



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X80

Pedro de Oliveira Vianna

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 Metalúrgico.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Kioshy Santos de Assis

Rio de Janeiro
Setembro de 2017

AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO
API 5L X80

Pedro de Oliveira Vianna

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
DEPARTAMENTO 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 METALURGISTA.

Examinado por:



Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.



Prof. Giselle de Mattos Araújo, D.Sc.



Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.



Eng. Kioshy Santos de Assis, M.Sc.

Rio de Janeiro
Setembro de 2017

Vianna, Pedro de Oliveira

Avaliação da Permeação e Fragilização por Hidrogênio em Aço API 5L X80 / Pedro de Oliveira Vianna – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

xiii, 79 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 74-79.

1. Aço API 5L X80. 2. Permeação de Hidrogênio. 3. Fragilização por Hidrogênio. 4. Corrosão por Sulfeto de Hidrogênio.

I. Mattos, Oscar Rosa e Assis, Kioshy dos Santos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Avaliação da Permeação e Fragilização por Hidrogênio em Aço API 5L X80.

Ao meu falecido padrinho Nildo de Oliveira Vianna

AGRADECIMENTOS

À toda a minha família, que sempre esteve ao meu lado nessa caminhada, principalmente meu pai e madrinha, Nelson e Sueli, por todo o apoio dado ao longo desses 5 anos de faculdade e outros tantos de vida.

Ao meu padrinho Nildo, *in memoriam*, por todos os ensinamentos, histórias e momentos juntos. Sempre me influenciou a fazer engenharia e ser estudioso. Infelizmente não viveu para presenciar esse momento, mas sua memória segue viva.

À Letícia, que me acompanha há 5 anos, viu toda essa busca do diploma e sempre esteve ao meu lado.

Agradecimentos também à toda equipe do LNDC, principalmente Felipe Renan, Cleison, Júlio, Rickson, Marcella, Mariana, Didi, Diego, Rogaciano, Kioshy, Mirian, Lúcio e sobretudo, Louback, que muito me ajudaram em todas as etapas da iniciação científica e do projeto final.

Aos meus amigos do ensino médio, em especial Eric, Filipe, Luan e Kronemberger. Também agradeço a meus amigos da turma E, que me acompanham desde 2005.

Aos meus amigos da faculdade, que viveram o que eu vivi nessa última meia década, principalmente Duda que esteve ao meu lado por todos os períodos dessa faculdade.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO E FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X80

Pedro de Oliveira Vianna

Setembro/2017

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Curso: Engenharia Metalúrgica

O crescente interesse em materiais que aliem tenacidade e alta resistência à corrosão é reflexo dos investimentos na indústria de óleo e gás, que muitas vezes enfrenta ambientes agressivos, como altos teores de dióxido de carbono e ácido sulfídrico, acelerando a corrosão dos equipamentos utilizados. No presente trabalho foram feitos ensaios de permeação de hidrogênio em célula multitestes e ensaios de tração à baixa taxa de deformação seguindo uma metodologia que permita avaliar, concomitantemente, a permeação de hidrogênio no aço API 5L X80. Os ensaios foram realizados em solução de 3,5% NaCl com 10% H₂S + 90% N₂ e 100% H₂S. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de H₂S causa um aumento da susceptibilidade à corrosão sob tensão e variação nos coeficientes de permeabilidade, solubilidade e difusividade do hidrogênio no material.

Palavras-chave: Permeação, Fragilização por Hidrogênio, Corrosão por Sulfeto de Hidrogênio, Aço API 5L X80.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

EVALUATION OF HYDROGEN PERMEATION AND EMBRITTLEMENT SUSCEPTIBILITY
OF API 5L X80 STEEL

Pedro de Oliveira Vianna

September/2017

Advisors: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Course: Metallurgical Engineering

The growing interest in materials that combine toughness and high corrosion resistance is a reflection of the investments in the oil and gas industry, which often faces aggressive environments such as high levels of carbon dioxide and hydrogen sulphide, accelerating the corrosion of the equipments. In the present work, hydrogen permeation tests were carried out in a multitest cell and strain tests at low strain rate with a methodology that allows simultaneous evaluation of hydrogen permeation in API 5L X80 steel. The tests were carried out in a solution of 3.5% NaCl with 10% H₂S + 90% N₂ and 100% H₂S. The results showed that the increase of H₂S concentration causes an increase in susceptibility to stress corrosion cracking and variation in the permeability, solubility and diffusivity coefficients of hydrogen in the material.

Key-words: Permeation, Hydrogen Embrittlement, Corrosion by Hydrogen Sulphide, API 5L X80 Steel

Sumário

| | |
|---|------|
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | xii |
| LISTA DE NOMECLATURAS..... | xiii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| 2.1. Aços na Indústria de Petróleo e Gás | 2 |
| 2.2. Aços API..... | 3 |
| 2.2.1. Histórico | 5 |
| 2.2.2. Fabricação | 8 |
| 2.2.3. Efeito dos elementos de liga nos aços API | 12 |
| 2.3. Hidrogênio em Aços | 16 |
| 2.3.1. Interação Hidrogênio-Metal | 16 |
| 2.3.2. Solubilidade, Difusividade e Permeabilidade. | 18 |
| 2.3.3. Sítios Aprisionadores de Hidrogênio | 19 |
| 2.3.4. Fragilização pelo Hidrogênio | 23 |
| 2.3.5. Fontes de Hidrogênio | 25 |
| 2.4. Corrosão pelo H ₂ S | 26 |
| 2.4.1. Origem do H ₂ S na Indústria do Petróleo..... | 27 |
| 2.4.2. Interação do H ₂ S com Metais..... | 28 |
| 2.4.3. Aspectos do Filme de Sulfeto de Ferro | 29 |

| | |
|---|----|
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 31 |
| 3.1. Aço API 5L X80 | 31 |
| 3.2. Célula Multiteste..... | 31 |
| 3.2.1. Coeficientes de Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade..... | 37 |
| 3.3. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação | 39 |
| 3.4. Caracterização do Aço | 43 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| 4.1. Caracterização do Aço | 45 |
| 4.2. Ensaio de Permeação..... | 48 |
| 4.3. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (Modificado) | 58 |
| 5. CONCLUSÕES | 73 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Evolução histórica do desenvolvimento dos processos de laminação controlada e resfriamento acelerado, juntamente com os mecanismos de endurecimento e normas técnicas envolvidas [5]..... | 6 |
| Figura 2 - Evolução dos aços API [6]..... | 7 |
| Figura 3 - Percentual de redução da espessura de acordo com o grau do aço API 5L [7]. | 7 |
| Figura 4 - Transformações de fase que ocorrem durante a laminação controlada na fabricação de aços para tubos. | 8 |
| Figura 5 - Esquemático do Processo ERW para tubos [11]. | 11 |
| Figura 6 - Esquemático do Processo U-O-E DSAW para tubos [11]..... | 12 |
| Figura 7 - Resistência ao impacto em função do teor de enxofre..... | 15 |
| Figura 8 - Etapas da interação entre H ₂ e metal[22]. | 17 |
| Figura 9 - Tipos de aprisionadores de hidrogênio. (a) Sítios intersticiais, (b) adsorvido na superfície, (c) absorvido na subcamada, (d) contornos de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas, (g) interfaces de precipitados[31]. | 20 |
| Figura 10 - Esquema simplificado da distribuição de energia potencial entre H-Me perto de um sítio aprisionador (adaptado de [33])..... | 21 |
| Figura 11 - Mecanismo de atuação da Corrosão por H ₂ S (adaptado de [57])...... | 28 |
| Figura 12 - Tubo utilizado para obtenção de material..... | 31 |
| Figura 13 - Célula multitestes desmontada | 32 |
| Figura 14 - Corpo de prova: a) Desenho técnico; b) fotos. | 33 |
| Figura 15 - Sistema para eletrodeposição de níquel. Podem ser observados o potenciostato e agitador magnético. | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 - Corte transversal para ilustrar o interior da unidade de permeação..... | 35 |
| Figura 17 - Circuito para o ensaio de permeação em célula multiteste | 36 |
| Figura 18 - Gráfico esquemático de permeação e utilização do método do $t_{1/2}$ | 38 |
| Figura 19 – Ensaio de BTM montado. | 40 |
| Figura 20 - Desenho técnico do corpo de prova utilizado..... | 40 |
| Figura 21 - Corpo de prova pronto para o ensaio | 41 |
| Figura 22 - Esquema do circuito do ensaio. | 42 |
| Figura 23 - Esquema da indentação no teste de dureza Vickers | 43 |
| Figura 24 - Resultados de microdureza Vickers..... | 45 |
| Figura 25 - Micrografia com aumento de 1000x..... | 46 |
| Figura 26 - Micrografia com aumento de 1000x..... | 46 |
| Figura 27 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP1..... | 48 |
| Figura 28 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP2..... | 49 |
| Figura 29 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP3..... | 49 |
| Figura 30 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP4..... | 50 |
| Figura 31- Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP5..... | 50 |
| Figura 32- Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP6..... | 51 |
| Figura 33 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP 7..... | 51 |
| Figura 34 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP8..... | 52 |
| Figura 35 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP9..... | 52 |
| Figura 36 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP 10..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 37 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP11..... | 53 |
| Figura 38 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP12..... | 54 |
| Figura 39 - Comparativo de difusividade..... | 56 |
| Figura 40 - Comparativo de permeabilidade..... | 57 |
| Figura 41 - Comparativo de solubilidade..... | 57 |
| Figura 42 - Gráfico de força por tempo - BTD - Ao Ar - CP0..... | 58 |
| Figura 43 - Gráfico de força por tempo - BTD - 10% H ₂ S – CP1 | 59 |
| Figura 44 - Gráfico de força por tempo - BTD - 10% H ₂ S – CP2 | 59 |
| Figura 45 - Gráfico de força por tempo - BTD - 100% H ₂ S – CP3 | 60 |
| Figura 46 - Gráfico de força por tempo - BTD – 100% H ₂ S – CP4..... | 60 |
| Figura 47 - Gráfico com razão de redução de área dos ensaios..... | 61 |
| Figura 48 - Gráfico de razão de tempo para falha..... | 62 |
| Figura 49 - Gráfico de razão de alongamento..... | 62 |
| Figura 50 - MEV do CP0 (Ao Ar). À esquerda: região mais próxima ao fluxo de solução; à direita: região mais afastada..... | 63 |
| Figura 51 - Aparência do CP0 após ensaio..... | 64 |
| Figura 52 - MEV do CP1 (10% H ₂ S)..... | 64 |
| Figura 53 – Aparência do CP1 após ensaio..... | 65 |
| Figura 54 - MEV do CP4 (100% H ₂ S)..... | 65 |
| Figura 55 - Aparência do CP4 após ensaio..... | 66 |
| Figura 56 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP1 | 67 |
| Figura 57 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP2 | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 58 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP3 | 68 |
| Figura 59- Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP 4 | 68 |
| Figura 60 – Difusividades no ensaio de tração..... | 70 |
| Figura 61 – Permeabilidades no ensaio de tração..... | 70 |
| Figura 62 – Solubilidades no ensaio de tração | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Requisitos mínimos de resistência mecânica para os diferentes graus de aço pela API 5L..... | 4 |
| Tabela 2 - Composição química estipulada para os diferentes graus de aço pela API 5L. | 5 |
| Tabela 3 - Energia de ligação do hidrogênio com diferentes armadilhas que podem estar presentes em aços [35]..... | 22 |
| Tabela 4 - Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades [60]. | 30 |
| Tabela 5 - Métodos para calcular a difusividade aparente[22] | 38 |
| Tabela 6 - Microdureza Vickers do material. | 45 |
| Tabela 7 - Teor de inclusões..... | 47 |
| Tabela 8 - Tamanho de grão. | 47 |
| Tabela 9 - Dados dos ensaios de permeação em célula multiteste | 55 |
| Tabela 10 - Valores médios dos coeficientes de permeação | 56 |
| Tabela 11 - Redução de área dos corpos de prova. | 60 |
| Tabela 12- Dados de alongamento e tempo para falha..... | 61 |
| Tabela 13 - Dados de permeação em ensaio de tração | 69 |
| Tabela 14 - Valores médios para os coeficientes de permeação | 69 |
| Tabela 15 - Comparativo entre os ensaios realizados. | 71 |

LISTA DE NOMECLATURAS

| | |
|------|--------------------------------------|
| API | American Petroleum Institute |
| ARBL | Alta Resistência e Baixa Liga |
| BTD | Baixa Taxa de Deformação |
| CE | Contra-Eletrodo |
| CRA | Corrosion Resistant Alloys |
| CSTS | Corrosão Sob Tensão por Sulfetos |
| DSAW | Double Submerged Arc Welding |
| ER | Eletrodo de Referência |
| ERW | Electric Resistance Welding |
| ET | Eletrodo de Trabalho |
| FHE | Fragilização pelo Hidrogênio Externa |
| FHI | Fragilização pelo Hidrogênio Interna |
| HFIW | High Frequency Induction Welding |
| HIC | Hydrogen Induced Cracking |
| O&G | Óleo e Gás |
| PSL | Product Specification Level |

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo e gás utiliza, cada vez mais, seus componentes em condições severas, que se apresentam em ambientes extremos para a aplicação de diferentes materiais. Dito isso, é fundamental o estudo de seleção de materiais e de proteção à corrosão para evitar perdas econômicas e impacto ambiental.

O aço constitui grande parte dos produtos siderúrgicos empregados na indústria de O&G, devido a sua gama de características possíveis. A variedade de composições químicas e processamentos termomecânicos permite a produção de aços com diferentes aplicações. Visando maior produtividade, a tendência mundial segue na utilização de tubos maiores em diâmetro e menores em espessuras (diminuindo o peso), desde que capazes de aguentar pressões elevadas, mesmo em presença de contaminantes como o H_2S , CO_2 , CH_4 , entre outros.

O Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute* - API) classifica aços utilizados para componentes utilizados na indústria de petróleo. O chamado aço API é um tipo de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), que atinge elevados níveis de resistência aliados à boa tenacidade e soldabilidade. Esses aços têm aplicações basicamente como gasodutos, oleodutos e polidutos. Atualmente são produzidos utilizando conceitos metalúrgicos de laminação controlada e resfriamento acelerado, tendo como prioridade o refino de grão.

A aplicação desses aços em meios contendo H_2S deve estar associada à análise dos efeitos corrosivos, sobretudo devido à geração de hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio é um fenômeno de deterioração das propriedades mecânicas de aços, especialmente aqueles mais resistentes mecanicamente. A microestrutura influencia na suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio, cuja caracterização requer o conhecimento dos parâmetros físicos de permeação do hidrogênio no aço, tais como: difusividade, permeabilidade e solubilidade.

No presente trabalho foram feitos ensaios de permeação de hidrogênio em célula multiteste e ensaios de tração à baixa taxa de deformação seguindo uma metodologia que permite avaliar, concomitantemente, a susceptibilidade à corrosão sob tensão e a permeação de hidrogênio. O material do estudo foi o aço de especificação API 5L X80.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços na Indústria de Petróleo e Gás

A descoberta dos reservatórios na camada do pré-sal trouxe novos rumos para a economia nacional, uma vez que a exploração e a produção de petróleo e gás são atividades essenciais para atender à crescente demanda por energia. Essas reservas situam-se em até 8 quilômetros de profundidade, a 300 quilômetros do litoral brasileiro, em uma área total com aproximadamente 149.000 quilômetros quadrados. Isto significa que do ponto de extração ao ponto de armazenamento e então aos centros de processamento e distribuição final, é necessário o transporte desses produtos por distâncias transcontinentais.

Todo esse transporte, seja do óleo cru retirado diretamente da cabeça do poço, ou de gás natural, se dá principalmente através de malhas dutoviárias, com tubos que variam muito em diâmetro e espessura a depender dos carregamentos e pressões operacionais. É importante ressaltar que, por razões de viabilidade econômica, se busca cada vez mais trabalhar com vazões/pressões mais altas de O&G, o que se traduz em aumento de demanda de tubos de mais alta resistência mecânica associada a uma redução de espessura (e, logo, peso) a fim de diminuir os custos de instalação [1].

Para atender a esses requisitos, de maneira economicamente viável, o material mais utilizado é o aço, uma vez que, com variações de composição química e rota de fabricação, pode-se alcançar diferentes características. Essa variação de possibilidades permite a produção de tubos específicos para cada operação, como utilização direta em poços (como os tubos de perfuração) ou linhas rígidas para sistemas de transportes (“line pipes”), por exemplo.

Esses aços devem ter boa conformabilidade mecânica, boa soldabilidade (tanto para as soldas de produção quanto para as de montagem da linha de dutos), ótima resistência mecânica (para suportar as tensões e pressões de trabalho permitindo redução de espessura de parede, peso e custos), boa tenacidade (atrelada à confiabilidade e segurança do sistema) e baixo desgaste frente a meios corrosivos [2].

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) se destacam nessas aplicações por atenderem a todos os requisitos supracitados com pequenas adições de elementos de liga e baixo carbono [1].

2.2. Aços API

Os aços utilizados na indústria do petróleo e gás são geralmente classificados e qualificados pelo Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute - API*), em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica. No caso específico para aplicação *line pipes*, a norma é a *API 5L Specification for Line Pipe Steel*, que se refere a tubos sem costura e com solda longitudinal. Essa norma tem o propósito de fornecer padrões para tubos, embora as especificações também possam ser acertadas entre o fornecedor e o comprador.

De acordo com as exigências dos dutos, os aços API 5L A e B são utilizados em sistemas de baixas pressões, enquanto os aços de especificação API 5L X são utilizados em ambientes de médias e altas pressões.

Existe um critério de classificação de tubos dentro da norma chamado *Product Specification Level (PSL)*, que divide os tubos entre PSL1 e PSL2, onde os tubos que se encaixam entre os graus A25 e X70 fazem parte do primeiro grupo, e os que se situam entre os graus B e X120 fazem parte do segundo, sendo esta mais exigente nas restrições. Os números presentes nos graus da norma indicam o limite de escoamento mínimo, em ksi, conforme se pode observar nas tabelas 1 e 2, onde são apresentados requisitos de resistência mecânica e composição química para alguns diferentes graus de aço pela API 5L.

Tabela 1 - Requisitos mínimos de resistência mecânica para os diferentes graus de aço pela API 5L.

| Pipe grade | Pipe body of seamless and welded pipes | | | | | | Weld seam of HFW, SAW and COW pipes |
|--|--|---|-------------------------------|--------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------------|
| | Yield strength ^a | | Tensile strength ^a | | Ratio ^{a, b, c} | Elongation A_f | Tensile strength ^d |
| | $R_{10,5}^b$ MPa (psi) | | R_m MPa (psi) | | $R_{10,5}/R_m$ | % | R_m MPa (psi) |
| | minimum | maximum | minimum | maximum | maximum | minimum | minimum |
| L245R or BR L245N or BN L245Q or BQ L245M or BM | 245 (35 500) | 450 ^e (65 300) ^e | 415 (60 200) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 415 (60 200) |
| L290R or X42R L290N or X42N L290Q or X42Q L290M or X42M | 290 (42 100) | 495 (71 800) | 415 (60 200) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 415 (60 200) |
| L320N or X46N L320Q or X46Q L320M or X46M | 320 (46 400) | 525 (76 100) | 435 (63 100) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 435 (63 100) |
| L360N or X52N L360Q or X52Q L360M or X52M | 360 (52 200) | 530 (76 900) | 460 (66 700) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 460 (66 700) |
| L390N or X56N L390Q or X56Q L390M or X56M | 390 (56 600) | 545 (79 000) | 490 (71 100) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 490 (71 100) |
| L415N or X60N L415Q or X60Q L415M or X60M | 415 (60 200) | 565 (81 900) | 520 (75 400) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 520 (75 400) |
| L450Q or X65Q L450M or X65M | 450 (65 300) | 600 (87 000) | 535 (77 600) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 535 (77 600) |
| L485Q or X70Q L485M or X70M | 485 (70 300) | 635 (92 100) | 570 (82 700) | 760 (110 200) | 0,93 | f | 570 (82 700) |
| L555Q or X80Q L555M or X80M | 555 (80 500) | 705 (102 300) | 625 (90 600) | 825 (119 700) | 0,93 | f | 625 (90 600) |
| L625M or X90M | 625 (90 600) | 775 (112 400) | 695 (100 800) | 915 (132 700) | 0,95 | f | 695 (100 800) |
| L690M or X100M | 690 (100 100) | 840 (121 800) | 760 (110 200) | 990 (143 600) | 0,97 ^g | f | 760 (110 200) |
| L830M or X120M | 830 (120 400) | 1 050 (152 300) | 915 (132 700) | 1 145 (166 100) | 0,99 ^g | f | 915 (132 700) |

Tabela 2 - Composição química estipulada para os diferentes graus de aço pela API 5L.

| Steel grade (Steel name) | Mass fraction, based upon heat and product analyses % maximum | | | | | | | | | Carbon equivalent ^a % maximum | |
|----------------------------------|--|-------------------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|--|-------------------|
| | C ^b | Si | Mn ^b | P | S | V | Nb | Ti | Other | CE _{IW} | CE _{Pcm} |
| Seamless and welded pipes | | | | | | | | | | | |
| L245R or BR | 0,24 | 0,40 | 1,20 | 0,025 | 0,015 | c | c | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L290R or X42R | 0,24 | 0,40 | 1,20 | 0,025 | 0,015 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L245N or BN | 0,24 | 0,40 | 1,20 | 0,025 | 0,015 | c | c | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L290N or X42N | 0,24 | 0,40 | 1,20 | 0,025 | 0,015 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L320N or X46N | 0,24 | 0,40 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | 0,07 | 0,05 | 0,04 | d,e | 0,43 | 0,25 |
| L360N or X52N | 0,24 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | 0,10 | 0,05 | 0,04 | d,e | 0,43 | 0,25 |
| L390N or X56N | 0,24 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | 0,10 ^f | 0,05 | 0,04 | d,e | 0,43 | 0,25 |
| L415N or X60N | 0,24 ^f | 0,45 ^f | 1,40 ^f | 0,025 | 0,015 | 0,10 ^f | 0,05 ^f | 0,04 ^f | g,h | as agreed | |
| L245Q or BQ | 0,18 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L290Q or X42Q | 0,18 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L320Q or X46Q | 0,18 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L360Q or X52Q | 0,18 | 0,45 | 1,50 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L390Q or X56Q | 0,18 | 0,45 | 1,50 | 0,025 | 0,015 | 0,07 | 0,05 | 0,04 | d,e | 0,43 | 0,25 |
| L415Q or X60Q | 0,18 ^f | 0,45 ^f | 1,70 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | h | 0,43 | 0,25 |
| L450Q or X65Q | 0,18 ^f | 0,45 ^f | 1,70 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | h | 0,43 | 0,25 |
| L485Q or X70Q | 0,18 ^f | 0,45 ^f | 1,80 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | h | 0,43 | 0,25 |
| L555Q or X80Q | 0,18 ^f | 0,45 ^f | 1,90 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | ij | as agreed | |
| Welded pipe | | | | | | | | | | | |
| L245M or BM | 0,22 | 0,45 | 1,20 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L290M or X42M | 0,22 | 0,45 | 1,30 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L320M or X46M | 0,22 | 0,45 | 1,30 | 0,025 | 0,015 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | e | 0,43 | 0,25 |
| L360M or X52M | 0,22 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | d | d | d | e | 0,43 | 0,25 |
| L390M or X56M | 0,22 | 0,45 | 1,40 | 0,025 | 0,015 | d | d | d | e | 0,43 | 0,25 |
| L415M or X60M | 0,12 ^f | 0,45 ^f | 1,60 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | h | 0,43 | 0,25 |
| L450M or X65M | 0,12 ^f | 0,45 ^f | 1,60 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | h | 0,43 | 0,25 |
| L485M or X70M | 0,12 ^f | 0,45 ^f | 1,70 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | h | 0,43 | 0,25 |
| L555M or X80M | 0,12 ^f | 0,45 ^f | 1,85 ^f | 0,025 | 0,015 | g | g | g | i | 0,43 ^f | 0,25 |
| L625M or X90M | 0,10 | 0,55 ^f | 2,10 ^f | 0,020 | 0,010 | g | g | g | i | — | 0,25 |
| L690M or X100M | 0,10 | 0,55 ^f | 2,10 ^f | 0,020 | 0,010 | g | g | g | ij | | 0,25 |
| L830M or X120M | 0,10 | 0,55 ^f | 2,10 ^f | 0,020 | 0,010 | g | g | g | ij | | 0,25 |

2.2.1. Histórico

Com o aumento da demanda por tubos mais resistentes, leves e baratos, o API, fundado em 1919, vem incentivando o desenvolvimento tecnológico ao longo dos anos. O principal objetivo é aumentar o escoamento do petróleo e seus derivados, mantendo a

segurança e o baixo custo, a partir de tubos com maiores diâmetros e menores espessuras, mais adequadas [3].

Até meados da década de 1960, a laminação a quente era exclusivamente usada para dar forma ao material. Os aços usados eram simples, e seus requisitos de propriedades mecânicas eram atendidos através da adição de elementos de liga e/ou aplicação de tratamento térmico posterior [4].

O advento da laminação controlada permitiu reduzir o carbono equivalente de chapas grossas estruturais sem afetar suas características mecânicas. Esse aprimoramento na produção permitiu o desenvolvimento de aços classificados como ARBL, que são aços microligados de baixo teor de carbono, inicialmente usados em tubulações de O&G, mas que ganharam espaço em diferentes setores industriais, como automobilístico e naval, por possuírem elevado limite de escoamento, boa tenacidade a baixas temperaturas, boa conformabilidade, boa resistência à corrosão e boa soldabilidade.

As composições químicas dos aços ARBL e os processos termomecânicos são determinantes para a obtenção dessas qualidades. A figura 1 demonstra a evolução histórica dos processos de laminação e resfriamento, bem como os mecanismos de endurecimento.

| Ano | 1970 | 1980 | 1990 | 2000 |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| <u>Processos Termo-Mecânicos</u> | Laminação Controlada | Laminação Intercrítica SHT → OLAC | TMCP Resfriamento Acelerado | P&D sobre Aço com TG Ultra-Fino |
| | Laminação sob Baixa Temperatura | Laminação sob Baixa Temperatura de Reaquecimento | Têmpera Direta | Modelamento Matemático da Laminação a Quente |
| <u>Mecanismos de Endurecimento</u> | Refino de Grão Endurecimento por Precipitação | Endurecimento por Encruamento | Endurecimento por Martensita ou Bainita Endurecimento por Transformação | Endurecimento por Ultra-Refino de Grão |
| <u>Normas</u> | | | ASTM A841 (Aço Resf. Acel.) | JIS-SN (Constr. Civil) |

Figura 1 - Evolução histórica do desenvolvimento dos processos de laminação controlada e resfriamento acelerado, juntamente com os mecanismos de endurecimento e normas técnicas envolvidas [5].

A figura 2 mostra a evolução dos graus API a partir da década de 50, evidenciando o aumento dos limites de escoamento.

