iniciando-se na parte interna do corpo de prova, bem como um aspecto mais granular da superfície na parte mais interna. Entretanto, ao afastar-se do interior do corpo de prova, a superfície de fratura passa apresentar, gradativamente, aspecto mais dúctil. Esta diferença nítida nos micromecanismos de fratura evidenciam claramente a grande influência do hidrogênio inicialmente na propagação da falha e, logo em seguida, uma propagação dúctil governada apenas por deformação, sem influência nítida do hidrogênio. Este aspecto aponta que em determinado momento do ensaio a permeabilidade do hidrogênio na microestrutura foi desfavorecida pela ação de algum agente externo, provavelmente o filme de sulfeto encontrado na superfície interna (este tema será discutido mais à frente. Em detalhe, na Figura 62 verifica-se um micromecanismo de quasi-clivagem, enquanto na Figura 60, um micromecanismo dúctil. Pela pequena área sob influência do hidrogênio, assim como pela análise dos parâmetros obtidos pelo ensaio por BTM, podemos dizer que o modo de fratura desta condição de ensaio é predominantemente dúctil.

## 4.2 Discussão

A partir dos resultados auferidos, é possível relacionar as diferentes variáveis encontradas no processo de prospecção de hidrocarbonetos com a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfetos dos aços API 5L X80.

No tocante à composição química, os aços ARBL apresentam caracteristicamente baixo teor de carbono e presença de elementos microligantes, principalmente do nióbio que, ao aumentar a temperatura de recristalização do aço, propicia um intenso refino de grão em temperaturas mais elevadas, exigindo menores esforços dos laminadores. Ao analisar a composição química do aço utilizado no presente trabalho, três peculiaridades saltam à vista: o alto teor de manganês, a presença de vanádio e de titânio.

O elevado teor de manganês provoca uma redução na temperatura de transformação austenítica, favorecendo o refino de grão e, com isso, provocando um aumento simultâneo na resistência mecânica e na tenacidade do aço. Além disso, valores acima de 1,2% deste elemento provocam a formação de fases duras, aumentando mais ainda a resistência mecânica do aço. Via de regra, nos aços ARBL utilizam-se teores de manganês muito superiores que os de carbono, pois o manganês aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas do aço, porém, com uma influência 20 vezes menor no carbono equivalente.

O vanádio atua no aumento da resistência mecânica pela fina precipitação de nitreto de vanádio na matriz ferrítica. O titânio, por sua vez, precipita-se preferencialmente com o nitrogênio, evitando formação de nitreto de nióbio, além de acalmar o aço no processo de fundição. Estes precipitados podem ser nitretos, carbetos ou carbonitretos, de acordo com o teor de nitrogênio no banho metálico, e, tal como os precipitados de nióbio, atuam como âncoras para os contornos de recristalização, ajudando no refino da microestrutura.

Quanto ao ensaio de tração, a análise dos dados evidenciou que a ductilidade do metal se reduziu em todas as condições perniciosas, entretanto, esta redução não teve relação de proporcionalidade com o aumento do teor de H<sub>2</sub>S, como era esperado. Ficou exposto que a maior perda de ductilidade ocorreu na condição de 10%, sendo a menor perda na condição de 100% de H<sub>2</sub>S.

A Figura 41 ilustra a comparação entre as ductilidades das diferentes condições de ensaio. Nela, podemos observar que os corpos de prova ensaiados em meio saturado com 100% de H<sub>2</sub>S absorveram muito mais energia em relação às

outras condições de saturação, porém, consideravelmente menos energia em relação aos ensaios realizados ao ar, justificando o microecanismo de quasi-clivagem observado em parte de sua superfície de fratura. Por outro lado, os ensaios em meio saturado com 10% de H<sub>2</sub>S apresentaram pouquíssima absorção de energia, explicando o caráter frágil observado em suas fractografias. Os parâmetros mostrados na Tabela 9, evidenciam a quantidade de energia absorvida em cada condição. Quanto maior as razões de redução de área, alongamento plástico e tempo para falha, maior a energia absorvida no modo de fratura.