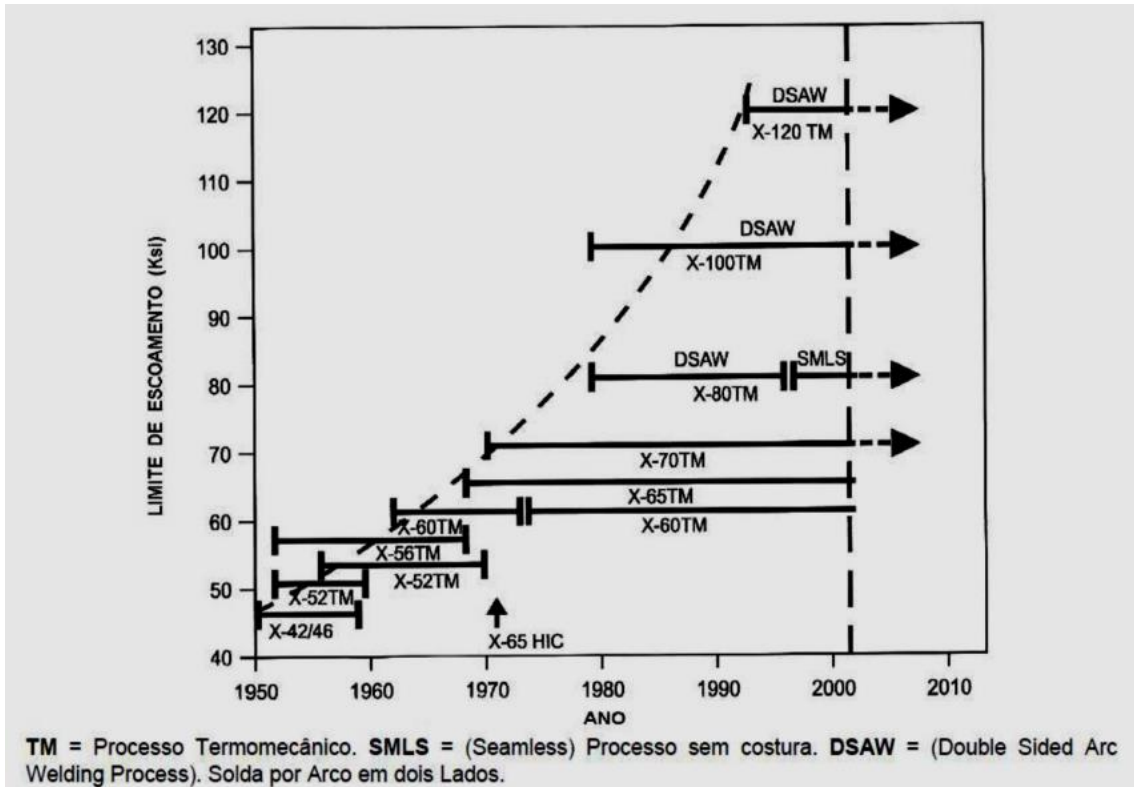


Figura 2 - Evolução dos aços API [6].

A evolução dos aços API tem um grande fator de impacto no peso final da tubulação, de modo a demonstrar que a parede de uma tubulação pode ser reduzida na proporção mostrada abaixo:

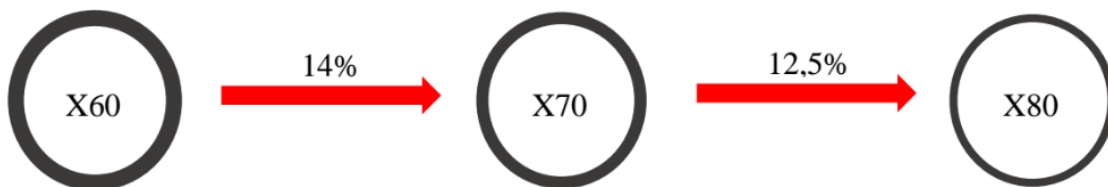


Figura 3 - Percentual de redução da espessura de acordo com o grau do aço API 5L [7].

2.2.2. Fabricação

Aços ARBL são resultantes de um processo de fabricação que incorpora na rota de produção a aplicação de conceitos como endurecimento por precipitação, refino de grão e adição de elementos microligantes.

Uma das rotas mais usuais para aplicações em tubulações rígidas é a de laminação controlada seguida por resfriamento acelerado. Basicamente, a prioridade é o refino de grão através da recristalização, fenômeno difusional movido pela energia de distorção elástica da rede cristalina, que depende da temperatura e grau de deformação[1].

O processo de laminação controlada para fabricação de chapas para tubos de aço ARBL se dá em três fases [8]:

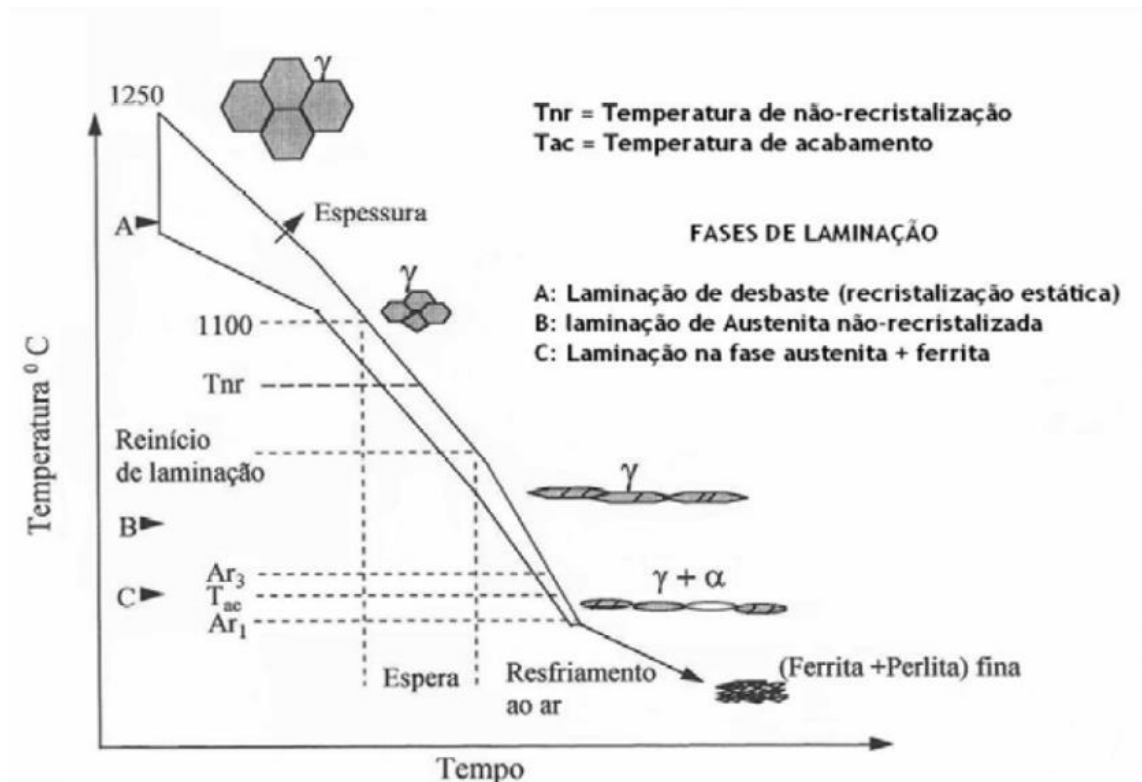


Figura 4 - Transformações de fase que ocorrem durante a laminação controlada na fabricação de aços para tubos [8].

Fase 1: na temperatura de 1250°C o material é reduzido de espessura, deformando os grãos austeníticos a uma geometria alongada. Devido à temperatura muito alta, rapidamente novos grãos de austenita poligonal nucleiam e crescem nos

contornos da austenita deformada, sendo de menor tamanho em relação aos grãos iniciais. Os passes são realizados até iniciar a recristalização estática, os novos grãos de austenita deformados e recristalizados possuem o mesmo tamanho que os antigos. Ponto A da figura 4.

Fase 2: a uma temperatura abaixo de 1050°C, a cada passe de laminação a austenita é deformada sem existir recristalização nos contornos de grão, aumentando a relação área-volume da austenita, conseguindo-se uma redução de grão entre 60% a 80%. Ponto B da figura 4.

Fase 3: realizada a uma temperatura próxima à temperatura de transformação austenita-ferrita (na figura, A_{r3}). A ferrita nucleia nos contornos de austenita deformada, quanto menor for o tamanho do grão austenítico, maior será o número de sítios onde a ferrita pode nuclear, gerando uma granulometria mais fina. Após a formação dos grãos ferríticos, a chapa é resfriada. Ponto C da figura 4.

É importante apontar que tanto a recristalização como o crescimento de grão transcorrem em concomitância para temperaturas e tempos importantes. Por essa questão, novos processamentos passam a ser desenvolvidos com base na recristalização dinâmica e passou-se a adotar o subsequente resfriamento acelerado, diminuindo assim o tempo de permanência em temperaturas elevadas e reduzindo o fenômeno de crescimento de grão, o que resulta em maior refino da microestrutura final. Esse rápido resfriamento também auxilia na homogeneização do material, pois existe menos tempo para a segregação de elementos de liga e impurezas[9].

A presença de elementos microligantes, especificamente o nióbio, associada ao tratamento termomecânico aplicado, refina intensamente o tamanho de grão desse material, obtendo-se simultaneamente maior nível de resistência mecânica e tenacidade. Além disso, os elementos microligantes remanescentes em solução após a laminação a quente precipitam na ferrita, aumentando a resistência mecânica, mas reduzindo um pouco a tenacidade. O endurecimento por solução sólida também atua neste caso[10].

As bobinas laminadas a quente conforme API 5L seguem para a fabricação de tubos soldados longitudinalmente, onde os principais processos são[1]:

ERW (Electric Resistance Welding - Soldagem por resistência elétrica): inicia-se pelo desenrolamento da bobina, que passa por um acumulador (cuja função é permitir a continuidade do processo), as bordas são limpas e preparadas (etapa crucial para garantir a qualidade do cordão na etapa de solda posterior). Passa-se então para uma série de rolos de laminação que vão dando gradualmente a forma tubular, ao final desta etapa as bordas são unidas por meios de HFIW (High Frequency Induction Welding - Soldagem induzida por alta frequência de corrente), que usa o aquecimento localizado do efeito ôhmico para fundir as bordas que são, então, pressionadas uma contra a outra pelo sistema mecânico da linha de produção, formando um cordão de solda estreito e de boas propriedades. Por fim, o excesso de reforço do cordão é retirado. É realizada a normalização na região de solda, ajustes finais são feitos e o comprimento final do tubo é cortado, podendo depois passar por algum tratamento térmico. Devido ao nível de complexidade de esforços envolvidos nessa laminação, este processo se restringe a espessuras de parede e/ou diâmetros menores.

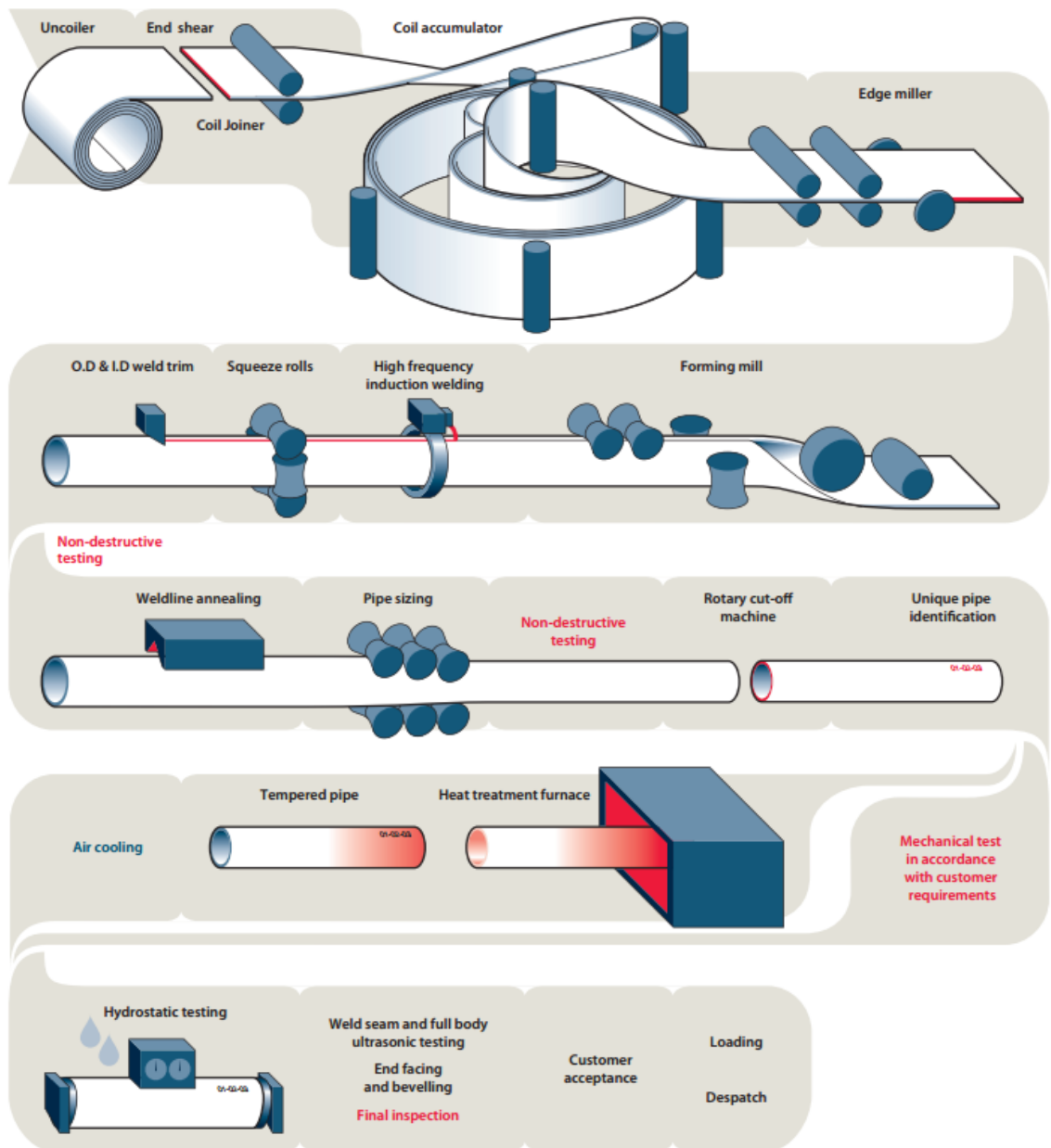


Figura 5 - Esquemático do Processo ERW para tubos [11].

U-O-E DSAW: neste processo, parte-se de uma placa. Pequenas placas são soldadas às extremidades e servem apenas para início e fim do processo posterior de soldagem (abertura e fechamento de arco), as bordas também são limpas e preparadas para a soldagem (levemente curvadas). A placa toma forma tubular ao passar por duas prensas, uma em “U” e a posterior em “O”. É feita uma solda de ponteamento (facilita a solda posterior, pois fixa as bordas na distância correta) e, na sequência, os passes de solda interna e externa por arco

submerso (DSAW - Double Submerged Arc Welding - Dois passes de solda por arco submerso). O tubo passa então por um sistema de expansão por castanhas, “E”, que se abrem em seu interior, permitindo alcançar condições dimensionais e aumentar a resistência por encruamento.

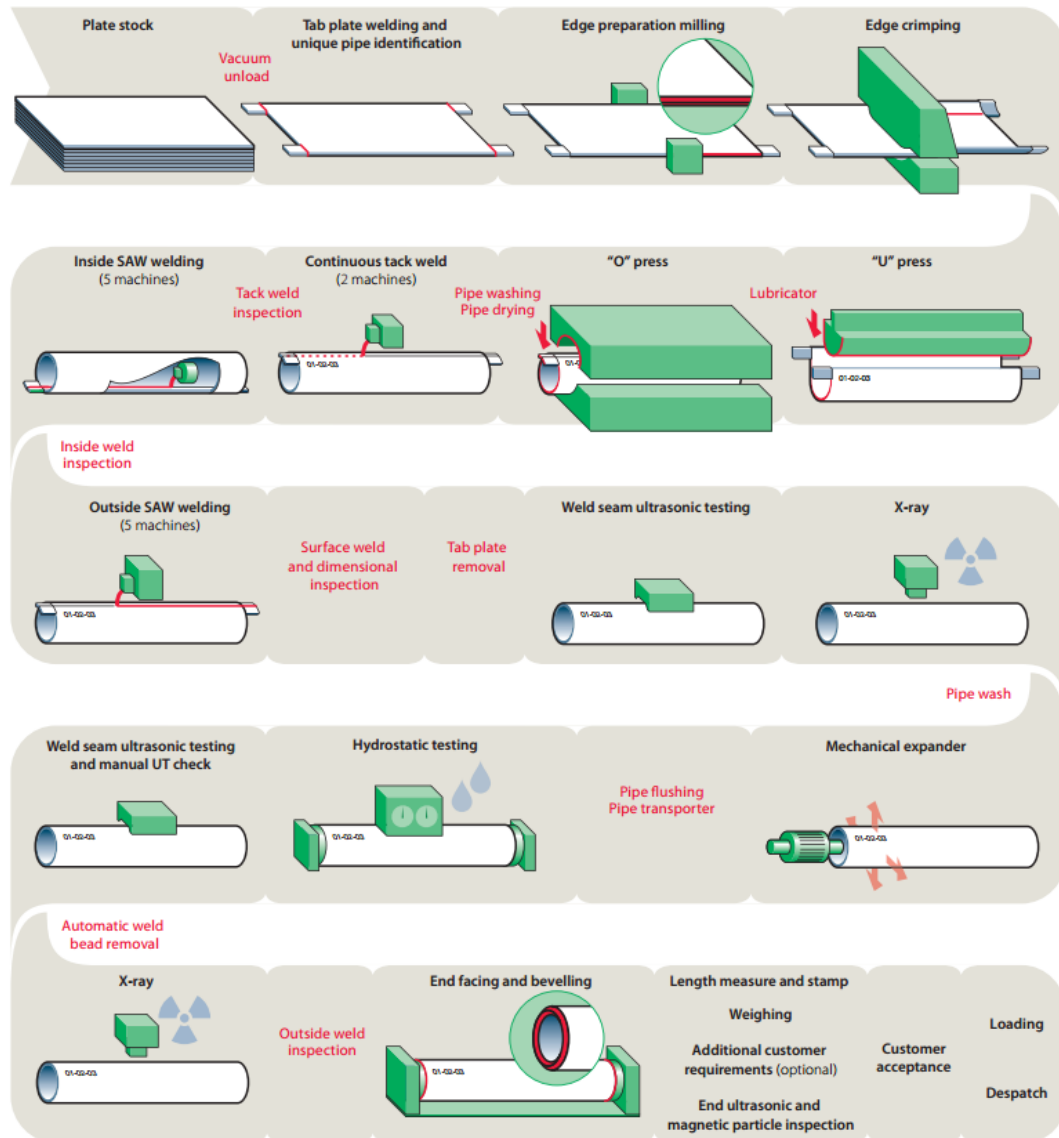


Figura 6 - Esquemático do Processo U-O-E DSAW para tubos [11].

2.2.3. Efeito dos elementos de liga nos aços API

A composição química exigida para os aços API tem bastante flexibilidade, contendo diferentes porcentagens de C, Mn, P, S e Si. Além desses, é possível adicionar elementos de liga tais como Nb, Ti e V, para melhorar as propriedades do aço conforme a sua aplicação, sendo a soma desses três elementos não maior do que 0,15% em massa,

para evitar que o endurecimento seja demasiadamente elevado, prejudicando a tenacidade à fratura [12].

A redução da segregação central formada durante o lingotamento contínuo das placas é fundamental, então a redução dos teores de C, Mn e P da liga é bem-vinda. Outras medidas necessárias quando nos interessamos por tubos resistentes a ambientes corrosivos são: a redução da presença de sulfetos na microestrutura do material, bem como a globulização das inclusões remanescentes [8].

A elaboração de aços API com resistência a HIC (*Hydrogen Induced Cracking* - Trincamento Induzido por Hidrogênio) começa no pré-tratamento do ferro-gusa, visando reduzir os teores de enxofre e fósforo, sendo a injeção de agentes dessulfurantes (como CaO, Na₂CO₃, CaC₂ e Mg) um item importante para atingir teores menores que 10 ppm e 20 ppm, respectivamente [13].

Nesta seção serão abordados os principais elementos presentes em aços da classe API, que influenciam nas suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão: C, Mn, P, S, Si, V, Nb e Ti.

- **Carbono:** é considerado o elemento que oferece a melhor relação custo/benefício para aumentar a resistência mecânica. No entanto, outros mecanismos de endurecimento são mais desejáveis para obter uma melhor soldabilidade, tenacidade e ductilidade. Aços ARBL devem ter baixo teor deste elemento para evitar as falhas originadas pela recombinação do hidrogênio atômico para H₂ em inclusões alongadas, e sua seguinte propagação em fases duras (como a perlita), mas não devem ser menores que 0,01%, pois podem provocar fratura intergranular na zona afetada termicamente em aços microligados ao nióbio quando expostos à corrosão por H₂S. É sugerido um conteúdo de carbono de aproximadamente 0,03% para favorecer o compromisso entre a resistência à corrosão e a fragilização por hidrogênio[14].
- **Manganês:** promove a diminuição da temperatura da transformação de austenita para ferrita, ocasionando o refinamento de grão, o que acarreta no aumento da resistência mecânica e da tenacidade [12]. Nas últimas décadas tem se substituído o carbono pelo manganês, já que este último produz uma melhor

tenacidade para um mesmo nível de resistência, mas limitado a um teor de 1,2%, pois valores superiores formam fases duras na microestrutura [15].

- **Fósforo:** aumenta o limite de escoamento e a resistência à corrosão, mas diminui a soldabilidade e a ductilidade. Acima de determinados teores torna o aço quebradiço [16]. Essa impureza tende a segregar durante a solidificação do aço, o que promove a formação de fases duras, diminuindo a resistência à fragilização por hidrogênio. Sendo assim, o teor de fósforo deve ser controlado para os mínimos valores possíveis (inferiores a 0,015%) [14].
- **Enxofre:** é uma impureza extremamente prejudicial, reduz a soldabilidade e a ductilidade. Nos aços comuns, o teor de enxofre é limitado a valores abaixo de 0,05% [17]. Em condições de serviço ácido, torna-se necessário o controle do teor de enxofre para níveis bem baixos (além de requisitos adicionais como, por exemplo, redução do fósforo e controle de inclusões nas chapas) para melhorar a resistência ao HIC, uma vez que essas são causadas pela recombinação do hidrogênio atômico em locais onde há inclusões. A combinação do enxofre com manganês forma partículas alongadas, que reduzem a energia ao impacto. A figura 7 mostra a influência do teor de enxofre em ensaios Charpy [13].

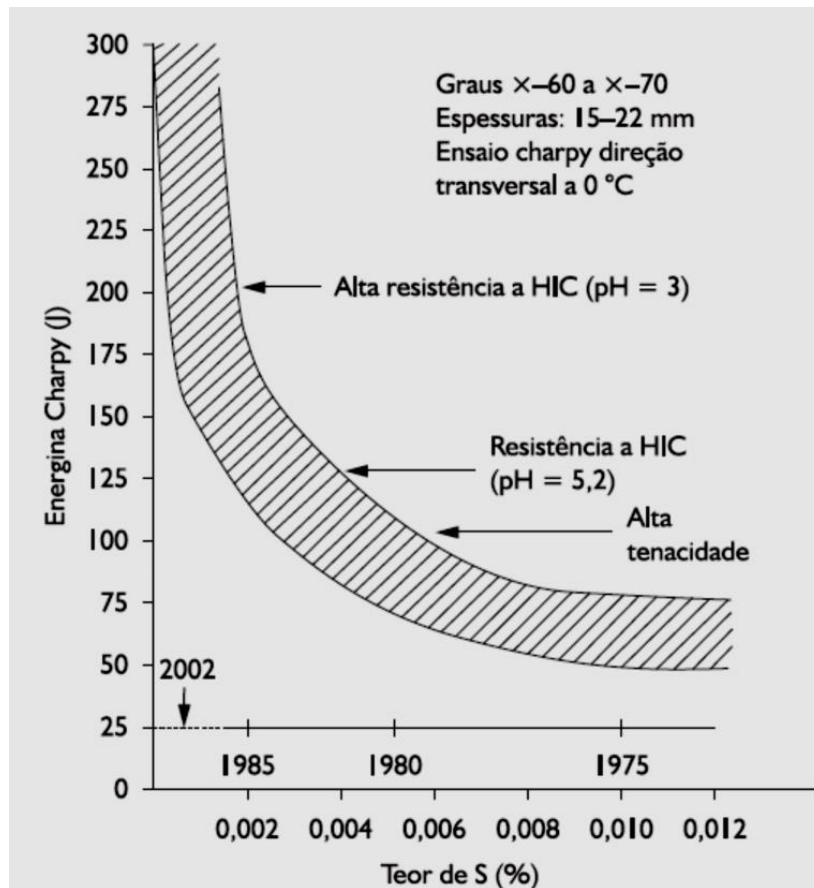


Figura 7 - Resistência ao impacto em função do teor de enxofre [13].

- **Silício:** assim como o manganês (e outros elementos como cromo, níquel e molibdênio), o silício favorece sensivelmente a resistência mecânica através do endurecimento por solução sólida. Atua como desoxidante do aço, reduzindo a porosidade [7].
- **Vanádio, Nióbio e Titânio:** os elementos mais importantes nos aços microligados. O **vanádio** proporciona um aumento na resistência mecânica através de endurecimento por precipitação. Nos aços de alta resistência o mecanismo principal de endurecimento é a fina precipitação de VN (nitreto de vanádio) na matriz ferrítica. O **nióbio** refina o grão ao retardar a recristalização da austenita e, por consequência, o seu crescimento, resultando em grãos de menores diâmetros, melhorando a resistência mecânica e a tenacidade. Precipita-

se normalmente como carbonitreto, enquanto o nitreto de nióbio raramente é formado, somente ocorrendo em aços com muito baixo teor de carbono e alto teor de nitrogênio. Por outro lado, nos aços com **titânio**, primeiro se precipitam os nitretos de titânio, e após todo o nitrogênio ser combinado, os carbonitretos são precipitados, caso exista titânio remanescente. O nióbio e o titânio também atuam de modo a evitar o empobrecimento de cromo via precipitação de carbonetos, o que ocasionaria fragilização localizada.

2.3. Hidrogênio em Aços

O hidrogênio é um átomo pequeno, com diâmetro próximo a $1,1 \text{ \AA}$, e o mais abundante elemento no universo. Interage com metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas e fragilizações, consequência apenas do hidrogênio permeado e não da totalidade daquele disponível na vizinhança. Na sua forma monoatômica de volume reduzido, a espécie é capaz de difundir rapidamente na malha cristalina, mesmo a baixas temperaturas [18].

A permeação de hidrogênio em diversos metais, principalmente nos aços e aços-ligas, vem sendo estudada devido à sua importância no processo de fragilização, como em presilhas, tubulações e no armazenamento de hidrogênio em algumas ligas metálicas. O interesse está em saber quais são os efeitos causados pela difusão de hidrogênio nos materiais metálicos e também na busca de formas para evitar a permeação e, conseqüentemente, a fragilização pelo hidrogênio. A fragilidade do aço à permeação do hidrogênio está ligada com a limpeza da superfície, seus componentes microestruturais, dureza do material e do nível de tensão aplicado na peça [19].

2.3.1. Interação Hidrogênio-Metal

O hidrogênio pode ser encontrado no interior dos metais na forma protônica (H^+), atômica (H^0) ou como molécula gasosa (H_2). Atualmente, é mais aceito que ele se difunda em estado protônico [20]. Além disso, o hidrogênio promove transformações de fase e pode causar a diminuição da tenacidade e da resistência através do ataque pelo hidrogênio e da fragilização. Ainda existem outros tipos de degradação induzido por hidrogênio, como a formação de lacunas e a formação de hidretos [21].

A Figura 8 representa a interação entre o hidrogênio e o metal, que consiste nas etapas de adsorção do gás hidrogênio, seguida de dissociação da molécula em átomos,

depois o hidrogênio atômico é recombinado e volta para o meio ou é absorvido pela superfície. Quando absorvido, então dentro do metal, o H^+ se difunde através da rede cristalina, podendo interagir com defeitos e lacunas da rede, partículas de segunda fase, precipitados, sendo aprisionado por eles ou reagindo quimicamente. Quando H^+ encontra-se em uma cavidade (poros, interfaces entre matriz e precipitados, ou seja, qualquer superfície livre), ele pode se recombinar formando bolhas de hidrogênio molecular (H_2), também conhecidas como *blister*. Na indústria de petróleo, onde a severidade do meio torna-se cada vez maior, o *blister* pode ser precursor de trincas catastróficas. Portanto, diversos ensaios são realizados para garantir que o material usado é pouco susceptível às irregularidades que causarão essas bolhas.

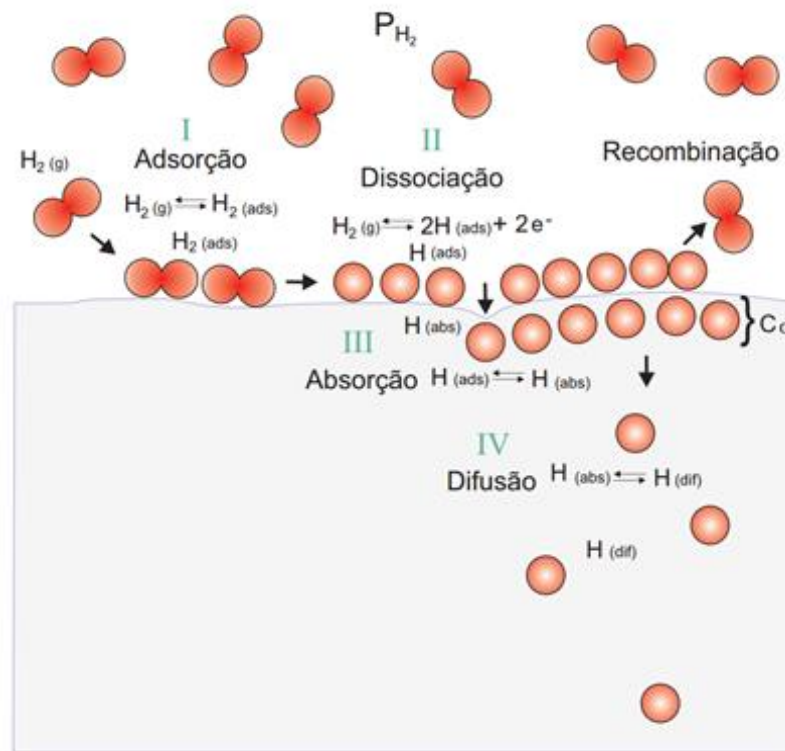


Figura 8 - Etapas da interação entre H_2 e metal [22].

Em geral, o hidrogênio dissolvido encontra-se nos interstícios da rede cristalina das ligas metálicas, preferencialmente nos sítios octaédricos das estruturas cúbicas de face centrada e no sítio tetraédrico das redes cúbicas de corpo centrado [23]. Estudos científicos [24] mostram que a geometria, tamanho e características desses sítios são fundamentais para a difusão de H^+ . O coeficiente de difusão de hidrogênio na rede cúbica de face centrada dos aços (austenita) é menor do que a difusividade na ferrita

(estrutura cúbica de corpo centrado), enquanto o coeficiente de solubilidade apresenta comportamento contrário.

2.3.2. Solubilidade, Difusividade e Permeabilidade.

Como o hidrogênio é dissolvido sob a forma de átomo nos metais, o equilíbrio entre o hidrogênio molecular no meio e os íons dentro da rede cristalina pode ser descrita pela Equação 1, a Lei de Sievert, respectiva ao equilíbrio químico em condição de gás ideal [25]:

$$C_L = S \cdot f^{0,5} \quad (1)$$

Onde a concentração de equilíbrio (C_L) do hidrogênio dissolvido na rede é proporcional à solubilidade (S) e à fugacidade (f). Contudo, deve-se atender à condição de temperatura e pressão. A solubilidade de um material determina o quanto ele é capaz de armazenar determinado elemento em sua matriz, sendo assim uma característica importante no estudo de novos materiais.

Em alguns processos onde a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação geralmente é necessário conhecer o perfil de concentrações dos átomos de hidrogênio dissolvidos no metal, e ainda como este perfil está relacionado com o tempo de reação [26]. Estas grandezas podem ser encontradas ao serem resolvidas as equações da primeira e segunda lei de Fick para a difusão [27].

A 1ª Lei de Fick, mostrada na Equação 2, é aplicada no estado estacionário. O fluxo difusivo J representa a velocidade do hidrogênio através da superfície exposta e é diretamente proporcional a uma força motriz, neste caso, o gradiente de concentração de hidrogênio ΔC . O J também é inversamente proporcional à resistência ao transporte, indicada pela distância percorrida Δx . O sinal negativo indica que a direção da difusão, considerada unidimensional no eixo x , é contrária à do gradiente de concentração. A partir dessas variáveis, o coeficiente de difusão D (determinado pela Equação 3) dependente da natureza das substâncias é determinado em dimensões de área/tempo [28].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

$$D = D_0 \cdot e^{-E_0/RT} \quad (3)$$

D_0 é o coeficiente intrínseco de difusão de hidrogênio, E_0 é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta do meio.

No estado transiente, a concentração e a distância até a superfície mudam com o tempo, e com isso a 1ª Lei de Fick já não é mais válida. Assim, para essa etapa se aplica a 2ª Lei de Fick (Equação 4) para poder seguir o comportamento espacial e temporal da concentração do hidrogênio[21]:

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

A 2ª Lei de Fick pode ser solucionada através de diversos métodos propostos pela literatura. Métodos esses que podem ser numéricos, analíticos ou matemáticos, mas em todos eles é necessário se estabelecer as condições iniciais e de contorno [22]. Experimentalmente o que se observa é o valor da difusividade aparente (D_{app}), valor relativo ao material com defeitos.

Considerando ainda, quando o fluxo atinge o estado estacionário (J_∞) em uma placa semi-infinita [25]:

$$J_\infty = D \frac{(C_{x=0} - C_{x=t})}{t} \quad (5)$$

Onde t é a espessura transversal total da amostra. Considerando ainda a condição de equilíbrio químico para um gás ideal (Equação 1) e assumindo a espessura da amostra desprezível ($C_{x=t} = 0$). O fluxo pode ser expresso como [25]:

$$J_\infty = \frac{DS}{t} \sqrt{f} \quad (6)$$

Da Equação 6 considera-se a relação DxS (difusividade vezes solubilidade) é definida como sendo a permeabilidade (P) do material. A permeabilidade é definida como a quantidade de hidrogênio afluente na saída de uma membrana por unidade de tempo, por unidade de espessura da membrana.

2.3.3. Sítios Aprisionadores de Hidrogênio

No interior do material, o hidrogênio interage com diversos tipos de possíveis sítios aprisionadores, que são defeitos da própria rede cristalina do metal, discordâncias, lacunas, contorno de grão, inclusões, precipitados, impurezas e interfaces entre fases,

quando o material é composto por mais de uma fase [25, 29, 30]. Eles recebem essa nomenclatura, pois geram um campo de tensões na rede formando armadilhas que, literalmente, podem aprisionar os átomos de hidrogênio.

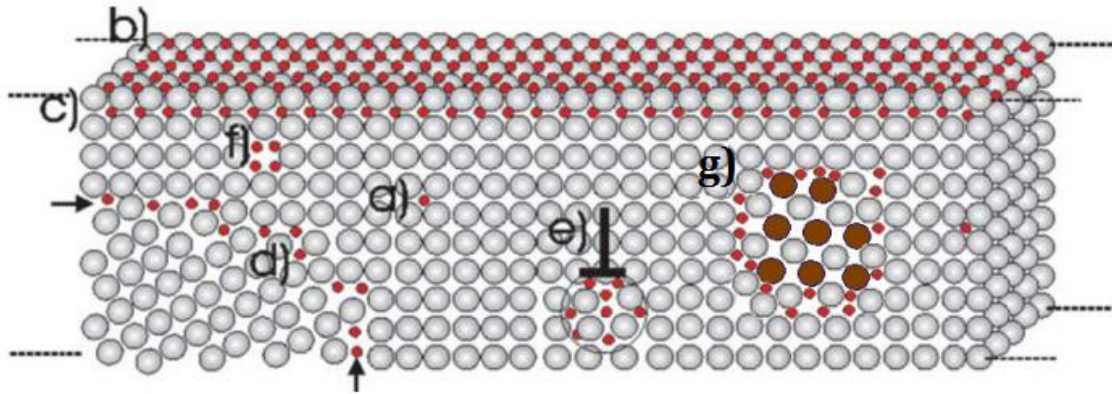


Figura 9 - Tipos de aprisionadores de hidrogênio. (a) Sítios intersticiais, (b) adsorvido na superfície, (c) adsorvido na subcamada, (d) contornos de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas, (g) interfaces de precipitados [31].

Estes locais da rede cristalina atraem o hidrogênio porque existe uma probabilidade finita de salto e porque o tempo de residência nestes locais é mais longo do que em um sítio normal de difusão, o que se deve a maior energia de ligação do hidrogênio com as armadilhas [32]. A Figura 10 mostra uma possível configuração energética do hidrogênio difundindo na rede e aprisionado na mesma. Pode-se observar que um sítio aprisionador possui o comportamento de um poço energético, em que o hidrogênio só conseguirá sair se superar essa barreira. Para tanto, ele deve dispor de uma alta energia de ativação [30].

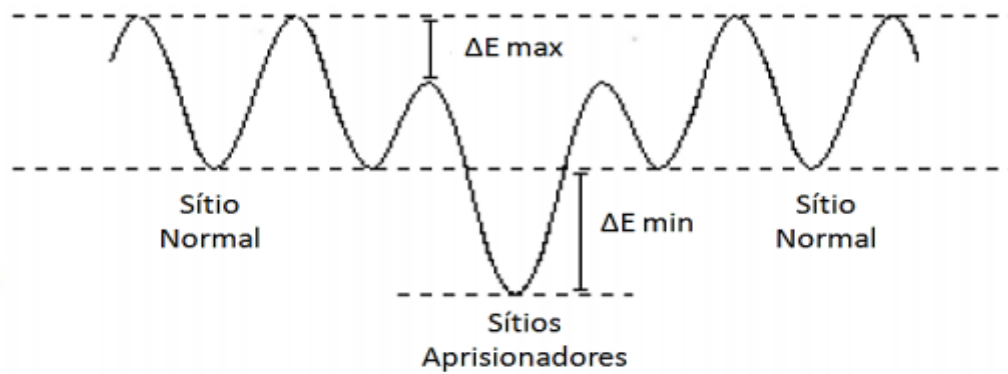


Figura 10 - Esquema simplificado da distribuição de energia potencial entre H-Me perto de um sítio aprisionador (adaptado de [33]).

A consequência dos aprisionadores é o aumento da solubilidade aparente, diminuição da difusividade aparente e, conseqüentemente, o aumento do tempo de difusão. Há também a possibilidade de mudança da cinética de permeação devido a uma variação da atividade entre hidrogênio e superfície e a favorecer a fragilização do material [34].

As armadilhas são classificadas em duas categorias [35]:

- Armadilhas fracas ou reversíveis: elementos microestruturais que capturam e cedem o hidrogênio à rede cristalina. No que diz respeito às armadilhas reversíveis, elas atuam como fonte de hidrogênio fragilizante, tanto em altas como em mais baixas temperaturas. Isso pode ser afirmado devido aos baixos valores das energias de ligação entre o hidrogênio e este tipo de armadilha. Armadilhas fracas representam um grande perigo ao material, pois existe um equilíbrio dinâmico nas suas proximidades, o que faz com que o hidrogênio se desprenda da armadilha à medida que ocorre a difusão de outros átomos do componente para longe do defeito, passando a estar disponíveis na região de seu entorno.
- Armadilhas fortes ou irreversíveis: elementos microestruturais que capturam o hidrogênio e não o cedem à rede cristalina. Estas são descritas como as armadilhas mais seguras para o metal. O hidrogênio permanece aprisionado, sem possibilidade de difundir-se pela rede cristalina do material, então não costuma haver fragilização devido à presença do elemento. De fato, quando o hidrogênio fica preso em

determinado defeito, ligado a ele devido a uma alta energia de ligação, ele passa a não estar disponível para deslocar-se pelos interstícios da rede, o que se traduz em uma diminuição da concentração de hidrogênio potencialmente fragilizante.

No entanto, quando se considera a temperatura e, logo, a energia associada à vibração térmica dos átomos da rede, o comportamento das armadilhas pode sofrer alterações, principalmente pela energia de vibração térmica, favorecendo a liberação de hidrogênio das armadilhas. Nestes casos, armadilhas ditas fortes podem passar a ser consideradas fracas [35]. A Tabela 3 mostra alguns valores de energia de ligação entre o hidrogênio e armadilhas presentes em aços. Assume-se que uma armadilha é “forte” quando está acima de 30 kJ/mol.

Tabela 3 - Energia de ligação do hidrogênio com diferentes armadilhas que podem estar presentes em aços [35].

| Hidrogênio-Armadilha | Energia de Ligação (KJ/mol) |
|----------------------------------|-----------------------------|
| H-Sítio Intersticial | 7,7 |
| H-Átomos em Solução sólida | |
| C | 3,3 |
| H | 4,2 |
| Ni | 7,7 |
| Mn | 8,7 |
| Ni | >12,5 |
| V | 15,4 |
| Nb | 15,4 |
| Ti | 26,0 |
| O | 68,5 |
| Ta | 94,6 |
| H-contornos de grãos | 29-59 |
| H- Junção tripla de grãos | >77 |
| H-Discordâncias | |
| Espiral | 20-30 |
| Mista | 58,6 |
| H- Interface de compostos | |
| AlN | 48-65 |
| Fe ₃ C | 84,0 |
| TiC | 94,6 |
| H-H ₂ (numa cavidade) | 28,6 |
| H-Superfície Livre | 70,7 |

2.3.4. Fragilização pelo Hidrogênio

A presença de hidrogênio em metais é um fenômeno que provoca na grande maioria dos casos uma perda nas suas propriedades mecânicas, como perda de ductilidade e tenacidade à fratura. Este fenômeno é conhecido por fragilização pelo hidrogênio e foi identificado por Daniels no século XIX, tendo seu primeiro caso em tubulações nos Estados Unidos da América em 1954 [36]. Esse tipo de deterioração pode ser ligado a processos de corrosão (exemplo: corrosão por H₂S) e de controle de corrosão (exemplo: proteção catódica), sendo assim, atualmente este fenômeno é intensamente estudado para prevenir a falha em tubulações.

Atualmente, esse processo não é completamente compreendido e a detecção de fragilização por hidrogênio, em particular, parece ser um dos aspectos mais difíceis do problema. A fragilização não afeta todos os materiais metálicos de forma igual, os mais vulneráveis são aços de alta resistência, ligas de titânio e ligas de alumínio [37], pelo efeito das armadilhas, conseqüentemente existe uma necessidade de novas abordagens para melhorar a gestão de hidrogênio nestes materiais. Uma abordagem possível é a utilização de armadilhas de hidrogênio específicas, a fim de reduzir e controlar o nível de hidrogênio difusível [28].

A fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer através de dois tipos: fragilização pelo hidrogênio interna (FHI) e fragilização por hidrogênio externa (FHE). A FHI ocorre quando o material apresenta hidrogênio disperso em seu interior devido a algum processo de fabricação ou soldagem, já a FHE ocorre quando o material está em uso em algum meio contendo hidrogênio [36].

A FHE na superfície interna de um tubo utilizado na indústria do petróleo ocorre devido aos fluidos que passam em seu interior, que muitas vezes contém H₂S. A FHE na superfície externa da tubulação ocorre devido à proteção catódica, ou até mesmo devido à corrente de interferência originada na proteção de outras tubulações e/ou equipamentos [38].

O mecanismo da fragilização pelo hidrogênio pode ser explicado através de diversas teorias presentes na literatura. Estas teorias foram propostas por alguns autores e são capazes de explicar a permeação e fragilização pelo hidrogênio nos materiais:

Teoria das pressões internas:

Uma das teorias mais antigas da fragilização pelo hidrogênio, proposta inicialmente em 1941 por Zapffe e Sims [39] para explicar a diminuição da plasticidade de aços quando a concentração de hidrogênio ultrapassa a solubilidade. De acordo com essa teoria, a fragilização ocorre pela difusão do hidrogênio no interior da rede cristalina até seu acúmulo em algum defeito interno, como microporosidades, onde se recombinaria na forma molecular, desenvolvendo pressões internas suficientes para formação de microtrincas.

Essa teoria não explica a existência da fragilização pelo hidrogênio em pressões reduzidas de hidrogênio, a reversibilidade da fragilização por hidrogênio após desgaseificação e a dependência da taxa de deformação e temperatura, sendo então um mecanismo válido apenas para a nucleação de trincas em altas concentrações de hidrogênio. [40]

Teoria da adsorção da superfície:

Sugerida por Petch e Stables [41], esta defende que o hidrogênio se adsorve na superfície livre criada adjacente à ponta da trinca, diminuindo a energia livre e também o trabalho para a fratura do metal, baseado nas formulações de Griffith. Com isso, a trinca pode crescer até em níveis de tensões menores do que a tensão limite para ambientes não agressivos.

Uma das inconsistências dessa teoria é o fato de porque só o hidrogênio adsorvido age como fragilizante, se outros elementos mais facilmente adsorvidos também teriam efeito similar na energia superficial, mas não atuam efetivamente como fragilizantes. Outro caso é que ela não prevê o crescimento descontínuo das trincas que é observado na fratura pelo hidrogênio.

Teoria da decoesão:

Inicialmente estudada por Troiano [42], recebendo posteriormente importantes contribuições pelo estudo feito por Oriani *et al.*[43], essa teoria consiste na ideia de que a abertura e propagação da trinca se dão quando a tensão na ponta da trinca excede a tensão crítica de coesão entre átomos metálicos, e que tal tensão crítica é diminuída na presença de hidrogênio. Essa perda de coesão da rede cristalina se dá pela interação eletrônica entre o átomo de hidrogênio e o ferro, quando o aumento da força de repulsão entre os átomos causa um espaçamento entre átomos vizinhos [35].

Estudos [44,45] comprovaram uma queda significativa na energia de coesão dos átomos de ferro, de cerca de 30%, sob os efeitos do hidrogênio. A teoria de decoesão é um modelo válido para explicar a fragilização pelo hidrogênio a baixas concentrações de hidrogênio, casos de reversibilidade com desgaseificação, assim como o avanço de trincas estacionárias provocadas pelo aumento de pressão de H₂ a uma carga constante [36].

Teoria da formação de hidretos:

Primeiramente proposto a partir dos trabalhos de Johnson [46], essa teoria se baseia na degradação de alguns metais e ligas (principalmente de não-ferrosos, como nióbio, vanádio, tântalo, paládio, zircônio e tório) em ambientes ricos em hidrogênio. Quando há uma concentração grande de hidrogênio, ocorre precipitação de hidretos na ponta da trinca, que são mais frágeis e possuem menor resistência que a matriz. Essas partículas de hidretos frequentemente têm a forma de plaquetas e mostram orientação preferencial no reticulado.

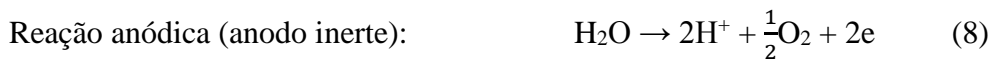
No caso de aços, esse modelo não tem sido considerado viável por causa da instabilidade do hidreto de ferro. Esse mecanismo já foi efetivamente observado por Birnbaum e Grossbeck em ligas de nióbio [47].

2.3.5. Fontes de Hidrogênio

O hidrogênio que se incorpora ao metal é resultado de procedimentos decorrentes da manufatura, estocagem ou ambiente de trabalho [48]. Há, basicamente, duas fontes principais nas quais esta espécie se integra ao componente metálico:

- a) Hidrogênio em metal fundido, como na aciaria ou soldagem. Nesse caso, a solubilidade no aço é reduzida drasticamente na temperatura de solidificação e o metal fica supersaturado [49]. Essa carga de hidrogênio é reversível porque é causada principalmente pelo acúmulo nas posições intersticiais;
- b) Hidrogênio resultante da redução de H^+ na corrosão ou em reações eletrolíticas [50], como na decapagem ácida, na eletrodeposição de metais ou em um superdimensionamento da proteção catódica [51].

A seguir é demonstrado por equações químicas como acontece essa disponibilidade de hidrogênio em algumas etapas da produção industrial [52]:



2.4. Corrosão pelo H_2S

Corrosão é a destruição ou deterioração de um material devido à reação química ou eletroquímica com seu meio. Sendo assim, é necessária a aplicação de ciência e trabalho para prevenir ou controlar a corrosão de maneira econômica e segura. Existe um grande interesse prático neste estudo uma vez que a corrosão causa um prejuízo estimado em torno de 1,5 a 3,5% do PIB nos países industrializados [52].

A adoção de uma ou mais formas de proteção contra a corrosão dos metais deve levar em conta aspectos técnicos e econômicos. São adotados inibidores de corrosão, proteção catódica e modificação do metal como formas de proteção [52].

Há crescente investimento em minimizar a agressividade da corrosão em dutos submarinos. A água do mar é um eletrólito muito forte, constituído de matéria orgânica viva, com grandes quantidades de sais e gases dissolvidos. A corrosão pelo CO_2 é conhecida como *sweet corrosion* por não ser um tipo de corrosão muito severa para a maioria dos metais. No entanto, a corrosão pelo H_2S é considerada muito mais severa e, por isso, é tratada como *sour corrosion*. A grande maioria dos materiais metálicos

utilizados comercialmente, incluindo muitas das ligas resistentes à corrosão (CRA, do inglês, *corrosion resistant alloys*), é susceptível à corrosão na presença deste gás [38].

2.4.1. Origem do H₂S na Indústria do Petróleo

O sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc. Na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações [53].

A formação dos compostos de enxofre está diretamente ligada à própria formação do petróleo. O enxofre é utilizado pelas plantas para produzir uma substância orgânica que passa à cadeia alimentar, que ao sofrer decomposição retorna à água como sulfato. Parte da matéria orgânica oriunda da produção vegetal, que inclui compostos de enxofre, entra em sedimentos aquáticos, que, sob condições geológicas específicas, irão se converter em carvão e petróleo, respectivamente. Nesses depósitos orgânicos, o sulfato presente na água sofre diversas transformações, sendo ele responsável pela origem das diferentes espécies que contém enxofre, inclusive as que estão presentes no petróleo, como o H₂S [54].

Nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. Os mecanismos de geração de H₂S necessitam de uma fonte de enxofre, dentre as quais podemos citar: sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄); um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxirredução [53].

Além disso, outro mecanismo de produção de compostos sulfurados está relacionado com a própria extração do óleo que é acompanhada de uma significativa produção de água, chamada de água de produção, que compõe a maior parte do rejeito

da indústria petrolífera. Quanto mais tempo um campo de petróleo for explorado, maior a sua produção de água [55], devido ao mecanismo de recuperação secundária de poços através da injeção de vapor de água, sendo tal água rica em nutrientes e em microrganismos, o que provoca o aumento da quantidade de gás sulfídrico nos campos petrolíferos [56].

2.4.2. Interação do H₂S com Metais

A interação do gás sulfídrico com metais pode ser catastrófica, já que o H₂S é um gás muito corrosivo. Quando um aço está em contato com o H₂S, o produto de corrosão é uma camada de um filme de sulfeto de ferro (FeS), formada na superfície. Essa camada, teoricamente, funcionaria como uma proteção contra a corrosão, no entanto, esse filme raramente é uniforme e é ainda facilmente arrancado da superfície do metal, deixando uma pequena região exposta ao ambiente corrosivo [38].

Essa região se torna anódica em relação à maior parte da superfície coberta ainda pelo sulfeto de ferro. Com isso, o aço apresentará elevadas taxas de corrosão localizada através de pites que irão se desenvolver nas regiões anódicas. A figura 11 representa esse processo:

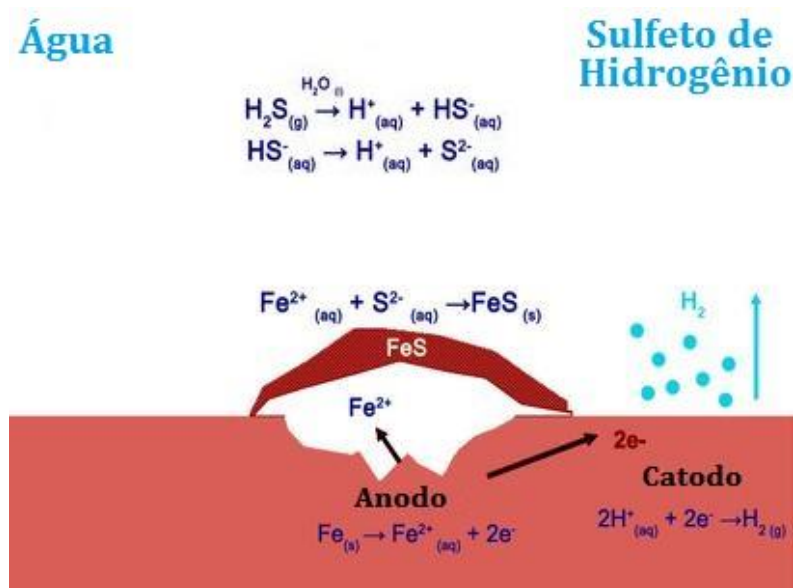


Figura 11 - Mecanismo de atuação da Corrosão por H₂S (adaptado de [57]).

Os íons H^+ presentes na solução sofrem reações de redução, combinando-se com os elétrons liberados pelo metal formando hidrogênio atômico na superfície. Na ausência de H_2S , 98% dos átomos de hidrogênio formados pela corrosão do aço em meios ácidos combinam-se formando gás hidrogênio na superfície do metal, o restante difunde para o interior do aço. Mas, na presença de H_2S , a cinética da reação de formação de hidrogênio molecular é retardada, atrapalhando a reação de recombinação do hidrogênio, fazendo com que o teor de hidrogênio que difunde para o interior do material aumente em até 10 vezes [58, 59].

Os principais danos causados pelo H_2S na indústria de petróleo são os classificados como corrosão sob tensão por sulfetos (CSTS), quando o metal está exposto ao ambiente corrosivo e submetido a tensões trativas ao mesmo tempo. A CSTS é uma combinação da corrosão sob tensão (corrosão localizada resultando na formação de um pite que, mesmo em pequenas dimensões, atua como um micro concentrador de tensões. – mecanismo anódico) e fragilização pelo hidrogênio (mecanismo catódico) [38].

2.4.3. Aspectos do Filme de Sulfeto de Ferro

Como citado anteriormente, o produto da corrosão do aço em meio contendo H_2S é um filme de sulfeto de ferro. Estes filmes variam muito em termos de composição, estequiometria e, portanto, poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, concentração de sulfetos, existência de cloretos, tempo de formação, fase – líquida ou gasosa - em que foram formados, dentre outros.), podendo haver interconversão entre os diferentes tipos de estruturas. A Tabela 4 mostra as principais espécies de sulfeto de ferro: mackinawita, pirrotita, greigita, smitita, marcassita, pirita e FeS cúbico, sendo que somente este último não ocorre espontaneamente na natureza [60].

Tabela 4 - Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades [60].

| Substância | Mackinawita | FeS cúbico* | Pirrotita | Greigita | Smitita | Marcassita | Pirita |
|---|-------------------|-------------|----------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------|-----------------------|
| Fórmula | $Fe_{(1+x)}S$ | FeS | $Fe_{(1-x)}S$ | Fe_3S_4 | $Fe_{(3+x)}S_4$ | FeS_2 | FeS_2 |
| Varição estequiométrica | x = 0,057 a 0,064 | --- | x = 0,14 a 0,00 | -- | x = 0 a 0,25 | deficiente em S | deficiente em S ou Fe |
| Estrutura cristalina | tetragonal | cúbica | arseneto de Ni ou hexagonal | tio-espinélio de Fe | super-rede romboédrica | ortorrômbica | cúbica |
| Cor | preta | --- | marrom ou preta (troilita – FeS) | --- | marrom | amarela | amarela |
| Energia livre padrão de formação kcal.mol ⁻¹ (kJ.mol ⁻¹) | -22,3 (-93,2) | --- | -32,5 (-135,8) | - 69,4 (-290,2) | --- | -35,6 (-148,8) | -38,3 (-160,1) |
| E ⁰ calculado (V) | 0,043 | --- | 0,264 | 0,0614 | --- | 0,36 | 0,39 |

As características dos filmes de sulfeto de ferro formados afetam diretamente a corrosão, a absorção de hidrogênio e a tendência de trincamento induzido por H₂S. Sabe-se que a proteção fornecida por estes filmes depende muito do tipo de composto formado (composição química e estrutura cristalográfica) e, conseqüentemente, de suas condições de formação [60].