No caso do ensaio realizado em meio saturado com 1% de H<sub>2</sub>S, torna-se necessário levar em conta os problemas operacionais citados anteriormente. A Tabela 9 evidencia que as razões de tempos para falha calculadas para este meio foram bastante semelhantes às razões de tempo para falha dos ensaios em meio saturado com 10% de H<sub>2</sub>S. Apesar disso, a condição de 1% de H<sub>2</sub>S apresenta razões de alongamento plástico e redução de área muito superiores às de 10%, o que deveria traduzir-se em um modo de fratura de mais alta energia. Esta diferença energética encontra-se representada, na Figura 41, pela dessemelhança entre os limites de escoamento e de resistência à tração das duas espécies. Contudo, a análise fractográfica revelou que ambas os espécimes apresentaram micromecanismos de fratura semelhantes, com forte influência do hidrogênio solubilizado em toda sua extensão.

Em relação à concentração de hidrogênio, uma vez que o trincamento sob tensão por sulfeto é governado tanto pelo efeito fragilizante do hidrogênio quanto pelas tensões atuantes e, como a única variável experimental que mudou em cada ensaio foi a concentração de H<sub>2</sub>S em solução, é possível afirmar que as diferenças encontradas nos parâmetros medidos são resultantes das diferentes concentrações de hidrogênio solubilizado no aço em cada condição. Neste contexto, apesar de os métodos utilizados para aferir a concentração de hidrogênio no metal terem sido completamente explicados anteriormente, torna-se necessário discutir sua validade experimental, ou seja, se a concentração de hidrogênio medida é de fato representativa da concentração real de hidrogênio aprisionado.

Posto isso, cabe esclarecer a base teórica que fundamenta o processo de obtenção desta variável. Durante os ensaios de permeação, até que o fluxo de solução seja interrompido, a força motriz do processo de difusão garante que todo o hidrogênio absorvido pela superfície interna do CP seja permeado ou aprisionado nos defeitos microestruturais. Ao cessar o fluxo de solução, a concentração de hidrogênio na superfície interna se iguala à concentração na superfície externa,

zerando a força motriz para a permeação. Neste momento, o que garante a invariância da concentração de hidrogênio no interior do metal são os sítios aprisionadores.

Na primeira permeação, todo o hidrogênio solubilizado no metal é aprisionado por armadilhas de baixa energia, oriundas da microestrutura inicial e da distorção elástica do reticulado cristalino. Como os ensaios foram realizados em temperatura e pressão ambientes, assim como não houve tempo suficiente para a difusão do hidrogênio atômico, não houve energia para reversibilidade de tais sítios, logo, a concentração mensurada é realmente representativa. Já na segunda permeação, o hidrogênio solubilizado no metal é primeiramente aprisionado nas novas armadilhas reversíveis criadas e, posteriormente, nas armadilhas irreversíveis oriundas da deformação plástica. Neste caso, também não houve energia para desprendimento de hidrogênio dos aprisionadores, portanto, a concentração é igualmente representativa. Assim, como não há desprendimento de hidrogênio da matriz em nenhuma das duas permeações, podemos afirmar que a concentração total de hidrogênio é igual à soma das concentrações nas duas condições.

Ainda sobre a concentração de hidrogênio, ao manter constantes a temperatura, pressão, vazão e o pH da solução, a concentração de hidrogênio deve ser proporcional ao teor de  $H_2S$  saturado na solução, ou seja, o ensaio sujeito ao meio com maior teor de  $H_2S$  deverá apresentar maior concentração de hidrogênio solubilizado. Entretanto, ao analisar a Tabela 13 verifica-se que os ensaios realizados com 10% de  $H_2S$  apresentam maior concentração de hidrogênio aprisionado na microestrutura, seguidos pelos ensaios com 1% de  $H_2S$  e, por último, os ensaios com 100% de  $H_2S$ . Estes resultados são condizentes à análise feita sobre os mecanismos de fratura, bem como os gráficos obtidos nos ensaios de tração e os parâmetros calculados pós-ensaio.