A mackinawita é considerada o primeiro produto formado na corrosão pelo H₂S devido à alta cinética de reação direta do H₂S com o ferro, podendo converter em outros sulfetos de ferro dependendo das condições ambientais. A mackinawita é sempre esperada para curto tempo de exposição, enquanto que a pirrotita é mais comum em longos tempos de exposição do aço carbono. A greigita e a pirita são mais provavelmente formadas em soluções com alto pH, potenciais e livre de oxigênio [61]. A proteção contra corrosão é maior nas fases pirita e pirrotita do que na fase inicial mackinawita [62].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Aço API 5L X80

Neste trabalho o material utilizado foi obtido a partir de um tubo de aplicação pipeline produzido pelo processo UOE DSAW, a partir de um aço de grau X80, classificado assim pela norma API 5L.



Figura 12 - Tubo utilizado para obtenção de material.

O aço X80 é um ARBL conforme citado anteriormente, e suas propriedades mecânicas e de composição química podem ser vistas nas tabelas 1 e 2. Como visto, trata-se de um aço carbono com elementos de liga que aumentam a resistência mecânica e melhoram seu funcionamento em ambientes corrosivos.

Esse material foi utilizado para a produção de corpos de prova de dois desenhos diferentes, um para utilização em ensaios eletroquímicos em célula multiteste e o outro para ensaios de tração sob baixa taxa de deformação. Além disso, foi feita a caracterização do material, com identificação das fases presentes, tamanho médio de grão, teor de inclusões e microdureza Vickers.

3.2. Célula Multiteste

Para entender como o átomo de hidrogênio se difunde dentro do metal e interage com defeitos utilizamos o ensaio de permeação, que consiste basicamente em impor eletroquimicamente um gradiente de concentração a uma membrana metálica e observar a quantidade de hidrogênio afluente.

Os ensaios de permeação de hidrogênio têm grande importância em atividades de avaliação e seleção de materiais para uso em presença de H_2S . São utilizados também em sistemas de monitoramento de corrosão nos quais se busca quantificar em

tempo real a quantidade de hidrogênio que permeia através das paredes de reservatórios, vasos de pressão e dutos.

A célula multiteste (Figura 13) é um dispositivo que permite a realização de ensaios de permeação com respostas rápidas, além de ensaios eletroquímicos diversos, tais como ruído eletroquímico, resistência à polarização linear, impedância e potencial. O grande diferencial da multiteste é efetuar ensaios de permeação com tempos de resposta reduzidos devido à utilização de espessuras reduzidas nos seus elementos sensores, enquanto os sensores extrusivos convencionais têm como elemento sensor a parede do equipamento, que usualmente possui espessura muito superior.

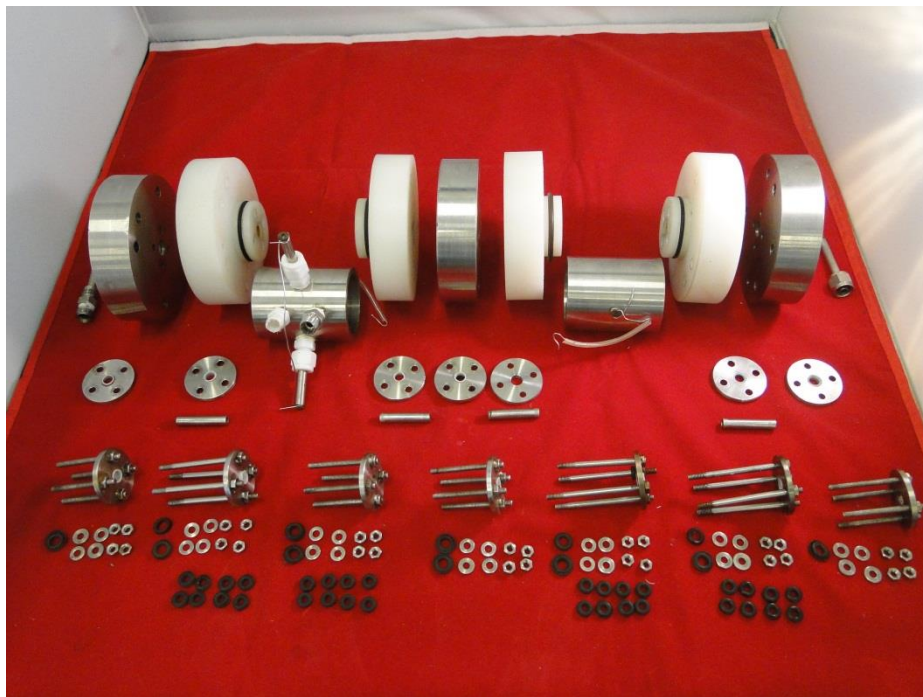


Figura 13 - Célula multiteste desmontada.

O corpo de prova do material de teste (aço API 5L X80) é um pequeno tubo, revestido por uma camada externa de níquel, que funciona como eletrodo de trabalho (ET). A forma e a dimensão do corpo de prova respeitam a norma ASTM G148, e pode-se observá-lo na figura 14.

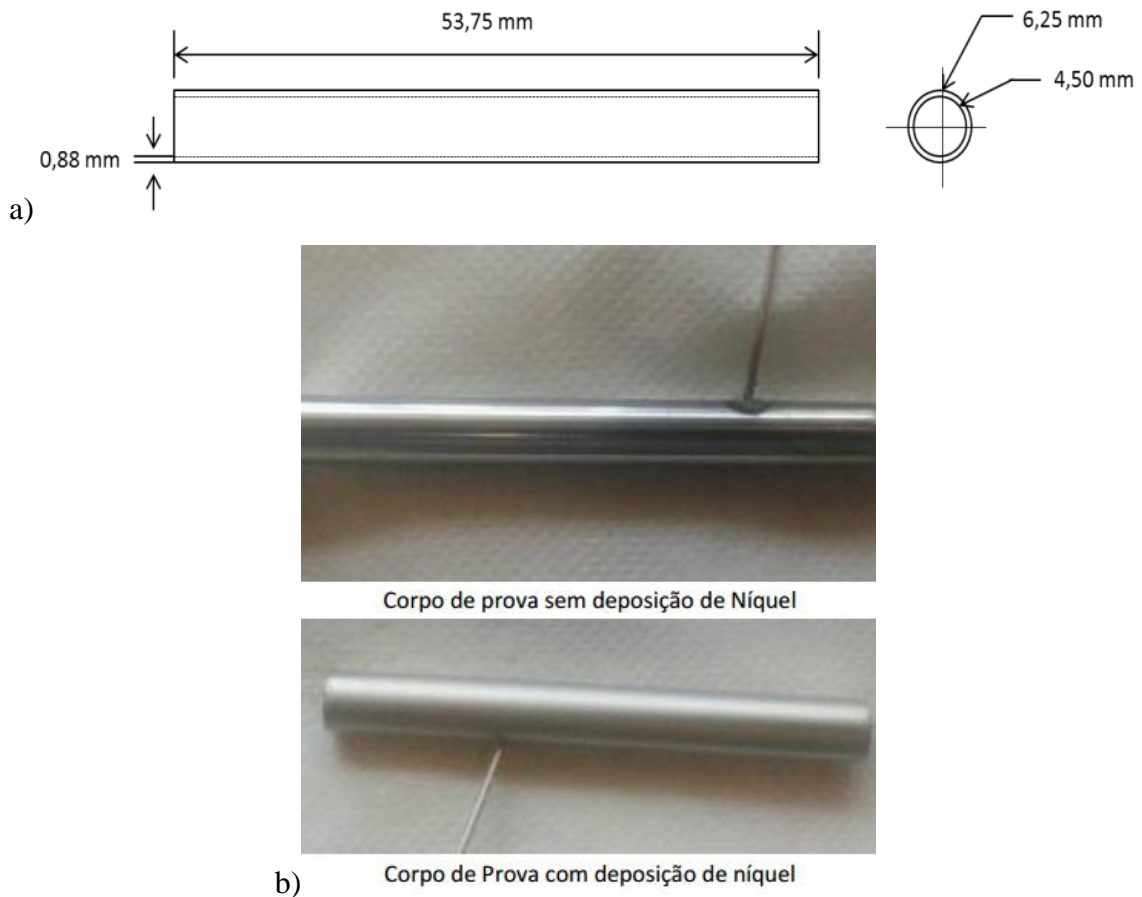


Figura 14 - Corpo de prova: a) Desenho técnico; b) fotos.

Antes do revestimento com o níquel eletroquímico, a superfície das amostras de aço API 5L X80 foi tratada com lixa (granulações de 100, 200, 300, 400, 600), em seguida, soldado o contato elétrico, limpa com água destilada em banho ultrassônico e acetona. Neste trabalho, o corpo de prova foi recoberto com um filme de aproximadamente $25\mu\text{m}$ de espessura de níquel, com a eletrodeposição realizada tendo base nas leis de Faraday.

$$m = e \cdot A \cdot d \quad (13)$$

Onde m é a massa, e é a espessura, A a área da superfície depositada e d a densidade do níquel. A solução enriquecida de níquel utilizada foi $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30g/L; H_3BO_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.

Foi utilizada uma densidade de corrente (J) de $30\text{mA}/\text{cm}^2$. Deste modo, sabendo a área a ser depositada, pode-se chegar a corrente (I) a ser aplicada na célula eletroquímica, através da equação:

$$I = J \cdot A \quad (14)$$

Sabendo, então, a massa de níquel a ser depositada e a corrente a ser aplicada, o tempo necessário t pode ser encontrado através da equação:

$$t = \frac{m.F.Z}{MM.I} \quad (15)$$

Sendo F = constante de Faraday ($96500\text{C}/\text{mol}$); Z = número atômico e MM = massa molar; através dos cálculos chegou-se a um tempo de deposição de 41 minutos com uma corrente de 310mA .



Figura 15 - Sistema para eletrodeposição de níquel. Podem ser observados o potenciostato e agitador magnético.

Na montagem da célula, esse eletrodo é disposto dentro de um tubo de diâmetro maior, de aço inoxidável AISI 316L, que representa o contra-eletrodo (CE) do sistema.

Dois cilindros de liga Hastelloy C276, ligados entre si, são atravessados, devidamente isolados por conexão plástica, na espessura do eletrodo auxiliar em direção ao meio reacional (NaOH 1M) de forma que um eletrodo de referência (ER) é incorporado ao sistema.

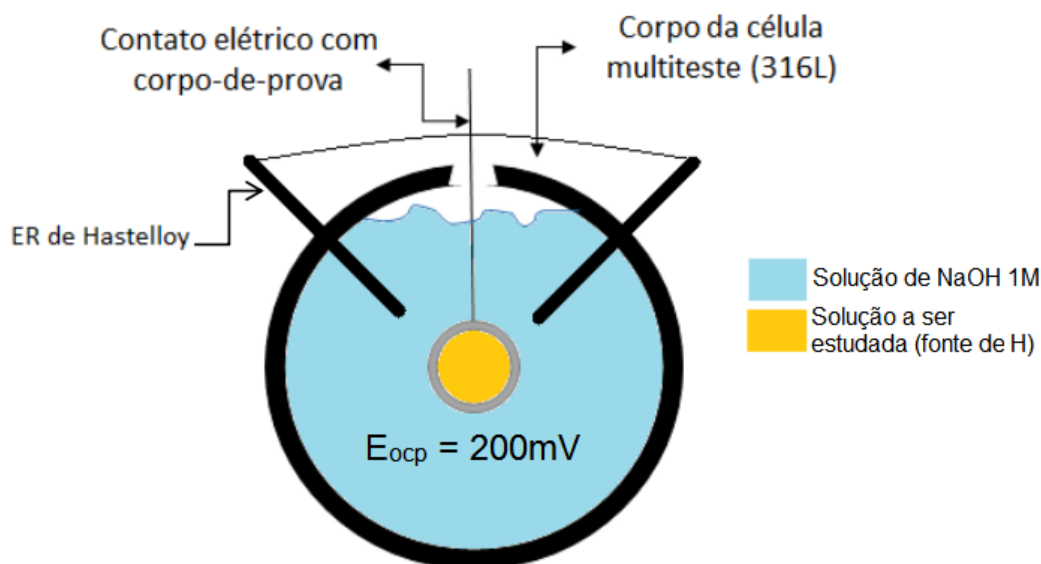


Figura 16 - Corte transversal para ilustrar o interior da unidade de permeação.

Nesse trabalho a célula multitestes é montada com dois módulos de permeação em série, ou seja, cada ensaio irá repercutir o resultado de dois corpos de prova, e não houve montagem dos módulos de medidas de outros ensaios (EIS, LPR, etc.). A multitestes é levada ao sistema no qual será realizado o ensaio, que consiste de uma autoclave fabricada com liga de alta resistência Hastelloy C276, com capacidade volumétrica de 2,2 L, uma bomba para recircular a solução, borbulhador, exaustor e linhas de gases conectados diretamente na autoclave. Os gases utilizados nesse trabalho foram N_2 (usado para desaerar) e H_2S , sendo este último usado em duas condições diferentes: 100% de H_2S e em mistura 10% de H_2S e 90% de N_2 . A solução na autoclave é 3,5% NaCl, mantida à pressão e temperatura ambiente.

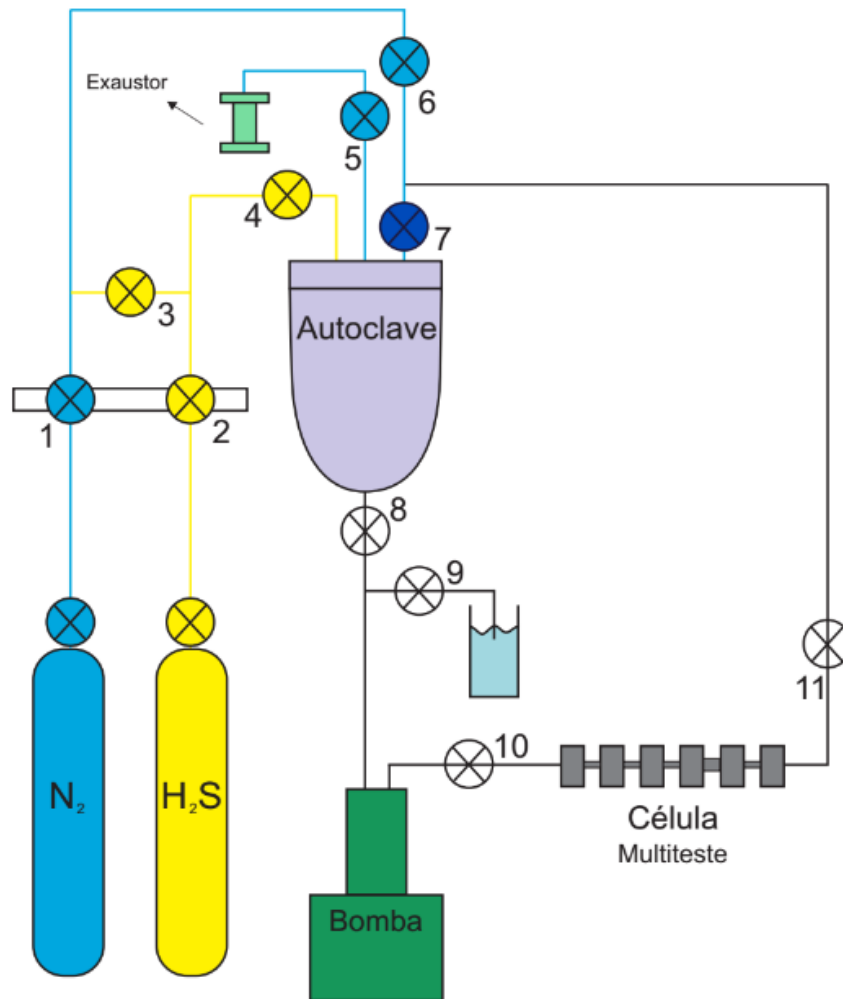


Figura 17 - Circuito para o ensaio de permeação em célula multitestes.

O primeiro passo a ser dado consiste na desaeração do circuito fechado, com o objetivo de evitar qualquer interferência de outros gases no procedimento. O sistema de aquisição de dados é conectado, estabilizando-se o potencial de corrosão. Logo após é aplicado +200mV em relação a esse potencial, monitorando como resposta a leitura da corrente. No interior do corpo de prova passa um fluxo de NaCl 3,5% (água do mar) continuamente, e quando vai ser feita a permeação, aplica-se junto a ele gás H₂S (100% ou 10% dependendo do ensaio) que será a fonte de hidrogênio neste trabalho.

O carregamento é feito gerando hidrogênio na superfície interna da amostra, que ao ser absorvido permeia através da espessura da membrana. Na superfície externa do corpo de prova, todo o hidrogênio que chega é oxidado. O objetivo é forçar que a concentração na saída seja nula, tornando conhecidas, portanto, as condições de contorno do problema. No entanto, uma parcela dos átomos de hidrogênio se recombina

em hidrogênio molecular. Essa parcela não é medida e prejudica a medida de permeação. Para evitar esse problema é que foi feita a eletrodeposição de níquel na superfície do corpo de prova, pois este inibe a formação de moléculas de hidrogênio, causando a oxidação completa de todo o fluxo de H₂ afluyente. O fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato.

Após a corrente de detecção se estabilizar no valor máximo, foi feita a desgaseificação da solução. No final desse processo, foi iniciada a segunda permeação com a passagem de H₂S. Nessa segunda etapa, espera-se que os sítios da matriz metálica já estejam ocupados pelo hidrogênio, facilitando a permeação.

O sistema de aquisição de dados é composto por um potenciostato da GAMRY INSTRUMENTS modelo reference 600, acoplado a um multiplexador EMC8 com cabos coaxiais de blindagem dupla ligados à célula multiteste. Os scripts para utilização do software foram desenvolvidos no LNDC.

3.2.1. Coeficientes de Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade

A partir dos dados de correntes adquiridos pelo sistema, é projetado na tela um gráfico de densidade de corrente por tempo, chamado curva de permeação de hidrogênio. A partir desse gráfico é possível obter as magnitudes das propriedades de interação. A difusividade é obtida a partir do transiente de corrente, a permeabilidade é obtida a partir do produto entre o fluxo no estado estacionário e a espessura da membrana, e a solubilidade é obtida indiretamente, pelo quociente entre a permeabilidade e a difusividade.

O ensaio de permeação pode ser operado a partir de dois modos de polarização: galvanostático ou duplo-potenciostático. Neste trabalho foi utilizado o modo duplo-potenciostático, que consiste em aplicar um potencial catódico no compartimento de geração e no de detecção um potencial anódico. Dessa forma as condições de contorno são satisfeitas: uma concentração constante na geração e nula na saída.

Para obter o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}), a curva de permeação deve ser ajustada ao modelo matemático correspondente ao modo empregado para realizar o ensaio, para isso alguns métodos de ajuste consistem em procurar um único ponto do transiente da curva de permeação. Os principais métodos estão expostos na tabela abaixo:

Tabela 5 - Métodos para calcular a difusividade aparente [22].

| Métodos para calcular a difusividade | | | |
|--------------------------------------|---|-------------------------------|------------------------------|
| Tempo | Metodologia | Galvanostático | Duplo-potenciostático |
| Retardo t_{lag} | t para $0,63 = J/J_{\infty}$ | $D = \frac{L^2}{2t_{lag}}$ | $D = \frac{L^2}{6t_{lag}}$ |
| Médio $t_{1/2}$ | t para $0,50 = J/J_{\infty}$ | $D = \frac{0,14L^2}{t_{1/2}}$ | $D = \frac{0,2L^2}{t_{1/2}}$ |
| Inflexão t_b | Interseção da tangente ao ponto de inflexão e $J=0$ | $D = \frac{0,17L^2}{t_b}$ | $D = \frac{0,14L^2}{t_b}$ |

O método utilizado neste trabalho foi o do tempo médio, $t_{1/2}$. Neste, procura-se no transiente de permeação o tempo para o qual o fluxo de hidrogênio atinge a marca de 50% do fluxo estacionário J_{∞} . Com esse tempo definido, e conhecida a espessura da amostra, a difusividade é calculada facilmente.

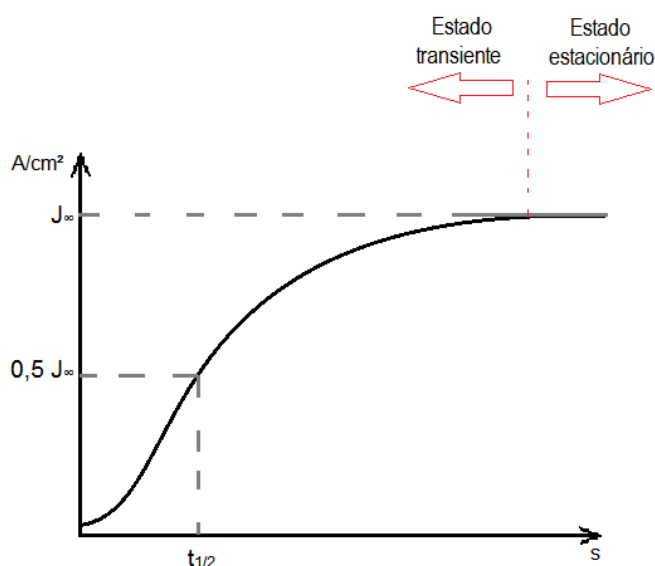


Figura 18 - Gráfico esquemático de permeação e utilização do método do $t_{1/2}$.

Com o valor de J_{∞} do gráfico, também é facilmente calculada a permeabilidade e a solubilidade, como foi dito no primeiro parágrafo dessa seção.

No presente trabalho, foram feitos 6 ensaios de permeação de hidrogênio em célula multiteste, sendo eles:

- 3 ensaios com concentração de 10% H₂S;
- 3 ensaios com concentração de 100% H₂S;
- Cada ensaio composto por 2 corpos de prova, contando assim com 6 corpos de prova para cada condição, ou 12 no total;
- Cada ensaio contou com 2 permeações, o que gerou 24 medidas de difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Os resultados estão dispostos no capítulo seguinte.

3.3. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação

Os ensaios de tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD) têm o objetivo de avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de um material, comparando ensaios ao ar e em meio agressivo. Essa característica é dada pela razão entre as ductilidades, que se for igual a 1,0 indica que não há susceptibilidade à corrosão sob tensão. Esse ensaio é normatizado pela norma ASTM G129.

A taxa de deformação tem uma função importante nos ensaios de tração, pois se ela for muito alta a influência do meio não será avaliada, ou seja, o material sofrerá ruptura devida apenas à tração. Analogamente, se a taxa de deformação for extremamente baixa, o material irá sofrer ação apenas do meio agressivo.

No presente trabalho, o ensaio de BTD foi modificado de modo que fosse possível, simultaneamente, a ocorrência de um ensaio de permeação de hidrogênio, passando a solução pelo interior do corpo de prova (análogo aos ensaios de permeação da seção anterior).

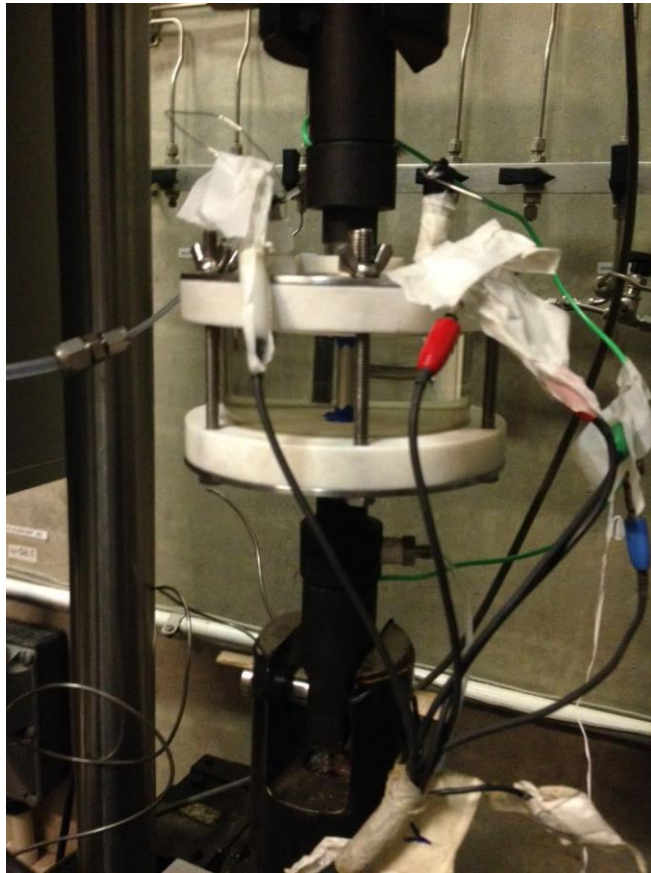


Figura 19 – Ensaio de BTDA montado.

O corpo de prova do material de teste (aço API 5L X80) foi projetado seguindo a norma ASTM G129, com um furo longitudinal em seu interior para a passagem de solução. Abaixo segue o desenho técnico dos corpos de prova utilizados:

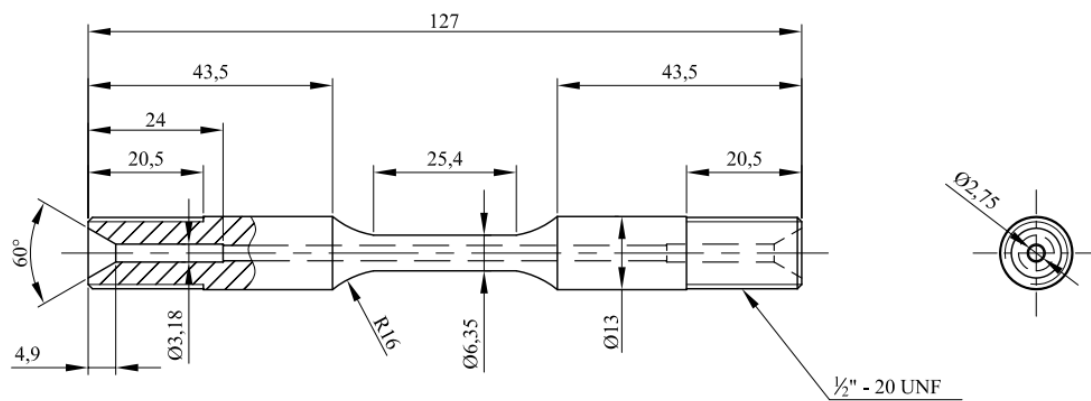


Figura 20 - Desenho técnico do corpo de prova utilizado.

Assim como nos corpos de prova para ensaios de permeação, a superfície das amostras de aço API 5L X80 foi tratada e recoberta com um filme de níquel, com a

eletrodeposição realizada seguindo as equações (13), (14) e (15). Em relação à seção anterior, foi modificada somente a área útil do corpo de prova, e conseqüentemente a corrente aplicada (180mA).

Para não acontecer deposição fora da área útil, o resto do corpo de prova foi protegido com teflon, borracha transparente e esmalte incolor. Posteriormente, a amostra foi limpa (com retirada do esmalte com acetona) e foi aplicada fita isolante líquida.



Figura 21 - Corpo de prova pronto para o ensaio.

O corpo de prova, então, é inserido na montagem de uma célula eletroquímica, sendo o eletrodo de trabalho do sistema. A célula conta com um tubo de aço inoxidável AISI 316L, que representa o contra-eletrodo, e também dois cilindros de liga Hastelloy C276 ligados entre si, em contato com a solução que preenche a célula (NaOH a 1M), que formam um eletrodo de referência. Essa célula montada pôde ser vista na Figura 19, no início da seção.

A célula eletroquímica é, então, fixada na máquina do ensaio de tração, e ligada a um circuito de permeação similar ao ensaio em célula multiteste. Os gases utilizados nesse ensaio também foram N_2 e H_2S , sendo este último nas mesmas duas condições: 100% de H_2S e em mistura 10% de H_2S e 90% de N_2 . A solução na autoclave é 3,5% NaCl, mantida à pressão e temperatura ambiente.

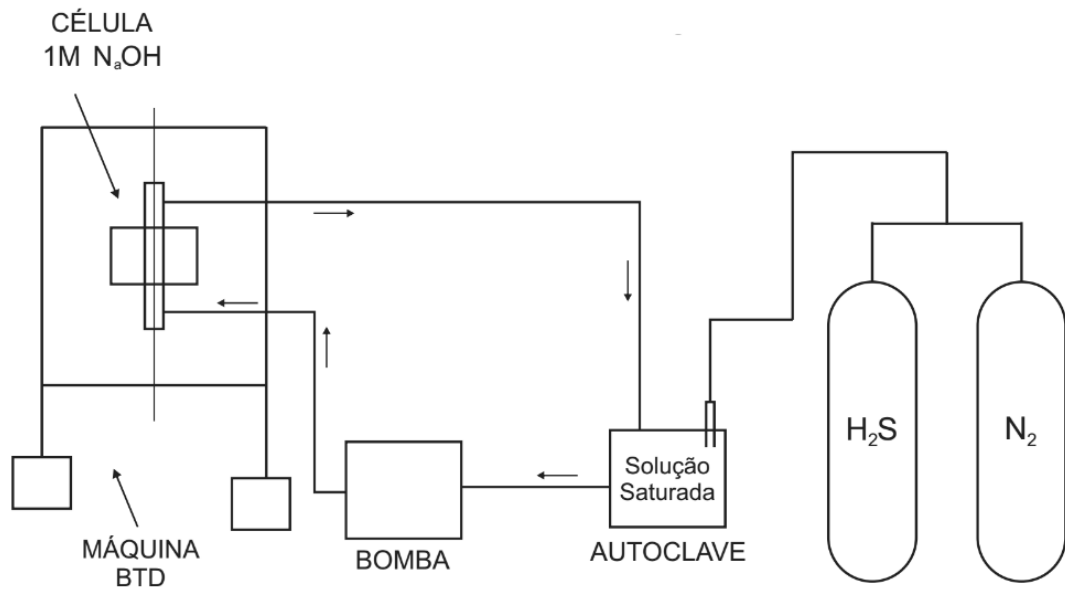


Figura 22 - Esquema do circuito do ensaio.

O sistema de aquisição de dados da permeação é o mesmo do ensaio na multiteste, mas com somente um canal de leitura. O cálculo dos coeficientes de difusividade, permeabilidade e solubilidade seguem o descrito na seção 3.2.1.

A máquina de ensaio de tração está ligada a um computador que faz o monitoramento da tensão e deformação, utilizando um sistema automatizado desenvolvido pelo grupo de Controle, Automação, Eletrônica, Instrumentação e Software (CAEIS/LNDC/UFRJ). A leitura do programa permite a análise do limite de resistência, tensão de ruptura, limite de escoamento, deformação e tempo para ruptura do teste.

O corpo de prova, após seu rompimento, é levado para um aparelho de medição de perfil para que seja avaliada a redução de área após cada ensaio. Esse valor é usado para comparar com o valor encontrado para ensaio ao ar.

No presente trabalho, foram feitos 4 ensaios tração sob baixa taxa de deformação com a metodologia modificada, sendo:

- 2 ensaios com concentração de 10% H₂S;
- 2 ensaios com concentração de 100% H₂S;

- Cada ensaio composto por 1 corpo de prova, contando assim com 2 corpos de prova para cada condição, ou 4 no total;
- Cada ensaio contou com 1 permeação, o que gerou 4 medidas de difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Os resultados de alongamento, redução de área tempo para falha e permeação estão dispostos no capítulo seguinte.

3.4. Caracterização do Aço

A caracterização do aço API 5L X80 consistiu em dois procedimentos: ensaios de dureza e caracterização microestrutural.

O ensaio de dureza foi realizado através do método Vickers de medição, de acordo com a norma ASTM E384. Esse método consiste na microidentação da superfície do material com um penetrador de diamante. O perfil de dureza foi medido em uma máquina Micromet 5104 da empresa Buehler®.

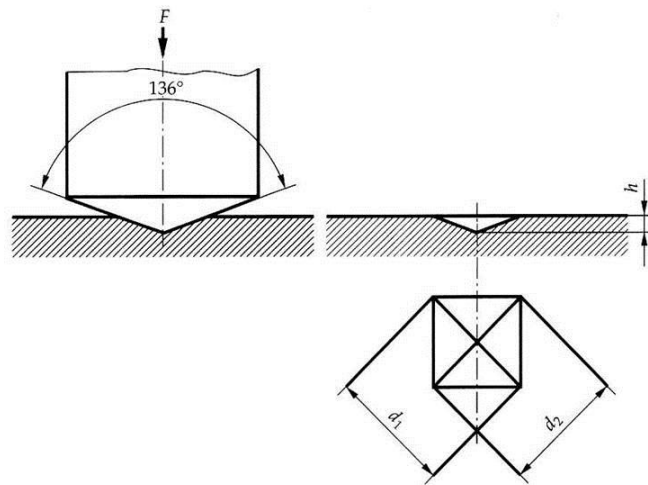


Figura 23 - Esquema da indentação no teste de dureza Vickers

A dureza Vickers HV é dada por:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \cong 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (16)$$

No qual d é a média de d_1 e d_2 .

Para revelação da microestrutura, os corpos de prova foram preparados metalograficamente sendo cortados, embutidos a frio em resina, lixados com lixas de

granulometrias de 100 a 1500, polidos com pasta de diamante (3 μ m e 1 μ m) e atacados quimicamente. O ataque químico consistiu na imersão em Nital a 3% por aproximadamente 30 segundos.

A amostra então foi levada a um microscópio ótico da marca ZEISS, modelo Imager.M1mm, onde foram feitas micrografias por meio do software AxioVision. Essas imagens foram utilizadas para encontrar o teor de inclusões no metal, a partir do software de tratamento de imagem ImageJ, e o tamanho médio de grão.

Para o cálculo do tamanho médio de grão foi utilizado o método de Jeffries, seguindo a norma ASTM E112. O número de grãos por milímetro quadrado N_a , é calculado por:

$$N_a = f(N_{interior} + \frac{N_{interceptado}}{2}) \quad (17)$$

Onde f é o multiplicador Jeffries (200 para aumento 1000x), $N_{interior}$ é o número de grãos completamente dentro do círculo de teste (de 79,8mm de diâmetro), e $N_{interceptado}$ é o número de grãos atravessados pelo círculo de teste. A área média do grão, A , é o recíproco de N_a , ou seja, $1/N_a$, e o diâmetro médio do grão, d , é a raiz quadrada de A . Esse diâmetro não possui significado físico porque representa um grão quadrado. O tamanho de grão ASTM pode ser calculado com:

$$G = (3,321928 \cdot \log_{10} N_a) - 2,954 \quad (18)$$

Os resultados estão dispostos no capítulo seguinte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Aço

O aço do presente trabalho teve sua microdureza auferida pelo ensaio Vickers. Os resultados estão expostos na Figura 34 e Tabela 6.

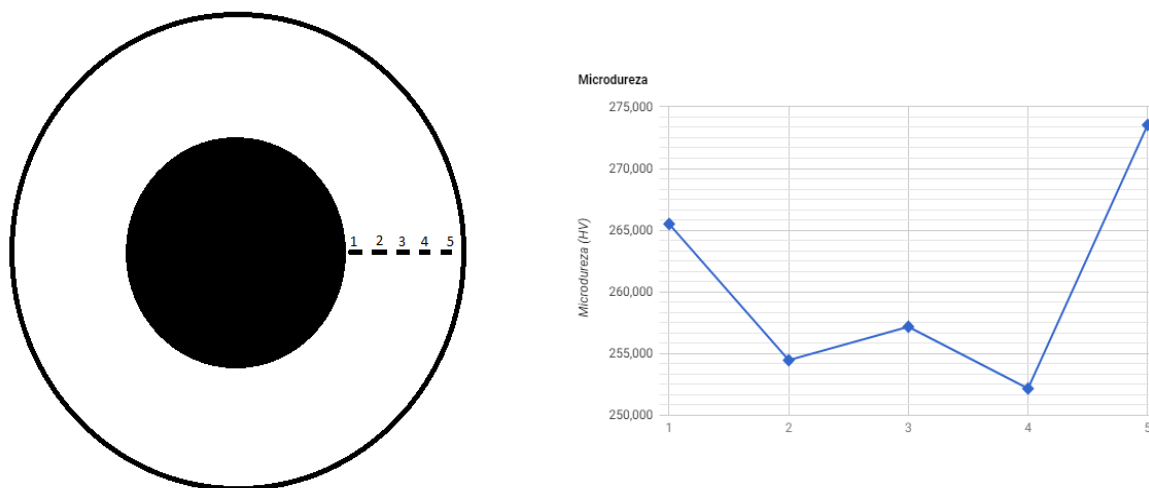


Figura 24 - Resultados de microdureza Vickers

Tabela 6 - Microdureza Vickers do material.

| Material | Dureza (HV) | Desvio Padrão |
|----------------|-------------|---------------|
| Aço API 5L X80 | 260,6 | 7,9 |

Após o procedimento de preparação para análise metalográfica, descrito na seção 3.4, as micrografias a seguir foram obtidas por microscopia ótica.

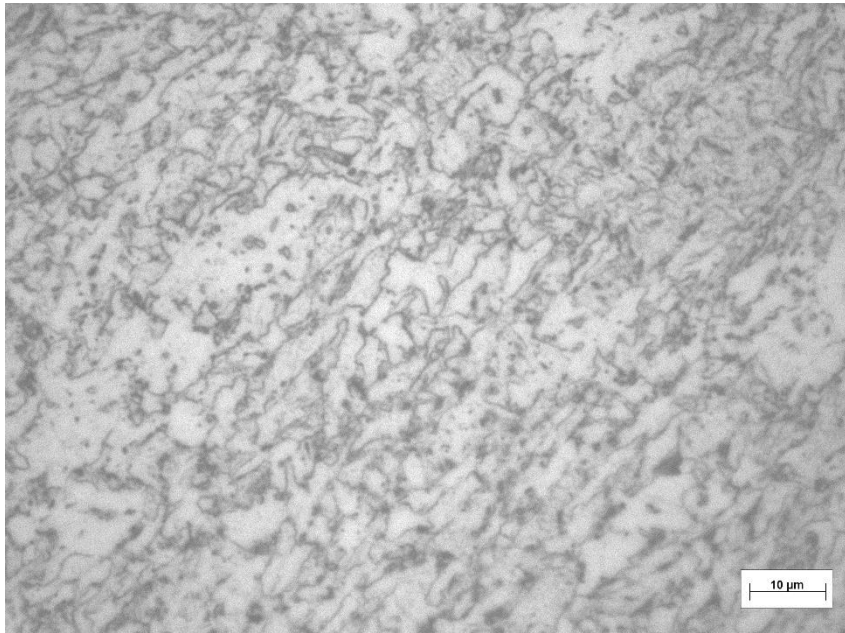


Figura 25 - Micrografia com aumento de 1000x.

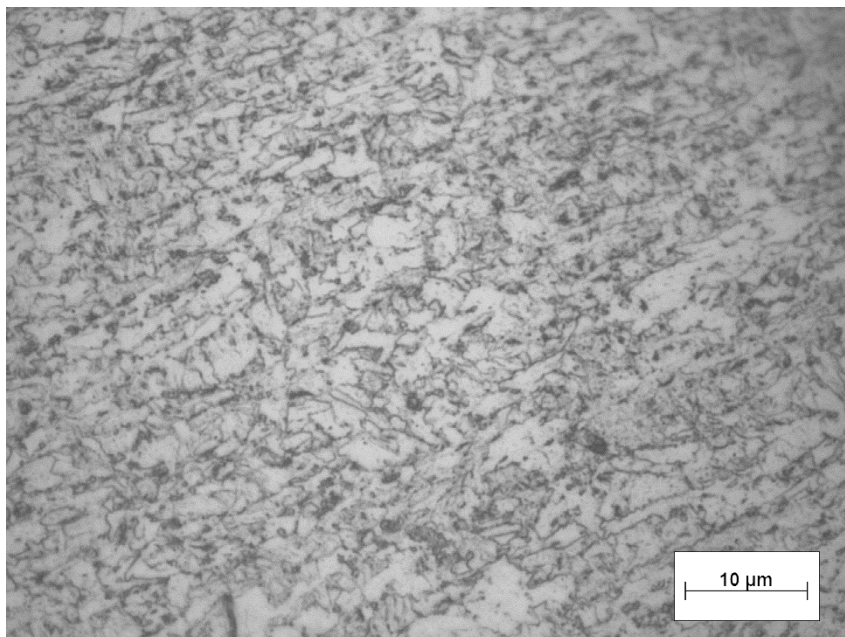


Figura 26 - Micrografia com aumento de 1000x.

Nas imagens relativas à microestrutura do material estudado (Figuras 25 e 26), podemos perceber o pequeno tamanho de grão e a heterogeneidade no formato destes. Visualizamos a presença de grãos de ferrita (mais claros) e bainita (grãos escuros).

Além disso, a análise do teor de inclusões retornou os valores demonstrados na Tabela 12, enquanto a medida do tamanho médio de grão está detalhada na tabela 13, calculada a partir da equação 17.

Tabela 7 - Teor de inclusões.

| Imagem | Teor de Inclusões (%) |
|-----------------------|-----------------------|
| A | 1,83 |
| B | 1,18 |
| C | 1,00 |
| D | 1,30 |
| Média: | 1,33 |
| Desvio Padrão: | 0,31 |

Tabela 8 - Tamanho de grão.

| Imagem | $N_{interior}$ | $N_{interceptado}$ | N_a (grãos/mm ²) | A (mm ²) | d (mm) | G |
|--------|----------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|----------|------|
| 1 | 19 | 29 | 6700 | 1,49E-04 | 1,22E-02 | 9,8 |
| 2 | 21 | 15 | 5700 | 1,75E-04 | 1,32E-02 | 9,5 |
| 3 | 25 | 23 | 7300 | 1,37E-04 | 1,17E-02 | 9,9 |
| | | Média: | 6566,7 | 1,54E-04 | 1,24E-02 | 9,7 |
| | | Desvio Padrão: | 660 | 1,60E-05 | 6,41E-04 | 0,15 |

Os dados dispostos indicam que o material ensaiado é um aço ferrítico-bainítico, com tamanho de grão pequeno e baixo teor de inclusões. Esses resultados influenciam diretamente na permeação de hidrogênio pelo corpo de prova, pela presença de sítios aprisionadores. Como foi dito na seção 2.3.3, contornos de grão são armadilhas com elevada energia, portanto, são fortes aprisionadores, resultando em uma diminuição da difusividade aparente [34, 35].

4.2. Ensaio de Permeação

Os ensaios de permeação em célula multiteste foram realizados com dois corpos de prova por vez, em duas diferentes condições de pressão parcial de H_2S : 10% H_2S e 100% H_2S , mantendo a pressão atmosférica, e usando uma solução de 3,5% NaCl. Cada condição do ensaio foi feita três vezes, e os gráficos gerados pela medida de densidade de corrente estão dispostos a seguir, da Figura 27 à Figura 38.

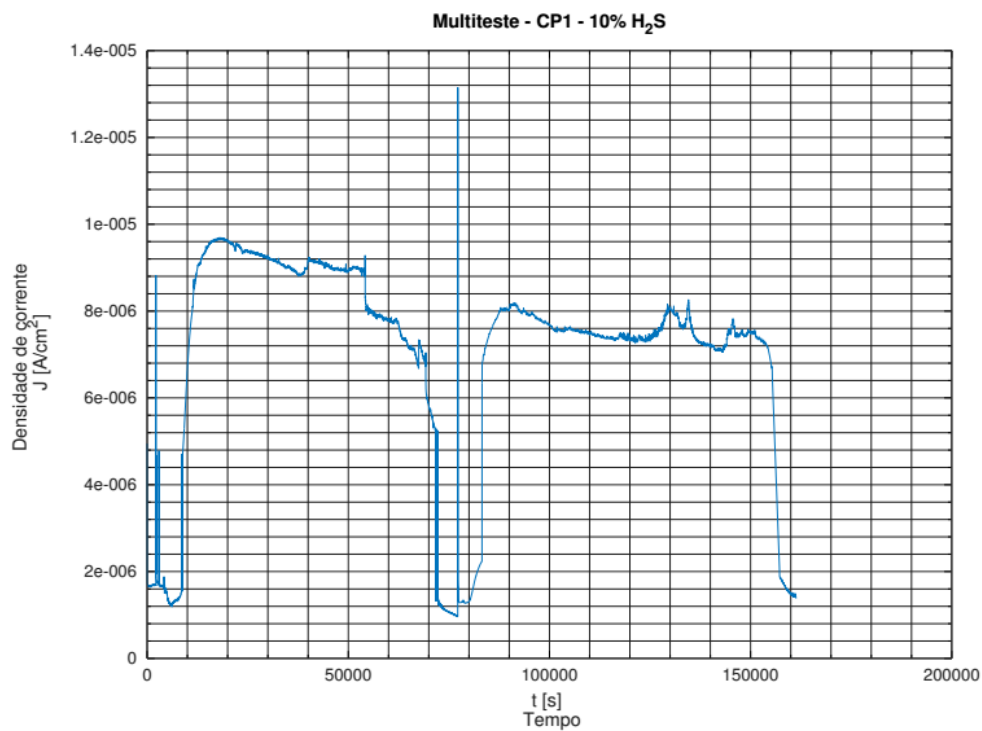


Figura 27 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP1.

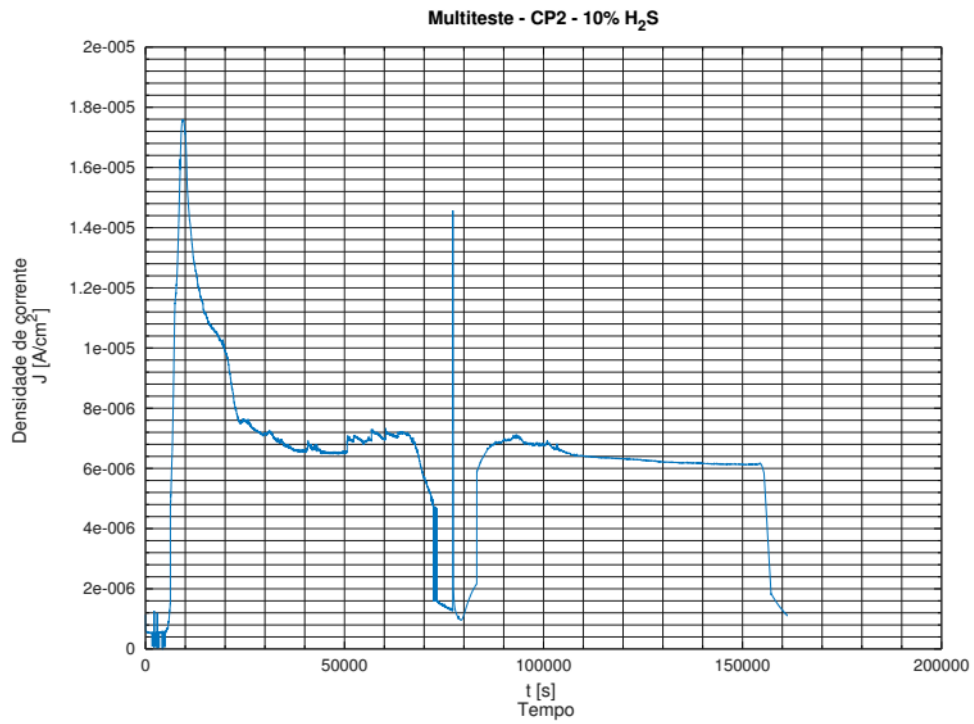


Figura 28 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP2.

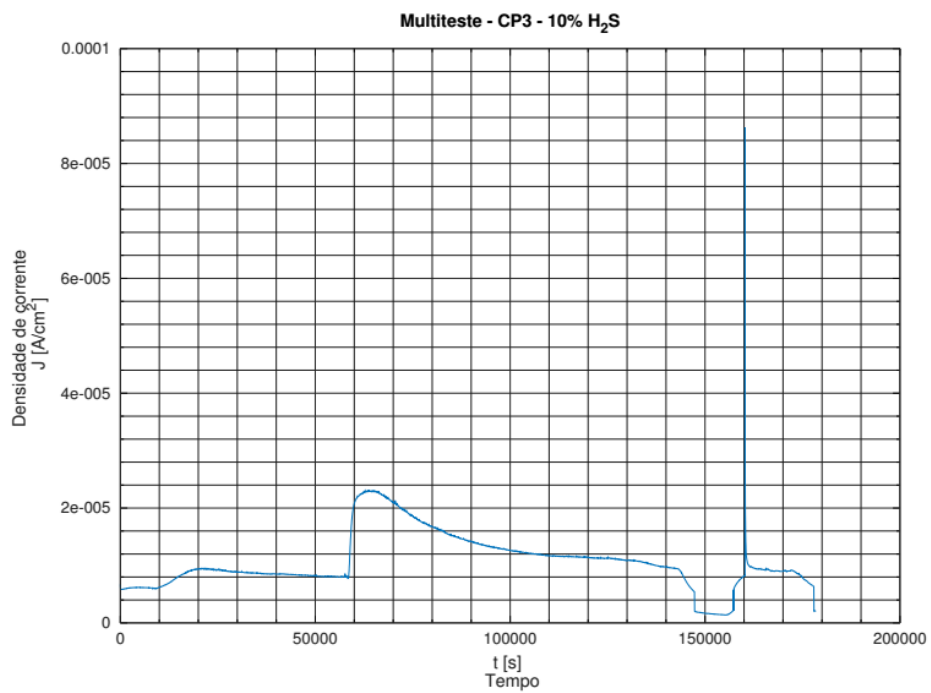


Figura 29 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP3.

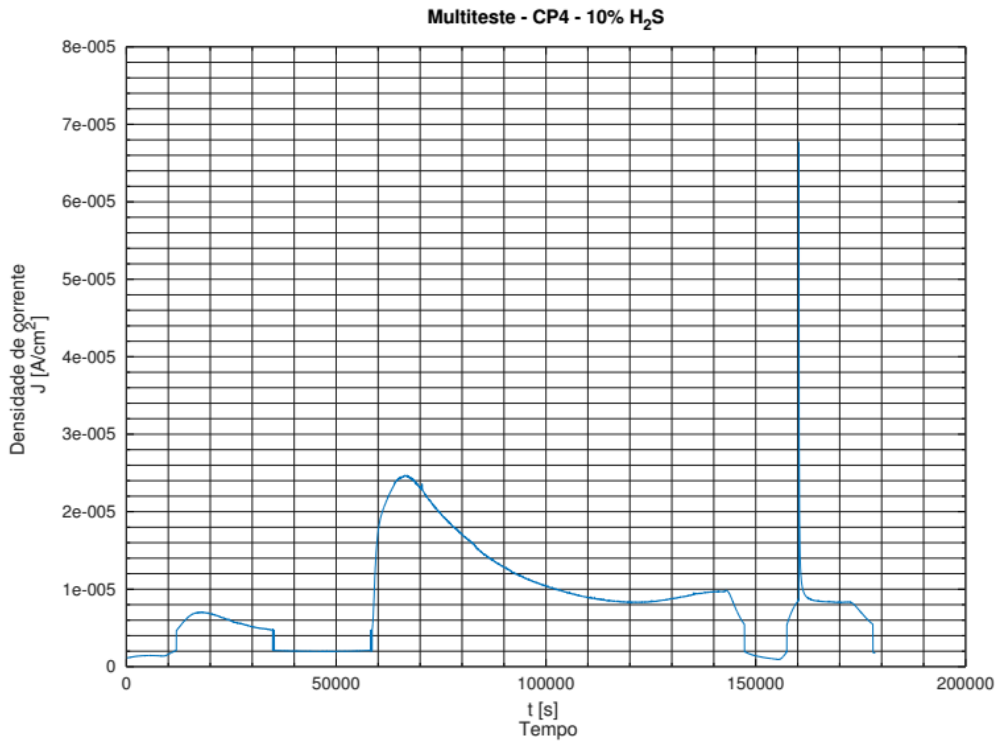


Figura 30 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP4.

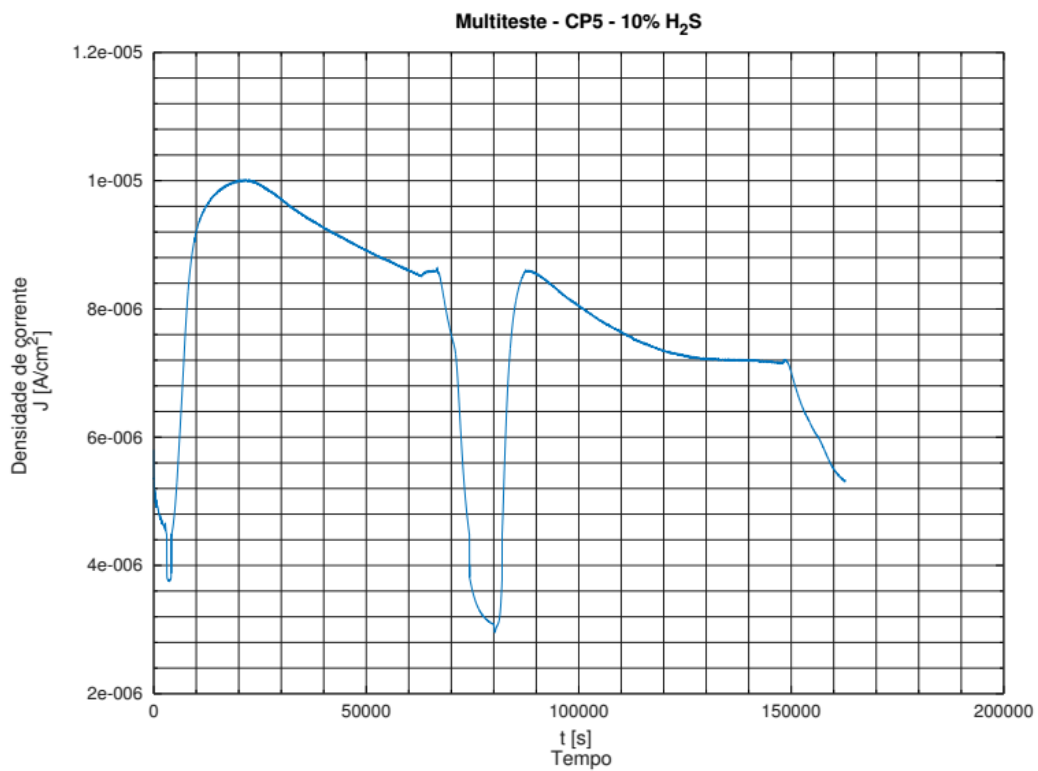


Figura 31- Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP5.

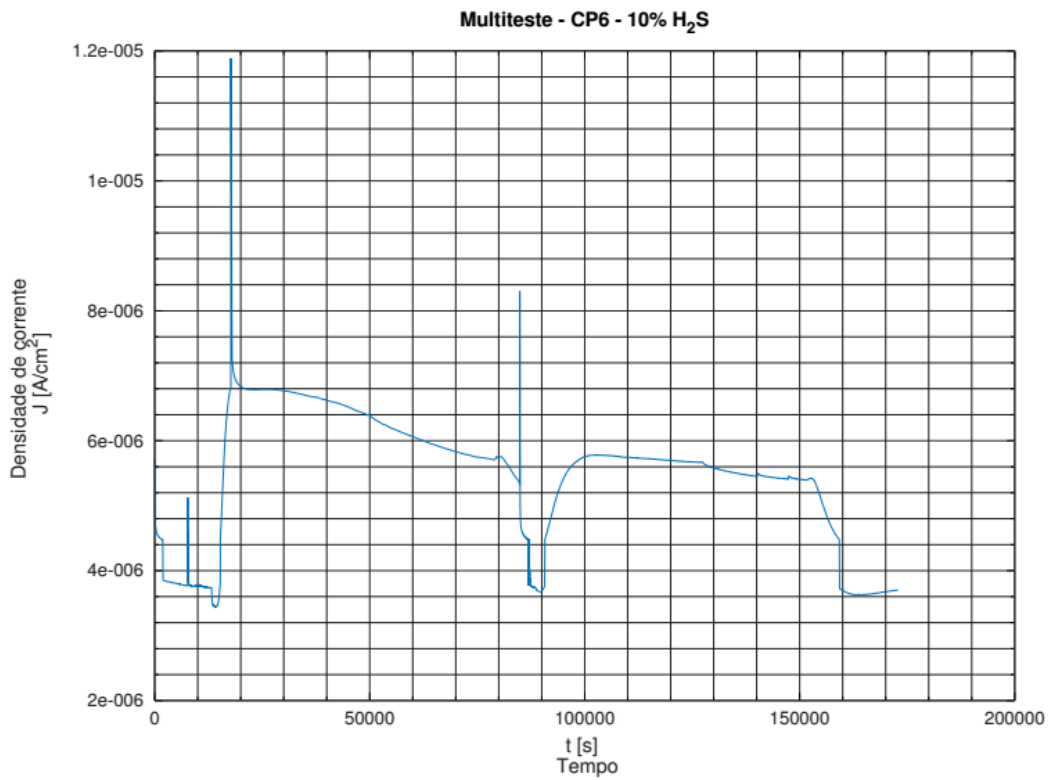


Figura 32- Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP6.