Em relação ao ensaio em meio de 1% de  $H_2S$ , nota-se a ausência do desvio padrão na leitura da concentração de hidrogênio no regime plástico e, conseqüentemente, no total medido. Isto ocorreu devido aos problemas técnicos observados anteriormente. Deste modo, a concentração de hidrogênio aferida nesta condição não pode ser utilizada com confiança, sendo necessário realizar outros ensaios para obter resultados quantitativos válidos.

Voltando à análise dos ensaios de tração, vemos que a ductilidade é reduzida com o aumento da concentração de hidrogênio no interior do aço, e não com o aumento do teor de  $H_2S$ , como pressuposto inicialmente. Esta inversão dos valores de concentrações e ductilidades esperados só pode ser explicada pela interferência



de algum agente no fluxo de hidrogênio para o metal. Posto que todos os fatores influenciadores do SSC são os mesmos para todos os ensaios, excetuando a pressão parcial de  $H_2S$ , pode-se afirmar que a diferença na concentração de  $H_2S$  é a única responsável pela alteração do influxo de hidrogênio ao metal. Logo, a concentração de  $H_2S$  é responsável não somente pelo aumento na concentração de hidrogênio no metal, quanto pela sua diminuição. De fato, foi visto que o processo anódico de geração de hidrogênio cria um produto de corrosão com propriedades potencialmente protetoras, sendo este também fortemente influenciado pela concentração de  $H_2S$ . Desta forma, a concentração de hidrogênio no interior do metal é função da cinética de geração de hidrogênio contra a cinética de precipitação do produto de corrosão e das propriedades do filme formado.

No que diz respeito ao filme, não existem ainda expressões na literatura capazes de quantificar a cinética de formação de filmes em soluções de  $CO_2/H_2S$ , porém, estimativas do produto formado podem ser feitas, dadas pressões parciais ou concentrações dos gases. De acordo com as razões de concentrações de gases, foi estimado que o produto de corrosão fosse o sulfeto de ferro, para os meios saturados com 100% e 10% de  $H_2S$  e, possivelmente, um produto misto para o meio saturado com 1% de  $H_2S$ . A análise dos filmes, entretanto, revelou a formação de filme de sulfeto de ferro em todas as condições, porém com características e, conseqüentemente, propriedades protetoras completamente dissimilares. Não foi possível saber entretanto o papel real que o  $CO_2$  teve no processo corrosivo.

Na Tabela 14 nota-se que o filme formado em meio contendo mistura com 10% de  $H_2S$  apresenta mesma espessura, tecnicamente, que o filme formado em meio contendo 100% de  $H_2S$ . Já o filme formado em meio contendo 1% de  $H_2S$  apresenta espessura muito inferior às outras duas, pois, nesta condição, a concentração de  $H_2S$  é tão baixa que a cinética de precipitação do sulfeto de ferro é desfavorecida.

A alta densidade aparente combinada à grande espessura do filme de FeS formado na condição 100% de  $H_2S$  indicam favorecimento à cinética de precipitação do sulfeto. Logo, o filme produzido nesta condição apresentou alto poder protetor, atrapalhando a cinética de geração e permeação de hidrogênio. Desta forma, fica esclarecida a baixa concentração de hidrogênio solubilizado encontrada nesta condição.