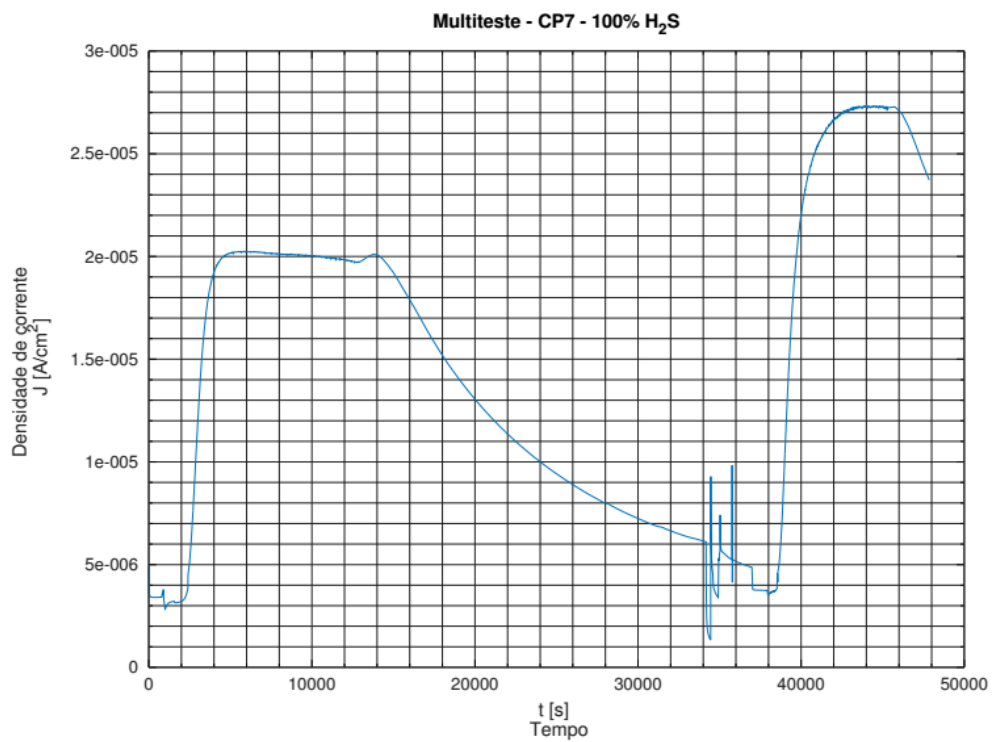


Figura 33 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP 7.

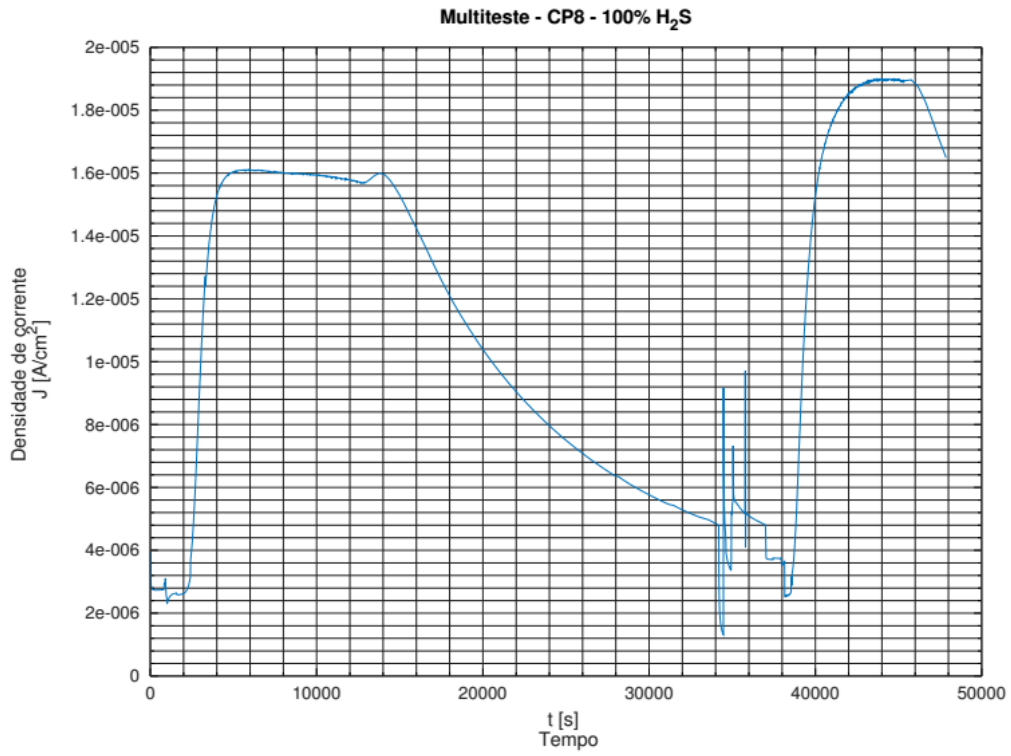


Figura 34 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP8.

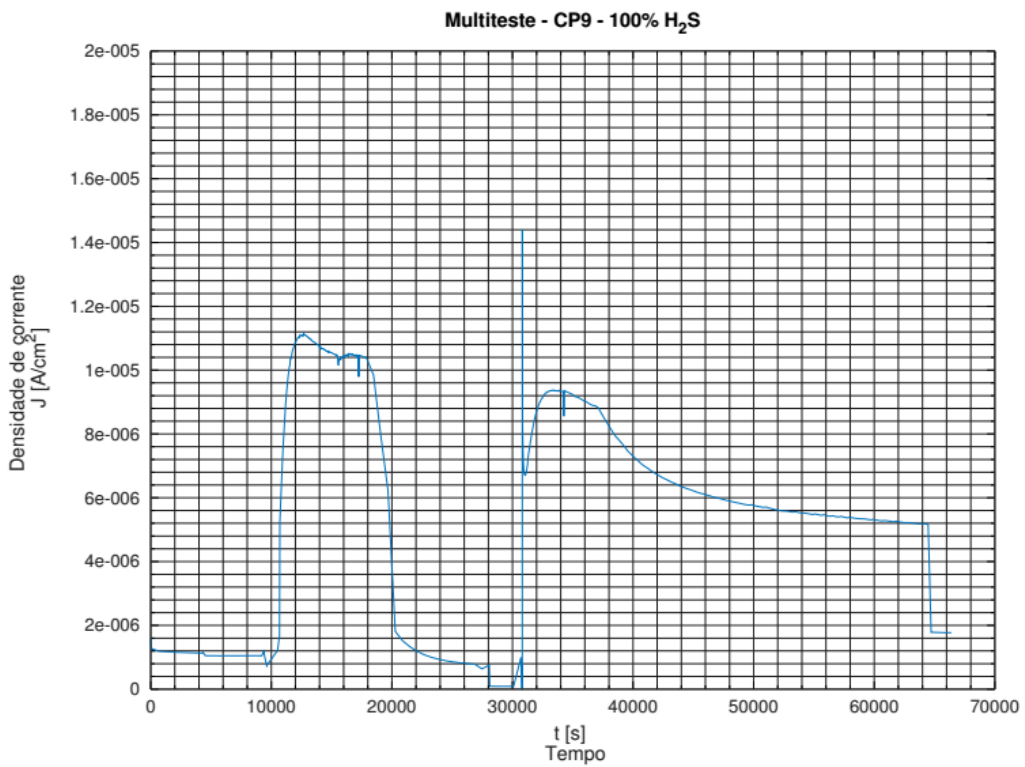


Figura 35 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP9.

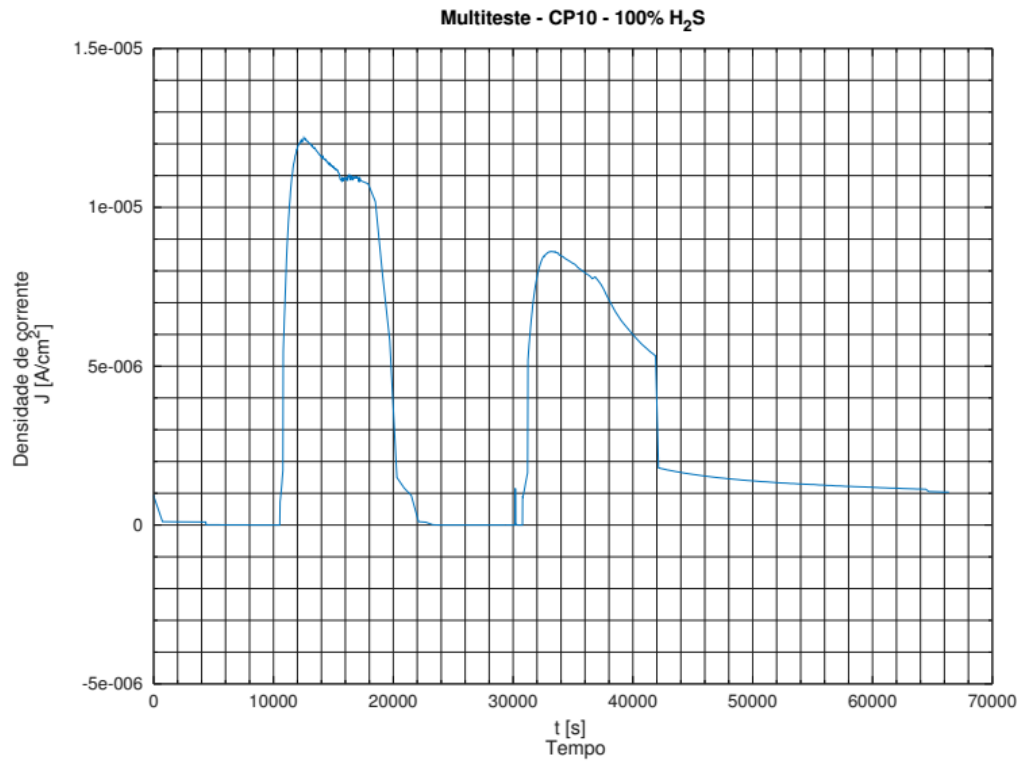


Figura 36 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP 10.

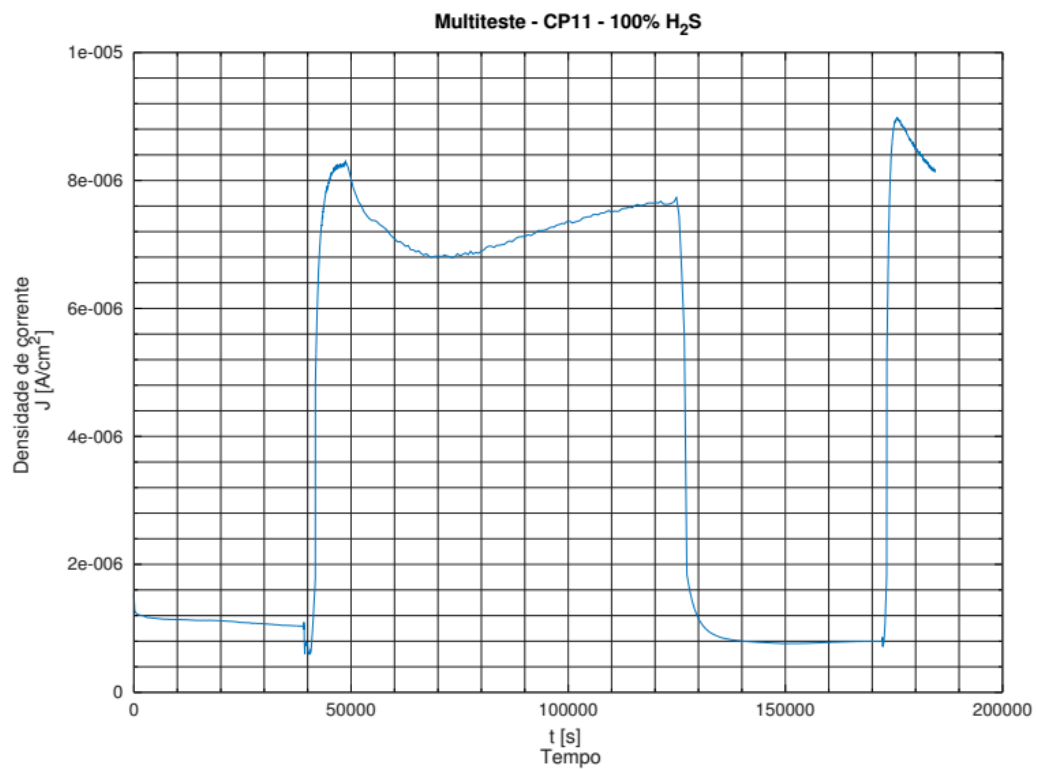


Figura 37 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP11.

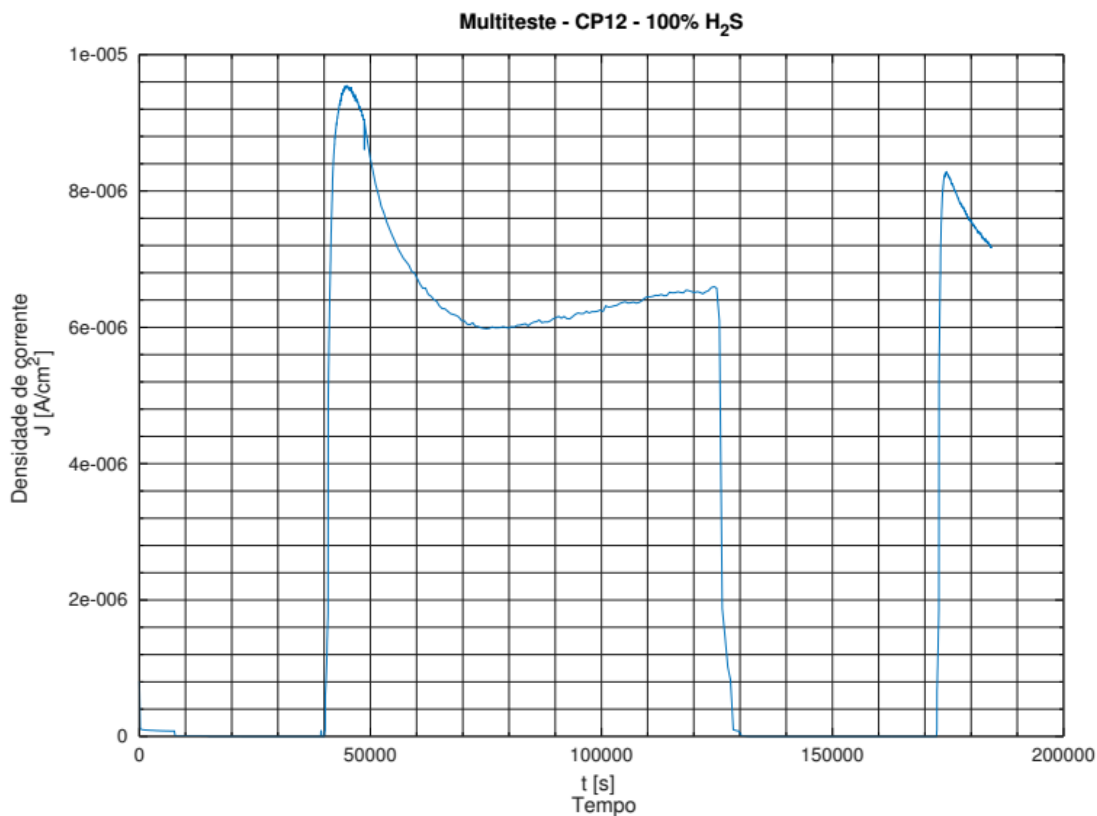


Figura 38 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – Multiteste - CP12.

Os gráficos de permeação dispõem formatos semelhantes, com a maioria apresentando uma rápida ascensão até o valor pico e posterior queda a um valor de saturação (J_{ss}). O descarregamento também ocorre rapidamente, e a segunda permeação segue o ocorrido na primeira, com rápido aumento da densidade de corrente até o pico, seguido de estabilização.

O comportamento de decaimento dos valores ao longo do tempo é creditado à formação de uma camada de sulfeto de ferro, produto da corrosão. Esse filme pode atuar como uma barreira à ocorrência das reações de adsorção na superfície metálica.

Os dados dos coeficientes dos ensaios de permeação estão dispostos a seguir. A tabela 9 conta com os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade para as duas permeações realizadas em cada um dos corpos de prova. Estes foram calculados a partir da técnica do tempo médio referida na seção 3.2.1.

Tabela 9 - Dados dos ensaios de permeação em célula multitestes

| | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) | |
|----------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| CP1 1ªP | 5,98E-11 | 8,41E-10 | 1,41E+01 | 10% H ₂ S |
| CP1 2ªP | 3,96E-11 | 6,98E-10 | 1,76E+01 | |
| CP2 1ªP | 2,72E-11 | 6,37E-10 | 2,34E+01 | |
| CP2 2ªP | 4,36E-11 | 5,82E-10 | 1,33E+01 | |
| CP3 1ªP | 7,29E-11 | 1,02E-09 | 1,41E+01 | |
| CP3 2ªP | 7,89E-11 | 8,53E-10 | 1,08E+01 | |
| CP4 1ªP | 7,29E-11 | 8,36E-10 | 1,15E+01 | |
| CP4 2ªP | 8,99E-11 | 7,81E-10 | 8,68E+00 | |
| CP5 1ªP | 6,89E-11 | 8,00E-10 | 1,16E+01 | |
| CP5 2ªP | 8,67E-11 | 6,72E-10 | 7,76E+00 | |
| CP6 1ªP | 1,48E-10 | 5,44E-10 | 3,69E+00 | |
| CP6 2ªP | 1,35E-10 | 5,23E-10 | 3,87E+00 | |
| CP7 1ªP | 1,23E-10 | 1,87E-09 | 1,52E+01 | 100% H ₂ S |
| CP7 2ªP | 1,30E-10 | 2,54E-09 | 1,95E+01 | |
| CP8 1ªP | 1,39E-10 | 1,45E-09 | 1,12E+01 | |
| CP8 2ªP | 1,89E-10 | 1,77E-09 | 1,27E+01 | |
| CP9 1ªP | 1,52E-10 | 9,73E-10 | 6,42E+00 | |
| CP9 2ªP | 2,01E-10 | 5,05E-10 | 2,51E+00 | |
| CP10 1ªP | 1,46E-10 | 1,02E-09 | 6,98E+00 | |
| CP10 2ªP | 3,88E-10 | 4,96E-10 | 1,28E+00 | |
| CP11 1ªP | 1,50E-10 | 6,73E-10 | 4,48E+00 | |
| CP11 2ªP | 2,00E-10 | 7,58E-10 | 3,79E+00 | |
| CP12 1ªP | 2,07E-10 | 5,84E-10 | 2,82E+00 | |
| CP12 2ªP | 3,17E-10 | 6,69E-10 | 2,11E+00 | |

Com isso, foram calculados os valores médios para os parâmetros, conforme segue na tabela 10 e gráficos das figuras 39 à 41.

Tabela 10 - Valores médios dos coeficientes de permeação.

| 10% H ₂ S | | | |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) |
| 1° Permeação | 7,49E-11 | 7,80E-10 | 1,31E+01 |
| Desvio Padrão | 3,62E-11 | 1,55E-10 | 5,80E+00 |
| 2° Permeação | 7,90E-11 | 6,85E-10 | 1,03E+01 |
| Desvio Padrão | 3,20E-11 | 1,12E-10 | 4,35E+00 |

| 100% H ₂ S | | | |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) |
| 1° Permeação | 1,53E-10 | 1,09E-09 | 7,84E+00 |
| Desvio Padrão | 2,59E-11 | 4,44E-10 | 4,16E+00 |
| 2° Permeação | 2,37E-10 | 1,12E-09 | 6,99E+00 |
| Desvio Padrão | 8,71E-11 | 7,69E-10 | 6,79E+00 |

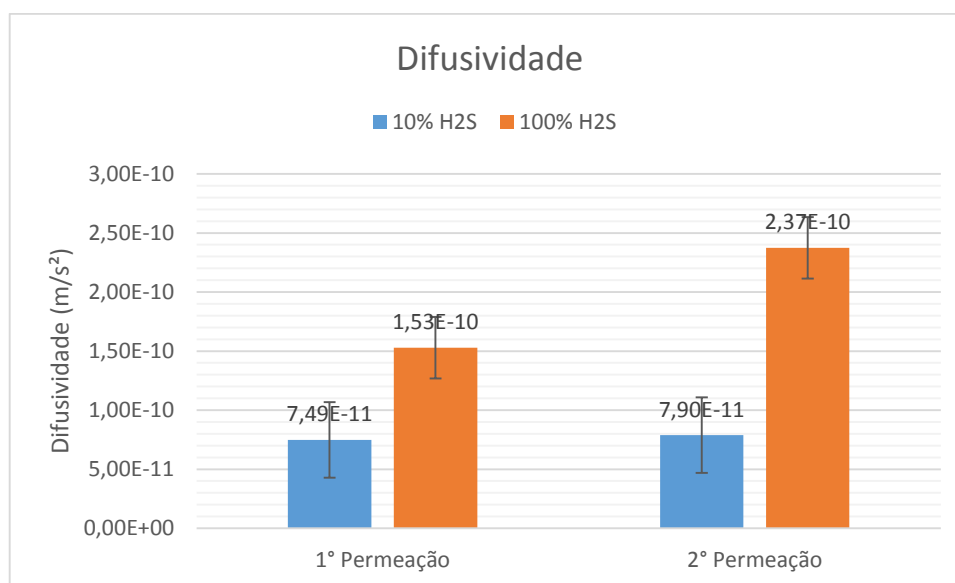


Figura 39 - Comparativo de difusividade.

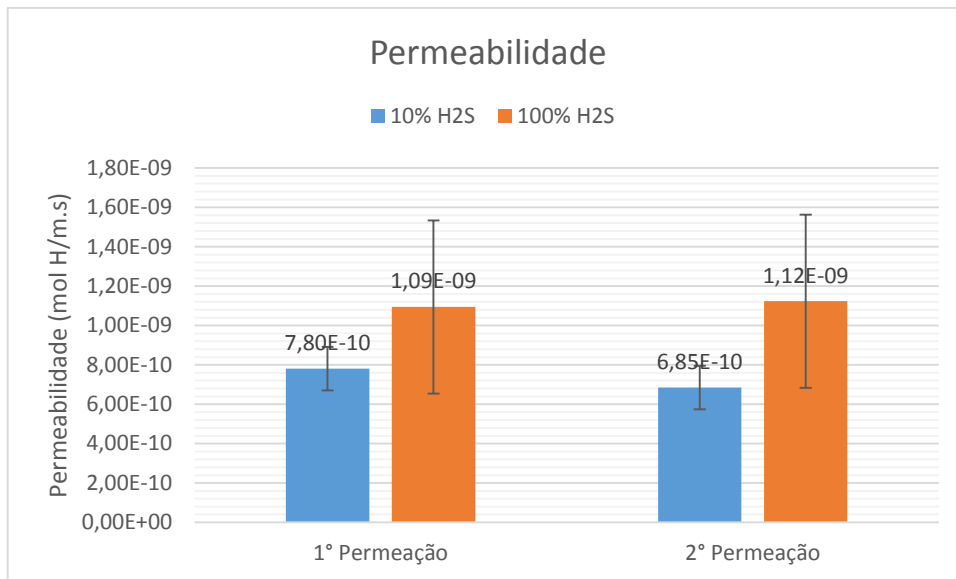


Figura 40 - Comparativo de permeabilidade.

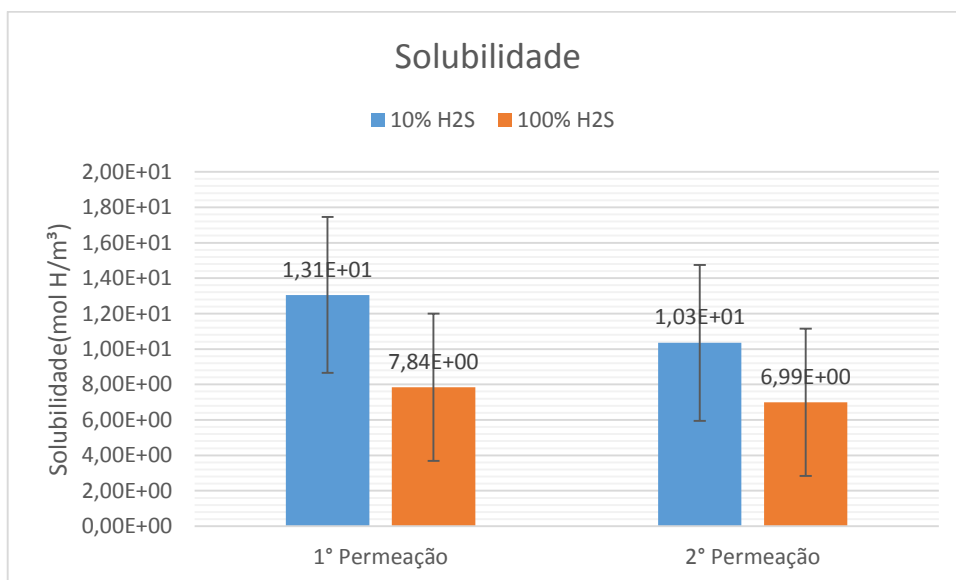


Figura 41 - Comparativo de solubilidade.

É notável o aumento do valor de difusividade da segunda permeação em relação à primeira, tanto na condição na qual o meio contém 10% H₂S quanto em 100% H₂S, vide a figura 39. Isso pode ser explicado pelo preenchimento dos sítios aprisionadores irreversíveis na primeira permeação, aumentando assim a mobilidade atômica na microestrutura. Como foi visto nos resultados da caracterização do aço API 5L X80, esse material apresenta grande quantidade de contornos de grão, que atuam como armadilhas de alta energia. Esse mesmo efeito pode explicar a diminuição do valor da solubilidade entre as diferentes etapas do ensaio, como visto na figura 41. Já a

permeabilidade sempre diminuiu na condição com 10% de H₂S e oscilou na condição de 100% H₂S.

Ao comparar os resultados das diferentes concentrações de H₂S no meio, é observável um aumento na difusividade e permeabilidade, e uma diminuição na solubilidade, tanto na primeira quanto na segunda permeação dos corpos de prova. Isso indica que o aumento da pressão parcial de H₂S afeta o fluxo de hidrogênio pela quantidade desse elemento disponível.

4.3. Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (Modificado)

Inicialmente, foi realizado um ensaio com o corpo de prova sem ambiente corrosivo para ser usado em comparação com os resultados dos meios idênticos aos ensaios de permeação anteriores: solução de 3,5% NaCl saturada com 10% H₂S ou 100% H₂S. Todos os ensaios foram realizados com taxa de deformação de 1×10^{-5} mm/s. Os gráficos gerados pelo programa que monitora a máquina de tração estão disponíveis a seguir.

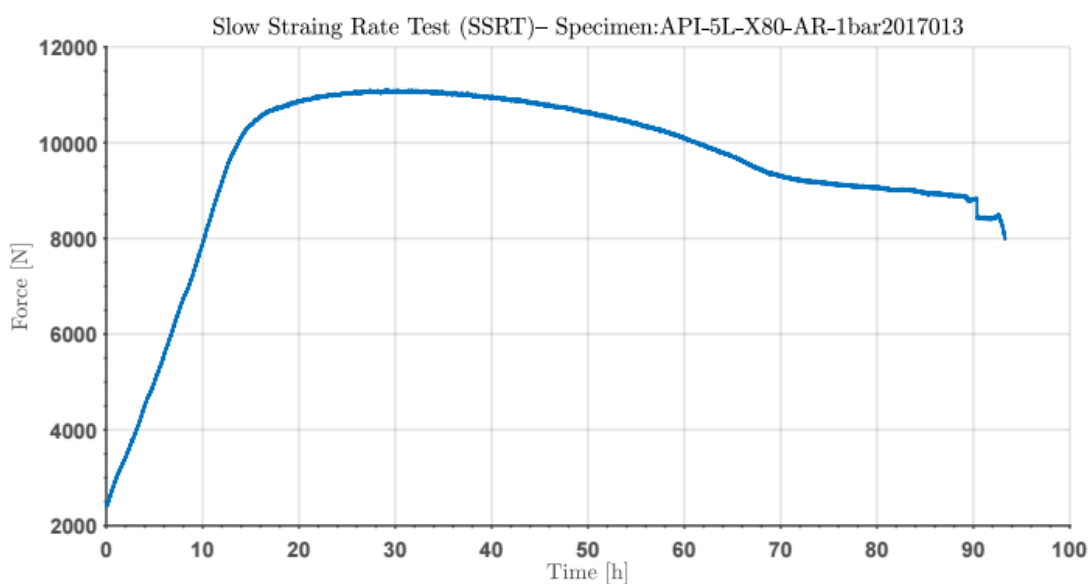


Figura 42 - Gráfico de força por tempo - BTD - Ao Ar - CP0.

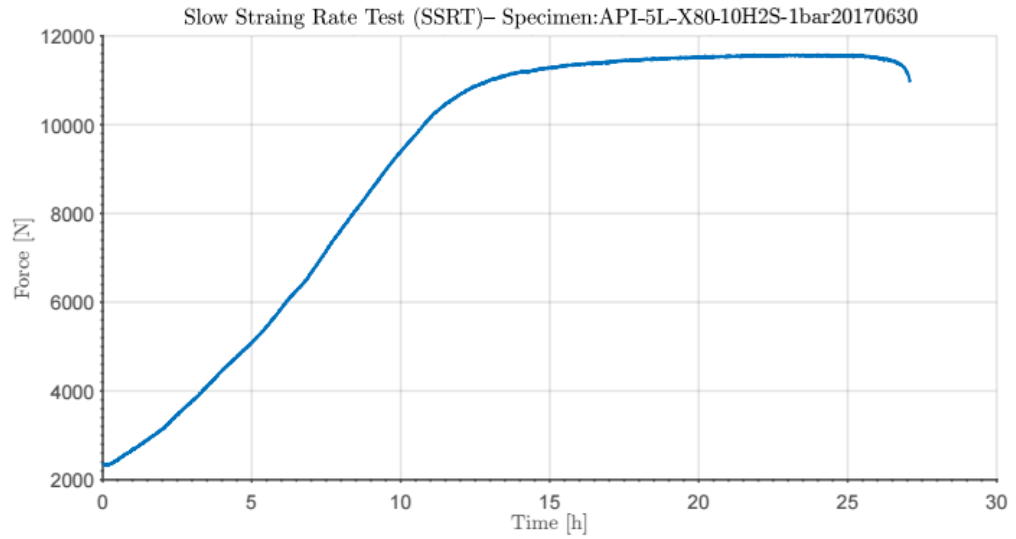


Figura 43 - Gráfico de força por tempo - BTB - 10% H₂S – CP1.

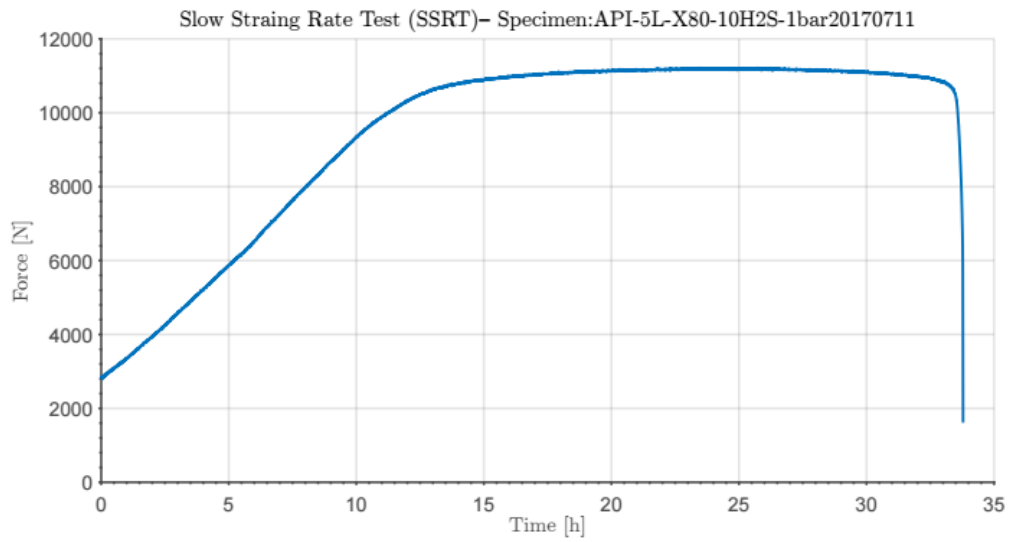


Figura 44 - Gráfico de força por tempo - BTB - 10% H₂S – CP2.

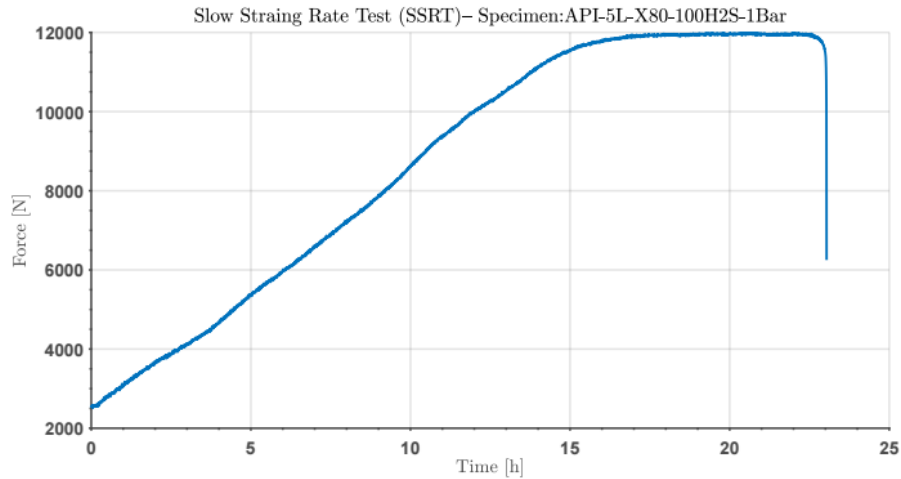


Figura 45 - Gráfico de força por tempo - BTD - 100% H₂S – CP3.

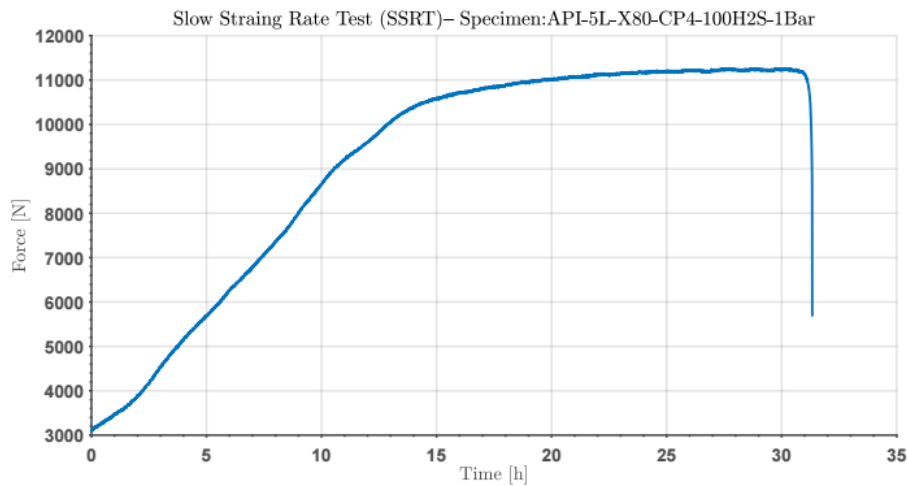


Figura 46 - Gráfico de força por tempo - BTD – 100% H₂S – CP4.

Após os ensaios, foram calculados os valores de razão de alongamento, razão de redução de área e razão de tempo para a falha, considerando uma razão entre os valores para cada ensaio em meio corrosivo e o ensaio em meio inerte (ao ar). Os resultados constam nas tabelas 11 e 12 e figuras 47 à 49.

Tabela 11 - Redução de área dos corpos de prova.

| | Ao Ar | 10% H ₂ S | 100% H ₂ S |
|----------------------------------|--------|----------------------|-----------------------|
| Redução de Área: | 63,08% | 30,92% | 27,09% |
| Razão de Redução de Área: | ---- | 49,02% | 42,95% |

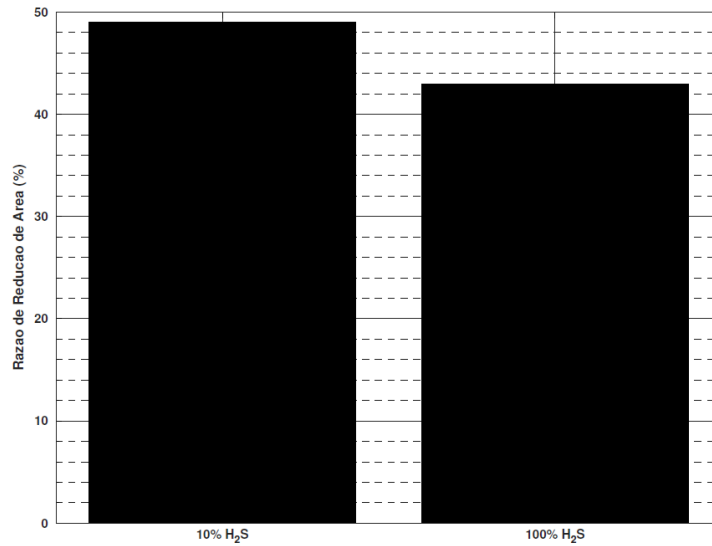


Figura 47 - Gráfico com razão de redução de área dos ensaios.

| | | Alongamento (%) | Razão de Alongamento | Tempo para Falha (H) | Razão de Tempo para Falha |
|-----------------------|--------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| 10% H ₂ S | CP1 | 5,690 | 42,46% | 27,090 | 29,036% |
| | CP2 | 6,430 | 47,99% | 33,784 | 36,210% |
| | Média: | 6,060 | 45,22% | 30,437 | 32,623% |
| | DP: | 0,370 | 2,76% | 3,347 | 3,587% |
| | | | | | |
| 100% H ₂ S | CP3 | 4,060 | 30,30% | 23,037 | 24,692% |
| | CP4 | 3,866 | 28,85% | 31,329 | 33,579% |
| | Média: | 3,963 | 29,57% | 27,183 | 29,136% |
| | DP: | 0,097 | 0,72% | 4,146 | 4,444% |
| | | | | | |
| Ao Ar | CP0 | 13,400 | ----- | 93,299 | ----- |

Tabela 12- Dados de alongamento e tempo para falha.

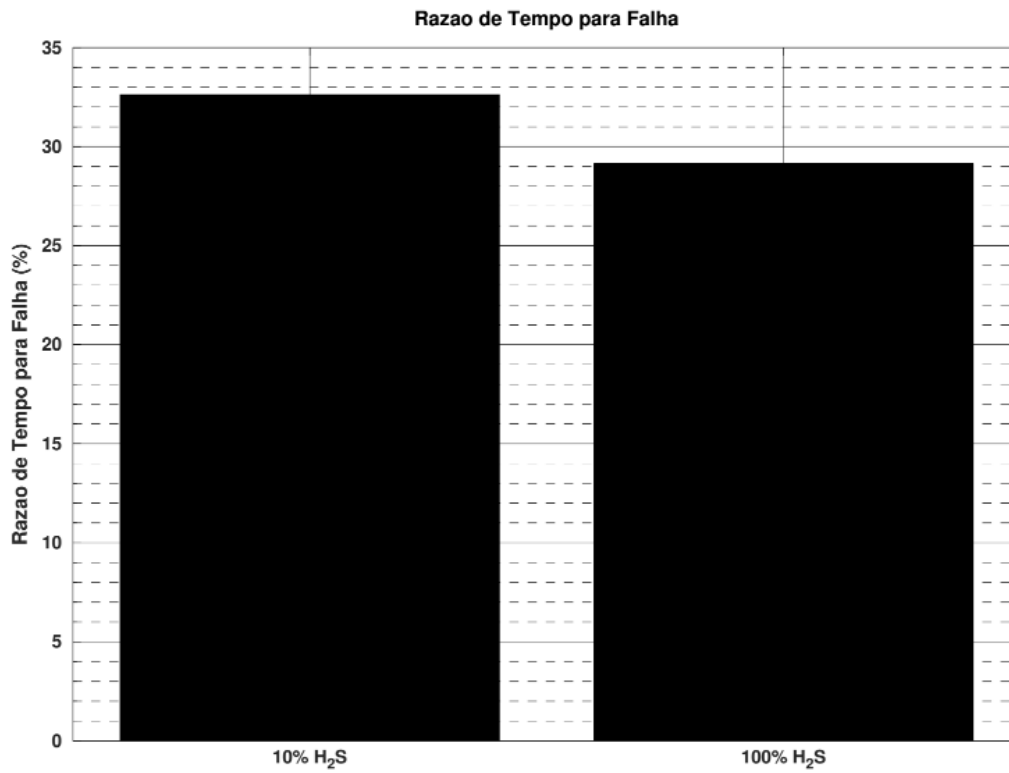


Figura 48 - Gráfico de razão de tempo para falha.

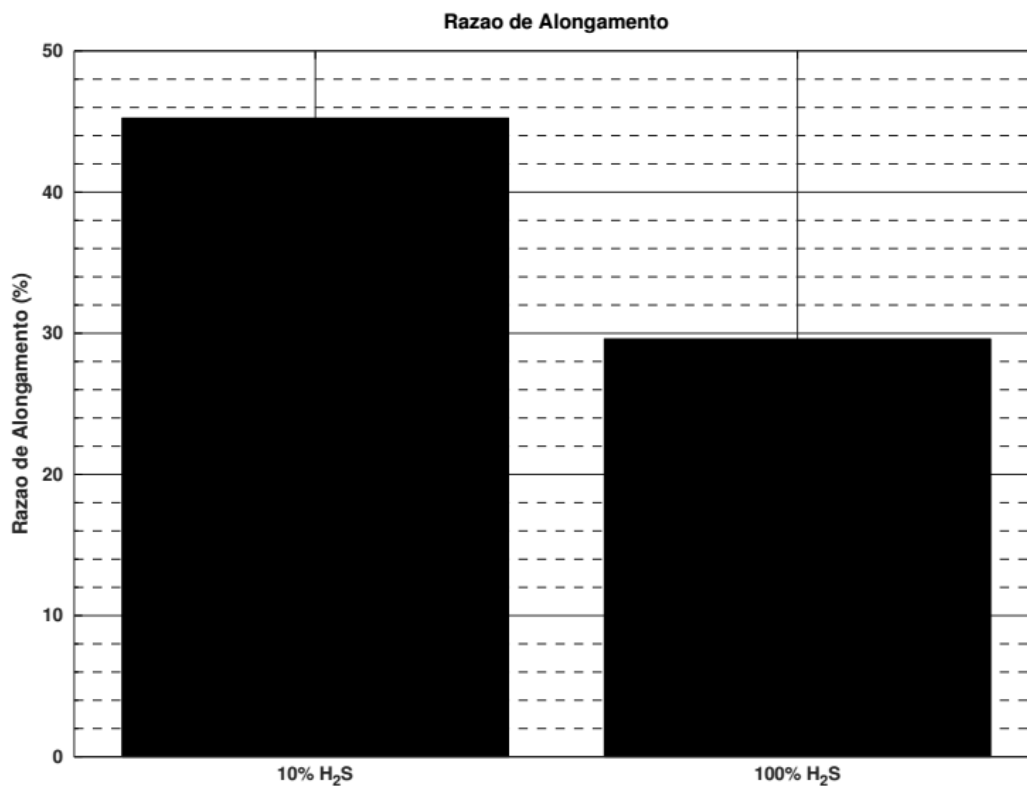


Figura 49 - Gráfico de razão de alongamento.

Considerando os dados obtidos nos ensaios realizados, é perceptível a diminuição da ductilidade, e conseqüente aumento de fragilidade, do material em meios contendo maiores concentrações de H₂S. Esse fenômeno era esperado pela presença de sítios aprisionadores no material, que indica susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

As amostras ensaiadas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (doravante referido como MEV), para analisar a superfície de fratura e o micromecanismo atuante.

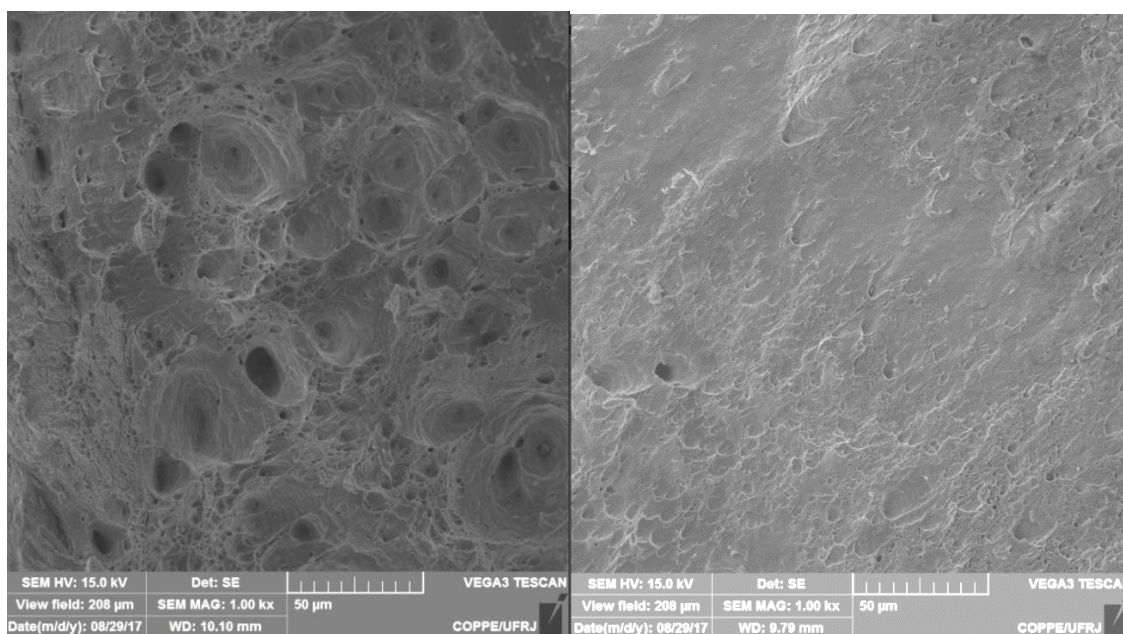


Figura 50 - MEV do CP0 (Ao Ar). À esquerda: região mais próxima ao fluxo de solução; à direita: região mais afastada.

O corpo de prova ensaiado em meio não-agressivo apresenta mecanismos de fratura dúctil, como a presença de *dimples*. A imagem obtida na região mais interna do corpo de prova apresenta maior quantidade dessas microcavidades, enquanto a imagem da região mais afastada apresenta uma maior orientação da superfície. A Figura 51 apresenta uma macrografia desse corpo de prova, onde é visível o afinilamento da ponta da amostra.



Figura 51 - Aparência do CP0 após ensaio.

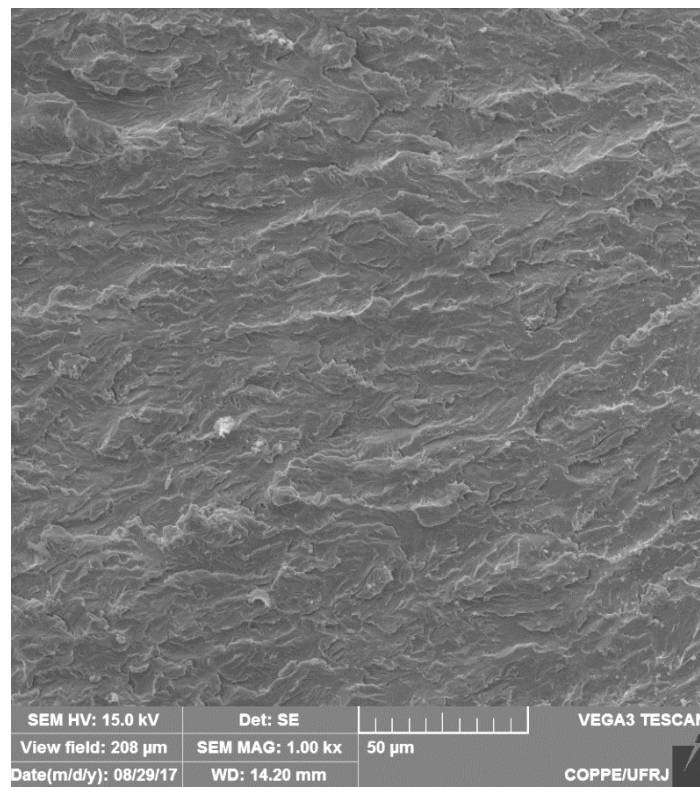


Figura 52 - MEV do CP1 (10% H₂S).



Figura 53 – Aparência do CP1 após ensaio.

O CP1, que foi ensaiado em meio contendo 10% de H_2S , apresenta, macroscopicamente, menor estricção lateral que o anterior. A análise por MEV corrobora esse diferente comportamento, apresentando um mecanismo de quase-clivagem.

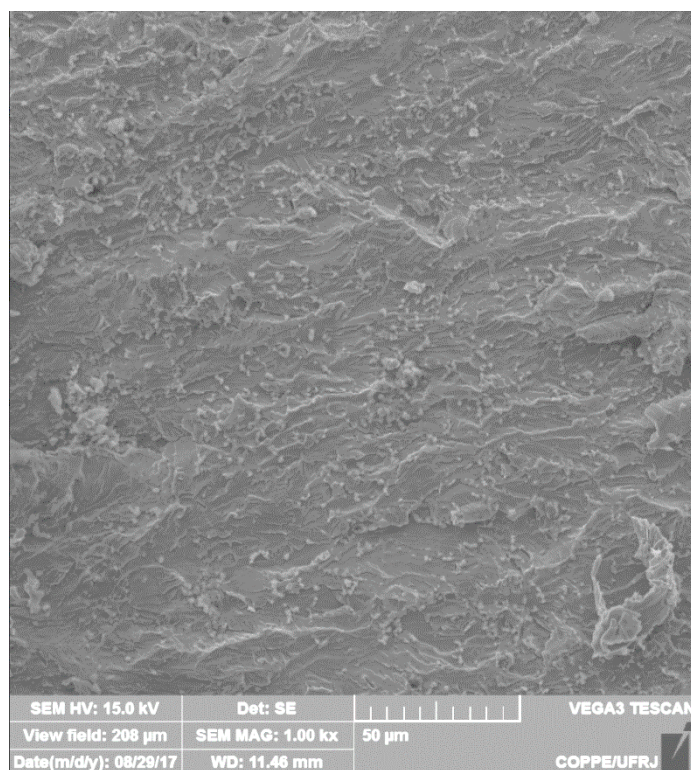


Figura 54 - MEV do CP4 (100% H_2S).



Figura 55 - Aparência do CP4 após ensaio.

O corpo de prova que foi ensaiado em meio contendo 100% de H_2S apresenta também perda de ductilidade. A olho nu é evidente esse efeito em comparação com o corpo de prova ensaiado ao ar, mas não é facilmente visualizado em comparação com o anterior. A diferença entre as duas condições estudadas pode ser vista na análise por MEV, que neste caso indica novamente um mecanismo de quase-clivagem, mas com ainda menos presença de regiões de ‘picos’ de ductilidade, evidenciando o efeito do hidrogênio na fragilização do material, e corroborando os resultados obtidos de redução de área, alongamento e tempo de falha. Esses dados revelam que a presença de hidrogênio no interior da malha cristalina dificulta a movimentação de discordâncias, de modo que o material não se deforme como anteriormente.

Além das propriedades mecânicas, também foram obtidos dados relativos à permeação de hidrogênio nos corpos de prova.

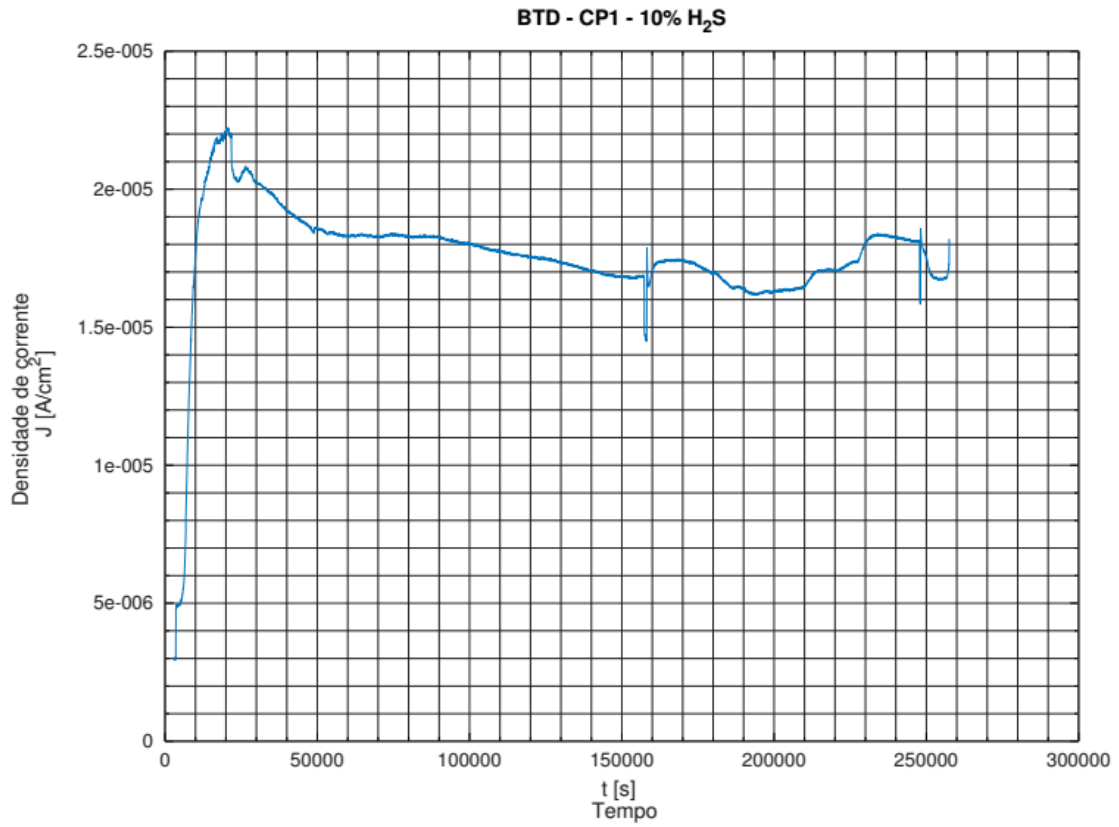


Figura 56 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP1.