Em contrapartida, na condição de 10%, apesar de apresentar mesma espessura que a condição de 100%, o filme formado mostrou grande grau de porosidade aparente com fraturas evidentes em toda a sua superfície. A presença de caminhos

preferenciais para passagem do eletrólito criou pequenas zonas anódicas na superfície metálica, que, ao lado das grandes zonas catódicas relativas ao filme, levaram ao aumento da corrente de corrosão e, como efeito, o aumento do fluxo de hidrogênio para o metal. Assim, neste cenário, o filme de sulfeto apresenta efeito catástófico na susceptibilidade ao trincamento sob tensão, explicando tamanha fragilidade observada na fratura de seus corpos de prova.

Já em relação ao ensaio com 1% de  $H_2S$ , embora a concentração de  $H_2S$  tenha sido muito pequena para gerar um filme com potencial protetor considerável, a concentração de hidrogênio encontrada foi quase tão baixa quanto à concentração encontrada em meio saturado gás sulfídrico puro. Por outro lado, a análise fractográfica de ambas as amostras revelaram modos de fratura completamente distintos, bem como os parâmetros calculados nos ensaios de tração apresentaram-se bastante discrepantes. Haja vista que os ensaios realizados em meio inerte e em meios contendo 10% e 100% de  $H_2S$  apresentaram reprodutividade e representabilidade válidas, as discrepâncias observadas só podem ser explicadas pelos problemas técnicos apresentados nos ensaios em condição de 1% de  $H_2S$ , ou seja, a concentração de hidrogênio medida no ensaio em meio contendo 1% de  $H_2S$  está de fato equivocada.

Ainda sobre o filme de sulfeto, vale ressaltar que o presente estudo não objetivou aprofundar a erudição sobre suas propriedades e interações com o sistema, tendo caráter apenas exploratório. Para o presente propósito, apenas a observação de sua influência aparente na permeação do hidrogênio foi o suficiente.

Com relação à metodologia, o presente trabalho mostrou grande potencial para desenvolvimento de projetos envolvendo corrosão sob tensão. Com poucas modificações nos parâmetros utilizados, podem ser desenvolvidos projetos para a avaliação da concentração e tensão crítica de hidrogênio em diferentes taxas de carregamento ou carregamento contínuo, dentre outros inúmeros estudos possíveis com o uso esta metodologia. O potencial apresentado pela metodologia apresentou-se não somente no âmbito acadêmico, como no desenvolvimento de projetos aplicados à engenharia.

## 5 Conclusão

O aço API 5L X80 é susceptível ao trincamento sob tensão por sulfeto e sua susceptibilidade mantém relação com o aumento da concentração de hidrogênio solubilizado em seu reticulado cristalino, e não necessariamente com a concentração de H<sub>2</sub>S no meio, como inicialmente proposto.

Ficou evidenciado que a concentração hidrogênio no aço mantém relação inversa ao poder protetor do filme de sulfeto de ferro e, que este pode ter influência tanto positiva quanto negativa no SSC. Neste contexto, a densidade e aderência se mostraram propriedades críticas para o potencial protetor do filme, enquanto a espessura não apresentou relevância.

Tanto o ensaio de permeação quanto o ensaio de tração por BTM modificado apresentaram resultados bastante coerentes.

O método mostrou-se uma ótima alternativa para análise de estruturas sujeitas à corrosão sob tensão, apresentando potencial gigantesco para desenvolvimento de projetos relacionados ao trincamento assistido pelo meio, tanto para elucidação de questões da academia quanto para desenvolvimento de projetos aplicados à engenharia

Para trabalhos futuros, sugere-se: refazer os ensaios em meio contendo 1% de H<sub>2</sub>S para obtenção de dados quantitativos válidos; utilizar diferentes concentrações de H<sub>2</sub>S para achar o valor crítico para o qual a fragilização é máxima; realizar ensaios sob diferentes taxas de carregamento; realizar ensaios sob carregamento descontínuo para melhor avaliar a tensão resultante do hidrogênio na rede; desenvolver metodologia para ensaio de perda de massa concomitante; realizar ensaios utilizando diferentes pressões internas e externas; estudar de forma profunda a cinética de precipitação e as propriedades do filme de sulfeto de ferro; utilizar esta metodologia no estudo de corrosão sob tensão em diferentes materiais e materiais unidos por diferentes processos de soldagem.

## Referências

- 1 MORAES, J. M. de. *PETRÓLEO EM ÁGUAS PROFUNDAS: Uma história tecnológica da petrobras na exploração e produção offshore*. Brasília: IPEA/PETROBRAS, 2013.
- 2 PETROBRAS. *Pré-Sal*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 02/08/2018.
- 3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. Disponível em: <[www.abnt.org.br](http://www.abnt.org.br)>. Acesso em: 19/03/2018.
- 4 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *American Petroleum Institute*. Disponível em: <<http://www.api.org/about>>. Acesso em: 19/03/2018
- 5 FERNANDES, P. E. A. *Avaliação da Tenacidade à Zona Afetada Pelo Calor do Aço API 5L X80 Soldado pelos Processos SMAW e FCAW*. 2011. 89 p. Tese (Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- 6 CRUZ, C. M. da; MORILLA, J. C. Aços de alta resistência e baixa liga em oleodutos e gasodutos. *UNISANTA - Science and Technology*, v. 1, n. 1, p. 20 – 24, 2012.
- 7 American Petroleum Institute. *API 5L: Specification for line pipe*. 43. ed. Washington, D.C., 2004. Disponível em: <<https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/api.5l.2004.pdf>>. Acesso em: 19/03/2018.
- 8 USIMINAS; NORMAMETAL. *API*. [S.l.], 2013. Disponível em: <<http://www.industriahoje.com.br/wp-content/uploads/downloads/2013/04/API.pdf>>. Acesso em: 02/08/2018.
- 9 REED-HILL, R. E. *Princípios de Metalurgia física*. 2. ed. [S.l.]: Guanabara Dois, 1982.
- 10 SOEIRO JUNIOR, J. C.; ROCHA, D. B.; BRANDI, S. D. Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações. *Soldag. Insp. São Paulo*, v. 18, n. 2, p. 176 – 195, Abril/Junho 2013.
- 11 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14. 2000, São Pedro - SP. *EVOLUÇÃO DOS AÇOS PARA TUBOS API UTILIZADOS NO TRANSPORTE DE ÓLEO E GÁS*.
- 12 GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D. da; REIS, J. S. de S. Metalurgia dos aços microligados usados em tubos soldados de grande diâmetro. *Corte & Conformação de Metais*, p. 50 – 63, Março 2010.
- 13 VIANNA, P. de O. *AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X80*. 2017. 79 p. Monografia (Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- 14 ZIKELI. *Acumuladores Zikeli*. Disponível em: <<http://www.zikeli.com.br/portfolio/acumulador-continuo-floop/>>. Acesso em: 11/09/2018.
- 15 FUKAI, Y. *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
- 16 OLIVEIRA, L. M. de. *ESTUDO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO 1%Cr-0,5%Mo EM DIFERENTES SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS*. 2013. 59 p. Monografia (Engenharia Metalúrgica) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 17 LABH2. *Laboratório de Hidrogênio - COPPE/UFRJ*. Disponível em: <<http://www.labh2.coppe.ufrj.br>>. Acesso em: 12/08/18.
- 18 CARREIRA, E. da S. *DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA EM MATERIAIS UTILIZANDO A TÉCNICA DE EFEITO HALL PULSADO*. 2011. 113 p. Tese (Engenharia Elétrica) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 19 PEREIRA, L. A. *AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DO AÇO 9Ni EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA RESULTANTE APÓS SIMULAÇÃO DE CICLOS TÉRMICOS*. 2016. 101p. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 20 PELLICCIONE, A. da S. et al. *ANÁLISE DE FALHAS EM EQUIPAMENTOS DE PROCESSO: Mecanismos de danos e casos práticos*. 2. ed. Rio de Janeiro: EDITORA INTERCIÊNCIA LTDA., 2014.
- 21 MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O SULFETO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>S) E O MEIO AMBIENTE. In: *II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia - SEGeT*. [S.l.: s.n.], 2005. p. 612 – 618.