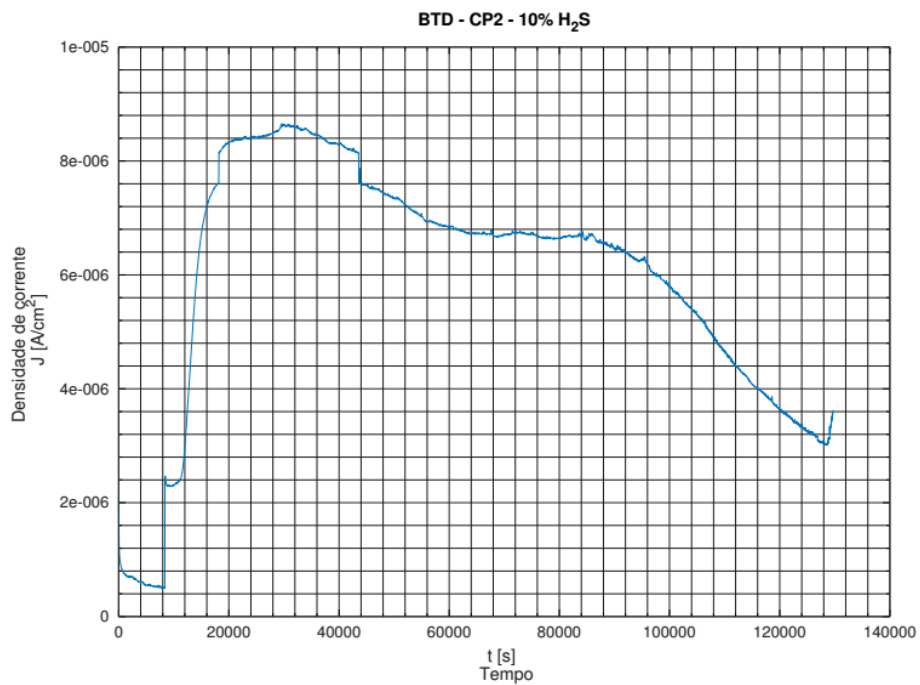


Figura 57 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP2.

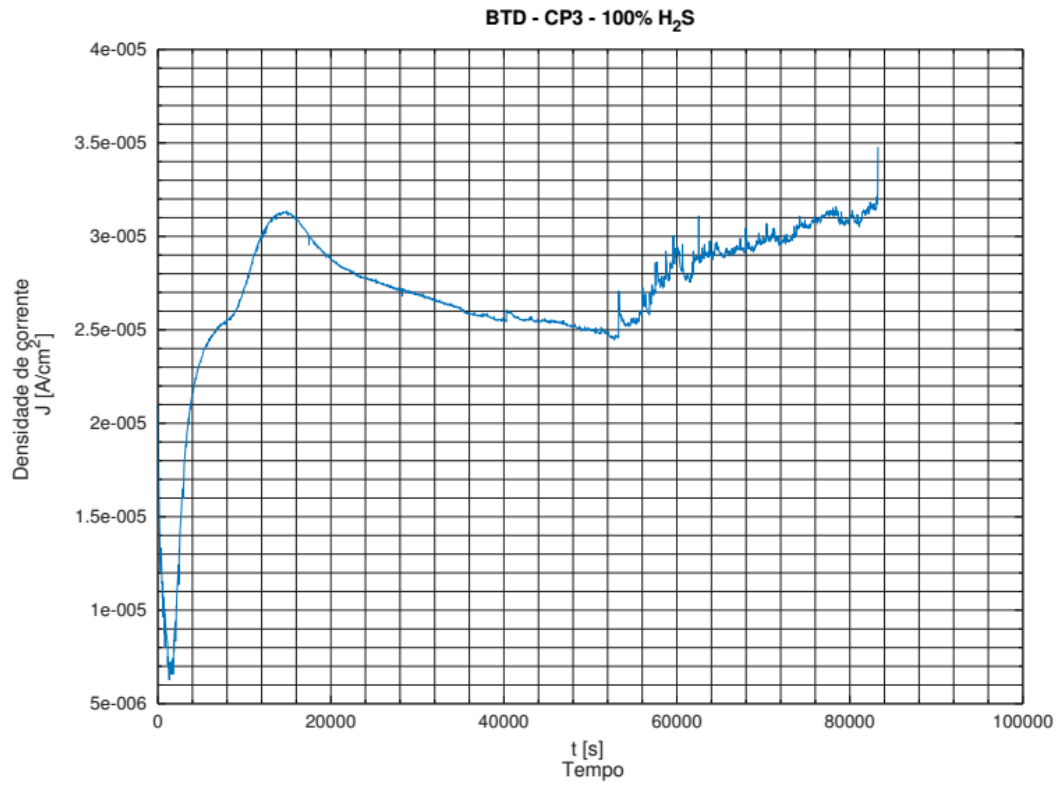


Figura 58 - Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP3.

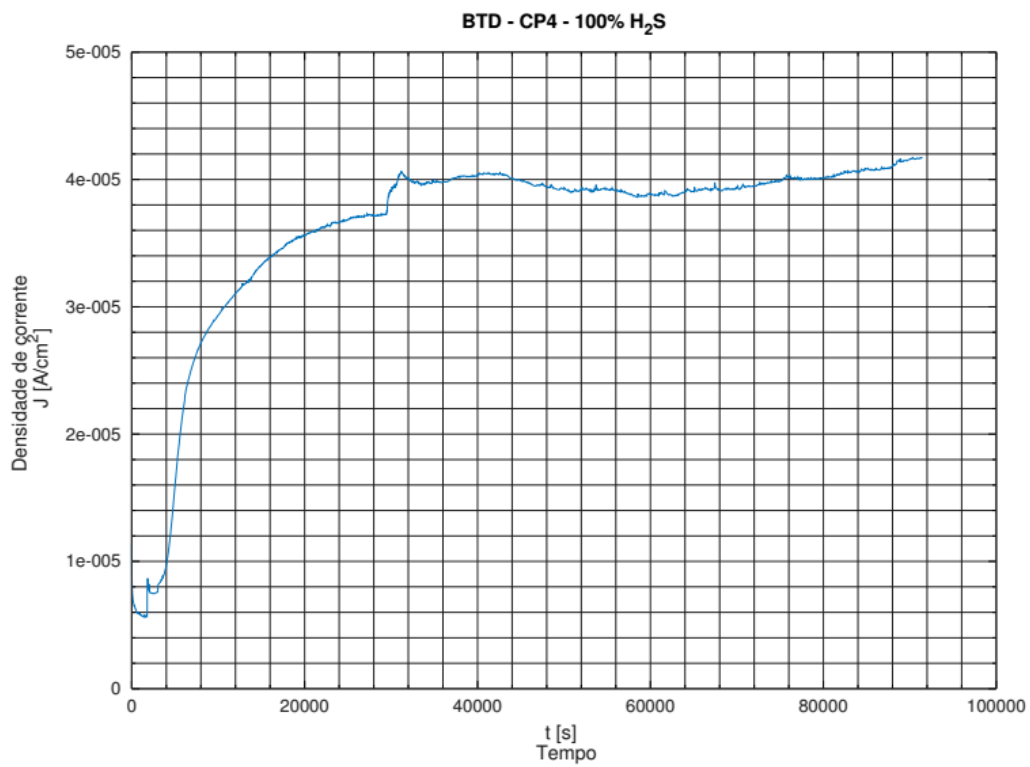


Figura 59- Gráfico de densidade de corrente por tempo – BTD – CP 4.

Os gráficos apresentam comportamentos semelhantes aos ensaios de permeação em célula multitestes, mas somente com uma permeação. Com longos períodos de tempo as medidas começam a se tornar instáveis, e podemos creditar a isso à formação de filme de sulfeto e o alongamento deste pela tração, além do filme de níquel na superfície externa.

A permeação de hidrogênio ocorreu entre 10.000 e 30.000 segundos nos quatro ensaios realizados, ou seja, esse fenômeno acontece em menos de nove horas. Comparando isso aos gráficos de força (Figuras 43, 44, 45 e 46), vemos que a permeação ocorre sempre dentro do regime elástico do material, que normalmente demora mais de dez horas.

Tabela 13 - Dados de permeação em ensaio de tração.

| | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) | |
|------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------|
| CP1 | 6,99E-11 | 1,69E-09 | 2,42E+01 | 10% |
| CP2 | 5,32E-11 | 7,84E-10 | 1,47E+01 | H2S |
| CP3 | 1,38E-10 | 2,50E-09 | 1,81E+01 | 100% |
| CP4 | 5,06E-11 | 3,71E-09 | 7,33E+01 | H2S |

Tabela 14 - Valores médios para os coeficientes de permeação.

| 10% H2S | | | |
|---------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Média | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) |
| 1° Permeação | 6,16E-11 | 1,24E-09 | 1,95E+01 |
| Desvio Padrão | 8,37E-12 | 4,55E-10 | 4,74E+00 |
| 100% H2S | | | |
| Média | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) |
| 1° Permeação | 9,45E-11 | 3,11E-09 | 4,57E+01 |
| Desvio Padrão | 4,39E-11 | 6,04E-10 | 2,76E+01 |

Esses valores obtidos permitem a formulação dos gráficos a seguir, para efeito de comparação entre as duas condições estudadas.

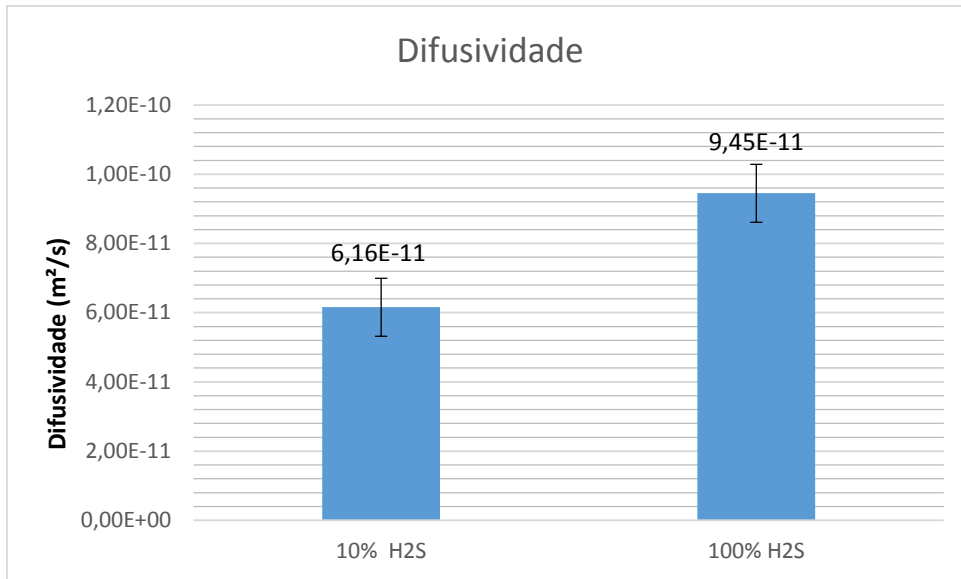


Figura 60 – Difusividades no ensaio de tração.

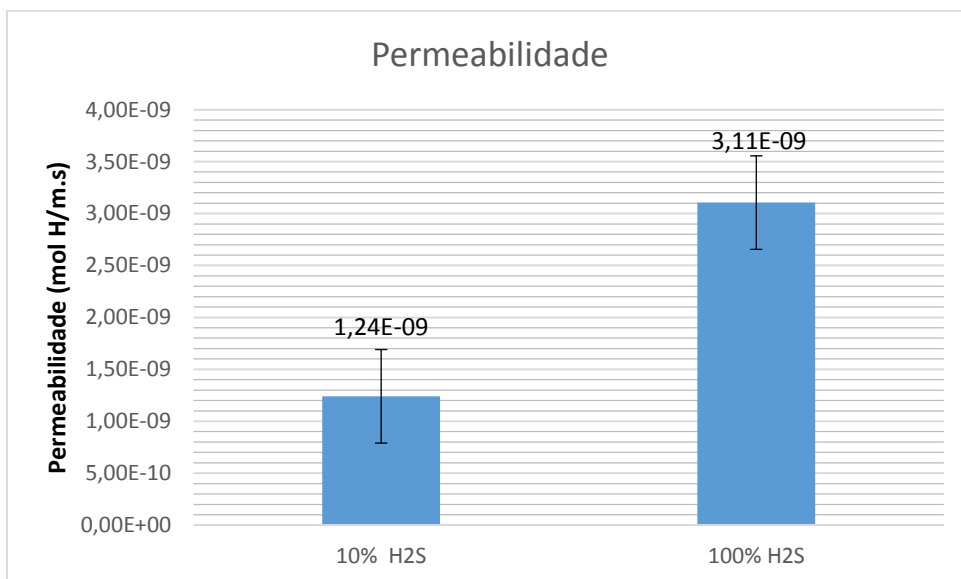


Figura 61 – Permeabilidades no ensaio de tração.

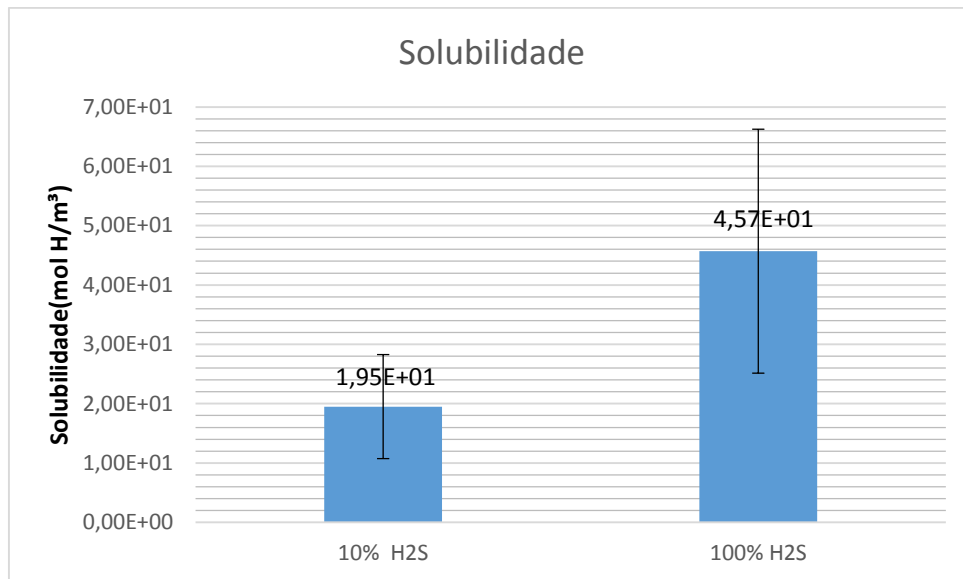


Figura 62 – Solubilidades no ensaio de tração.

Podemos perceber que os três parâmetros analisados (difusividade, permeabilidade e solubilidade) apresentaram um aumento de seus valores com uma maior pressão parcial de gás H₂S.

O aumento na difusividade e na permeabilidade na comparação entre diferentes meios também aconteceu nos ensaios de permeação em célula multiteste, somente o resultado da solubilidade que não se reproduziu, o que pode ser explicado pelo elevado desvio padrão encontrado no ensaio de tração com meio contendo 100% de H₂S.

Tabela 15 - Comparativo entre os ensaios realizados.

| 10% H ₂ S | | | |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) |
| Multiteste | 7,49 (± 3,62) E-11 | 7,80 (± 1,55) E-10 | 1,31 (± 0,58) E+01 |
| BTD | 6,16 (± 0,84) E-11 | 1,24 (± 0,46) E-09 | 1,95 (± 0,47) E+01 |

| 100% H ₂ S | | | |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Difusividade (m ² /s) | Permeabilidade (mol H/m.s) | Solubilidade(mol H/m ³) |
| Multiteste | 1,53 (± 3,62) E-10 | 1,09 (± 3,62) E-09 | 7,84 (± 3,62) E+00 |
| BTD | 9,45 (± 4,39) E-11 | 3,11 (± 0,60) E-09 | 4,57 (± 2,76) E+01 |

A tabela acima faz uma comparação entre os coeficientes da permeação nos ensaios realizados. Os valores obtidos para difusividade em célula multitestes foram maiores que os obtidos no ensaio de BTD modificado, enquanto a permeabilidade e a solubilidade foram maiores no segundo caso. Esse efeito pode ser explicado pela formação de bandas de deslizamento pela tração, que atuam como armadilhas de baixa energia para o hidrogênio.

5. CONCLUSÕES

O aço API 5L X80 é um material que apresenta susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, o que era esperado e foi comprovado com o ensaio de baixa taxa de deformação modificado. A pressão parcial de H₂S influencia diretamente no comportamento do material, pela disponibilidade de hidrogênio no meio após as reações na superfície do aço.

Foi avaliado que a presença de sítios aprisionadores no material foi determinante para os parâmetros de permeação, como pôde ser visto na diferença entre a primeira e a segunda permeação nos ensaios de célula multiteste, e na formação de bandas de deslizamento no ensaio de BTM modificado.

Dentre os testes realizados, a célula multiteste comprovou ser uma célula de resposta rápida, com a permeação ocorrendo em intervalos de tempo curtos, enquanto o ensaio de BTM modificado apresentou resultados satisfatórios para os coeficientes de difusividade, permeabilidade e solubilidade.

Desse modo, o ensaio de BTM modificado serve como uma boa alternativa para avaliação de estruturas expostas à ambientes contendo hidrogênio (seja a fonte por H₂S ou proteção catódica) e baixa taxa de deformação, o que é comum na indústria do óleo e gás.

Para trabalhos futuros, é de interesse a realização desses experimentos em diferentes aços, e também a influência de pressões totais elevadas (superiores a 1bar).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, V. H. P. M., Avaliação da Tenacidade à Fratura da Região Termicamente Afetada Pelo Calor Em Juntas Soldadas De Aço API X80 Em Meio Hidrogenado, Tese de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- [2] LLEWELLYN, D. T., HUDD, R.C., Steels: Metallurgy and Applications 3^a ed., Butterworth, Heinemann, Oxford, 1998.
- [3] FOLENA, M. C.; GOMES, J. A. C. P, Estudo da permeação de hidrogênio e de fragilização pelo hidrogênio em um aço API 5L X80. 2016.
- [4] LESLIE, C. W., Metallurgy of Steels, McGraw-Hill Book Company, University of Michigan, Washington, 1981.
- [5] REPAS, P. E., Metallurgical Fundamentals for HSLA Steels. s.l. : ASM INTERNATIONAL, 1988.
- [6] NASCIMENTO, A. G. Estudo Comparativo da Resistência à Fadiga do Aço API 5L Grau B Submetido a Tratamento Criogênico. s.l. : Universidade de Brasília Faculdade de Tecnologia, Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, 2013.
- [7] GRAY, J. M., PONTREMOLI, M., Metallurgical options for API 5L grades X65, X70 and X80 linepipe, International Conference Pipe Technology, Roma, Itália, 1987
- [8] GORNI, A. A., DOLABELA da S., J.H., Interação entre as demandas das aplicações e as características e especificações de chapas grossas, Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Belo Horizonte, Brasil, 2005.
- [9] SAROJ, K., BISWAS, SHIH J., SATYANARAYANA, A., Optimal Temperature Tracking for Accelerated Cooling Process in Hot Rolling of Steel, Dynamics and Control vol. 7, n.4, pp. 327-340, 1997.
- [10] FORERO, A. B., Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X-80 à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, Tese de Doutorado - Pontífice Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

- [11] Retirado do site da empresa Tata Steel, acessado em 05/2017, disponível em: <https://www.tatasteeleurope.com/en/products-and-services/long/tube#downloads_2>
- [12] CALDEIRA, E. A. et al. Desenvolvimento de aços atendendo a norma API 5L, no laminador de tiras a quente da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, Brasil, 2005.
- [13] SICILIANO, F. SILVEIRA, J. H. D. CARNEY, K., Aços para a Indústria do Petróleo e Gás Resistentes ao Serviço Ácido: Desafios e Perspectivas. s.l. : Tecnologia Metal Material Mineração, São Paulo, Brasil, 2011.
- [14] HULKA, K., Metallurgical Concept and Full-Scale Testing of High Toughness, H₂S Resistant 0,03%-0,10%Nb Steel, Niobium Technical Report, CBMM, 2001.
- [15] CALLISTER, W. D. Jr.; Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc., USA, 2003.
- [16] COSTA E SILVA, A., MEI, P. R., Aços e Ligas especiais, Edgard Blucher, São Paulo, Brasil, 2006.
- [17] CHAMERLAIN, Z. M., DREHMER, G. A., Estruturas de aço, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, Brasil, 2004.
- [18] THE FASTENER ENGINEERING AND RESEARCH ASSOCIATION, Hydrogen embrittlement: An Overview from a Mechanical Fastenings Aspect, Solihull, 2006.
- [19] McCARTY, E. D.; WETZEL, D.; KLOBERDANZ, B. S., Hydrogen embrittlement in automotive fasteners applicationst, SAE, Detroit, 1996.
- [20] CARREIRA, E. S. Detecção de hidrogênio em Solução Sólida em Materiais Utilizando a Técnica de Efeito Hall Pulsado. Rio de Janeiro : Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Dezembro de 2011.
- [21] GONÇALVES, T. C., Efeito do Hidrogênio na Tenacidade à Fratura do Aço 2, 25Cr-1Mo-0,25V., Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Eng.Metalúrgica, 2013.

- [22] TORRES, L. F. L. Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido. Tese de D.Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2011.
- [23] FUKAI, Y. The metal-hydrogen system. 2. ed. BERLIM: SPRINGER, 1993
- [24] DEVANATHAN, M. A. V.; STACHRUSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), LONDON, v. 270, p. 90-102, 1962.
- [25] MARCHI, C. S.; SOMERDAY, B. P.; ROBINSON, S. L. Permeability, solubility and diffusion of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. International Journal of Hydrogen Energy, Califórnia, v. 32, p. 100-116, 2007.
- [26] MUTSCHELE, T.; KIRCHHEIM, R, “Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium”, Scripta Metallurgica, v.21, pp. 135-140., 1987.
- [27] LAGRECA, E. R., Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio, Dissertação de M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2009.
- [28] DE OLIVEIRA, L. M., Estudo da Permeação do Hidrogênio no Aço 1%Cr-0,5%Mo em Diferentes Soluções Eletrolíticas, Projeto de Graduação - UFRJ/ Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2013.
- [29] GUERRA FILHO, J. Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade do Hidrogênio na junta soldada do aço 2,5Cr - 1Mo- 0,25V. Projeto de Graduação, Programa de Engenharia Metalúrgica DEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 2013.
- [30] TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.; FERRISS, D. H. Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. Materials Science and Engineering, v. 238, p. 317-328, 1997.
- [31] COSTA, L. R. O. Susceptibilidade à Fragilização pelo Hidrogênio da Junta Soldada do Aço 2,25Cr-1Mo. s.l. : Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

- [32] FERRIS, D.H., TURNBULL, A, Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals, NPL Report DMA (A), v. 154., 1988.
- [33] MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. Gases em metais e ligas - 53 Fundamentos a aplicações na engenharia. [S.l.]: Didática e Científica Ltda, 1994.
- [34] ORIANI, R. The diffusion and trapping of hydrogen in stell. Acta Metallurgica, v. 18, p. 147-157, Janeiro 1970.
- [35] MIRANDA P. E. V., Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico, Rio de Janeiro: Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1987.
- [36] SIQUEIRA, P.T., Estudo do Efeito do Tiosulfato de Sódio em Solução NS4 Padrão para Geração de H₂S Encontrado na Presença de Bactérias Redutoras de Sulfato. Projeto Final de Formatura, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [37] NACE INTERNATIONAL. <http://www.nace.org/home.aspx>. [Online] [Citado em: 2015 de 05 de 2015.] <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Hydrogen-Embrittlement/>
- [38] SILVA, V. G., AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 SOLDADO PELO PROCESSO TIG ORBITAL EM MEIOS CONTENDO Cl⁻, CO₂ E H₂S Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense
- [39] ZAPFFE, C. A. SIMS, C. E. Hydrogen Embrittlement, Internal Dstress and Defects in Steel. s.l. : Trans.AIME, 1941.
- [40] DICK, L. F. P. Estudos Eletroquímicos de Permeação de Hidrogênio e Determinação de Concentrações Críticas de Hidrogênio em Aço de Alta Dureza. s.l. : Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 1986.
- [41] STABLES, P., PETCH, N. J., “Delayed fracture of metals under static load”, Nature, vol. 169, pp. 842-843, 1952.
- [42] TROIANO, A.R., “The Role of Hydrogen and Other Interstitials in Mechanical Behavior of Metals”, Trans.AIME, vol 52, pp. 54-80, (1960).

- [43] ORIANI, R.A., “Hydrogen Embrittlement of Steels”, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, A.M.S., Eds. R. Gibala e R.F. Hehemann, pp.43-59, (1984).
- [44] PRONSATO, M.E., BRIZUELA G., JUAN A., “The Electronic Structure and Location of H pairs in BCC Fe edge dislocation”, Applied surface science, vol. 173, pp. 368-379, 2001.
- [45] IRIGOYEN B., GESARI, S., JUAN A., “Electronic structure and bonding of hydrogen in a screw dislocation BCC Fe”, Applied surface science, vol. 172, pp. 8-17, 2001.
- [46] JOHNSON, W. H., “On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids”, Proceedings of the Royal Society of London, pp. 168-179, 1875
- [47] BIRNBAUM, H. K., GROSSBECK, M. L., “Hydrogen embrittlement of Nb macroscopic behavior at low temperatures”, Acta Met., vol. 25, pp. 125-134, 1977
- [48] DAYAL, R. K.; PARVATHAVARTHINI, N. Hydrogen embrittlement in power plant steels. Sadhana, v. 28, partes 3 & 4, p. 431-451, 2003.
- [49] SMIRNOV. A. N. et. alii Effect of Hydrogen on the Frequency of Breaks in a Metal during Continuous Casting of Steel. Russian Metallurgy, v. 2009, n. 7, p. 612–614, 2009.
- [50] OLIVEIRA, Angela Maria de. Fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L revestidos com alumínio. Relatório. Curitiba: [UFPR], 2006.
- [51] ROBINSON, M.J. HUDSON, D. R. J. Measurement of Hydrogen Concentrations in BS 4360 grade 50D Carbon-Manganese Steel Using Electrochemical Probe. British.
- [52] GENTIL, Vicente. Corrosão associada a solicitações mecânicas, In: Corrosão. 3^a ed., Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- [53] MAINIER, F. B., VIOLA, E. D. M., O sulfeto de hidrogênio e o meio ambiente, II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGGeT, 2005.
- [54] ODUM, H. T., ODUM, E. C., BROWN, M. T., LA HART, D., BERSOK, C., SENDZIMIR, J., SCOTT, G. B., SCIENCEMAN, D., and MEITH, N. Environmental

Systems and Public Policy. Texto em português na internet. Disponível em: <http://www.unicamp.br/fea/ortega/eco/index.htm>. Acesso em:

[55] VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; CAMPORESE, E. F. S., Redução de Contaminantes Presentes na Água de Produção de Petróleo. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

[56] SCHIAVO, J. A.; BUSATO, Jader Galvba ; MARTINS, M. A. . Avaliação de microrganismos em cava de extração de argila revegetada com eucalipto e acácia. In: Fertbio 2006, Bonito, Brasil, 2006.

[57] Retirado do site Corrosion of Downhole Components in an Oil and Gas Production Well, acessado em 05/2017, disponível em: <https://oilandgasdownholecorrosion.wikispaces.com/Factors+Contributing+to+Corrosion+Mechanisms>

[58] PALMER, A.C, KING, R.A. Subsea pipeline engineering. s.l. : Tulsa: Pennwell Corporation; 2004. p. 196-208.

[59] LADINO, D. H. FALLEIROS, N. A. Triancamento induzido por hidrogênio em aços microligados. s.l. : Departamento de Engenharia metalúrgica e de materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP., 2015.

[60] SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A. Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a review. British Corrosion Journal, v. 10, n. 3, p. 136-143, 1975.

[61] ZIMER, A. M. Estudo da Corrosão do Aço Carbono em meio de Sulfeto. s.l. : Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos., 2009. 64.

[62]NING, J. ZHENG, Y, YOUNG, D. BROWN, B. NESIC, S. A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. s.l. : NACE International Corrosion, 2013.