- 22 PEREIRA, P. A. de S. *EFEITOS DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DIFUSÃO*. 2016. 180 p. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 23 ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. R. e. *Físico-Química: uma aplicação aos materiais*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.
- 24 CARNEIRO, C. H. L. *AVALIAÇÃO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULA MULTITESTE E SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO SOB TENSÃO EM PRESENÇA DE SULFETO DE UM AÇO DE ESPECIFICAÇÃO API 5L X70*. 2017. 112 p. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 25 CALLISTER, J. W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução*. [S.l.], 2014.
- 26 VELASCO, J. A. C. *INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM FILMES PASSIVOS NA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE PERMEAÇÃO*. 2007. 92 p. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- 27 VIANNA, C. S.; OLIVEIRA, S. P.; MIRANDA, P. E. V. Influência de aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110. *COPPE/UFRJ - PEMM - Laboratório de Hidrogênio*, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10112/>>. Acesso em: 21/08/18
- 28 G. FILHO, J. L. M. *DIFUSIVIDADE, PERMEABILIDADE E SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,5Cr-1Mo-0,25V*. 2013. 83 p. Monografia (Engenharia Metalúrgica) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 29 REIS, C. M. M. O. *ANÁLISE MICROESTRUTURAL CORRELACIONADA AO PROBLEMA DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO*. 2012. 65 p. Monografia (Engenharia de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 30 GARCIA, D. C. de S. *Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H<sub>2</sub>S no aço utilizado*. 2012. 104 p. Dissertação (Engenharia Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 31 SCHWEITZER, P. A. *Corrosion Engineering Handbook*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.
- 32 DICK, L. F. P.; MULLER, I. L. *Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza*. 1986. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/1342>>.
- 33 JARVIS, A. R.; BULLOCH, J. The Effect of Nickel Content on the Environmental Assisted Cracking (EAC) Behaviour of Low Alloy Steels in Sour Environments - a Review. *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, n. 49, p. 271 – 307, 1992.
- 34 OGDEN, B. L. *SULFIDE STRESS CRACKING - PRATICAL APPLICATION TO THE OIL AND GAS INDUSTRY*. [S.l.]: Texas Tech University - Southwest Petroleum Short Course, 2005.
- 35 NYBORG, R. CO<sub>2</sub> CORROSION MODEL FOR OIL AND GAS PRODUCTION SYSTEMS. *NACE Internacional*, n. 10371, p. 1 – 20, 2010.
- 36 PALMER, A. C.; KING, R. A. *Subsea Pipeline Engineering*. 2. ed. [S.l.]: Pennwell Books, 2008.
- 37 ZHENG, Y. et al. MECHANISTIC STUDY OF THE EFFECT OF IRON SULFIDE LAYERS ON HYDROGEN SULFIDE CORROSION OF CARBON STEEL. *NACE Internacional*, n. 5933, p. 1 – 20, 2015.
- 38 PELLICCIONE, A. da S. *ESTUDO DE TRINCAMENTO SOB TENSÃO POR SULFETO EM MATERIAL ASTM A193 B7M*. 2010. 90 p. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 39 BONIS, M. R.; CROLET, J. L. Basics of the Prediction of the Risks of CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Weels. *CORROSION/89*, n. 466, 1989.

- 40 NUNES, L. de P. *Fundamentos de resistência à corrosão*. Rio de Janeiro: EDITORA INTERCIÊNCIA LTDA., 2007.
- 41 ASTM E 8/E 8M Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. [S.I.], 2008.
- 42 ASTM G129 *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. [S.I.], 2013.
- 43 ASTM E4. *Standard Practices for Force Verification of Testing Machines*. [S.I.], 2007.
- 44 GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.