



ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO E FRAGILIZAÇÃO PELO
HIDROGÊNIO DE UM AÇO API 5L X80

Mariana Costa Folena

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Setembro de 2017

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO E FRAGILIZAÇÃO PELO
HIDROGÊNIO DE UM AÇO API 5L X80

Mariana Costa Folena

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof.. João da Cruz Payão Filho., Ph.D.

Prof. Alysson Helton Santos Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2017

Folena, Mariana Costa

Estudo da Permeação de Hidrogênio e Fragilização pelo Hidrogênio de um Aço API 5L X80/Mariana Costa Folena. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

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

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 70-79.

1. Fragilização pelo hidrogênio. 2. Corrosão. 3. Filmes de sulfeto. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*A Deus, meus Pais e meus
Avos que sempre me apoiaram
neste e em todos os momentos de
minha vida. E a meus afilhados
Allana e Logan por tornarem meus
dias mais alegres.*

Agradecimento

Primeiramente agradeço àqueles que considero ser a fonte de toda de minha existência, minha força e meu bem, quem me ensinam e inspiram a evoluir e me auxilia a obedecer a suas lições, Deus e Jesus Cristo.

Agradeço de todo coração aos meus pais, Jeferson Larrubia Folena e Teresa Cristina da Costa Folena por todas as lições, amor, carinho e modelo de pessoa que eu devo ser, guiando meus passos sempre. Além do apoio incondicional em todos os momento de minha vida.

Agradeço aos meus avós, Alfredo Costa Netto, Neiva de Oliveira da Costa e Araci Larrubia Folena, por todo o amor e sabedoria passados a mim, além dos momentos de acolhimento.

Agradeço ao meu amado Vinícius, por todos os conselhos, carinho, amor, companheirismo, paciência e apoio nas horas em que mais precisei e todas as vezes em que achei que nada daria certo.

Agradeço ao meu orientador Prof. DSc. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes por toda transmissão de conhecimento e excelente orientação, além da confiança em meu trabalho para o término de mais uma etapa.

Ao prof. DSc. Luiz Carlos Pereira por me apresentar ao fascinante mundo do processamento de imagens, e por todas as valiosas dicas e ensinamentos compartilhados.

Agradeço a todos os professores desta instituição que me propiciaram a oportunidade de compartilhar os seus conhecimentos para a minha evolução intelectual e colaboraram para minha formação.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas de laboratório por toda ajuda para a viabilização dos experimentos, além de boas conversas, onde sem eles não teria sido possível a realização dessa dissertação.

A todos os meus amigos pessoas, em especial as minhas amigas Tarcilla, Rayane, Beatriz e Bete por toda amizade e alegria que me proporcionaram, ao apoio fornecido, e ombro amigo quando precisei.

Aos meus pequenos afilhados Allana e Logan que tornaram a reta final dessa etapa alegre e prazerosa, sempre alegrando meus dias e me mostrando como a vida é bonita.

Agradeço também a toda minha família, principalmente meus primos, por todos os momentos juntos vividos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO E FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DE UM AÇO API 5L X80

Mariana Costa Folena

Setembro/2017

Orientadores: José Atônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Com o aumento da utilização de aços de alta resistência, como o API 5L X80, para a confecção de dutos na indústria petrolífera, surge a preocupação em relação aos riscos que envolvem a difusão de hidrogênio e a fragilização devido às severas condições operacionais e ambiente corrosivo contendo sulfeto de hidrogênio (H₂S). Embora muito tenha sido feito para prever e entender tais fenômenos, os mecanismos envolvendo a corrosão pelo H₂S combinada a solicitações mecânicas ainda não são totalmente compreendidos. Adicionalmente, o crescimento de filmes de sulfeto de ferro apresenta um papel importante nos processos de difusão do hidrogênio. Esse estudo investiga o comportamento do aço API X80 em relação à absorção de hidrogênio em soluções com diferentes concentrações de H₂S a partir de testes estáticos e sob cargas trativas. O objetivo foi avaliar a fragilização pelo hidrogênio a partir da permeação de hidrogênio, pelo método de Devanathan-Stachurski, e testes a baixa taxa de deformação. Buscou-se avaliar, as condições para formação e estabilidade de filmes de sulfeto de ferro em diferentes soluções de tiosulfato de sódio, assim como a influência do filme como barreira à difusão de hidrogênio. Investigações a partir de impedância eletroquímica e análise de superfície por MEV, DRX e EDS, indicaram a existência de uma relação entre diferentes concentrações de H₂S, formação de filme e seu efeito barreira. A solução com 10⁻³M de tiosulfato mostrou-se a mais agressiva em relação à fragilização pelo hidrogênio nesse aço devido a conformação de mackinawita e pirrotita. O filme de FeS na forma de mackinawita mostrou-se o mais eficiente como barreira à permeação de hidrogênio e melhor resistência trativa resultando em menores densidades de corrente de permeação e menores graus de fragilização na solução 10⁻²M.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

A STUDY OF HYDROGEN PERMEATION AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT
OF AN API 5L X80

Mariana Costa Folena

September/2017

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

With the growing application of high strength steel, as API 5L X80, for pipelines in the oil industry, comes the concern about the risks involving hydrogen diffusion and hence, embrittlement due to severe operational conditions and corrosive environment containing hydrogen sulphide (H₂S). Although many efforts have been made to predict and understand those phenomena, the mechanisms involving H₂S corrosion combined with applied strain still not entirely understood. In addition, the growth of iron sulphides scales can take an important part on the diffusion process. This study investigates the behaviour of the API X80 steel in relation hydrogen absorption in solutions with different concentrations of H₂S, at static and tensile tests conditions. It aims to evaluate hydrogen embrittlement behaviour by means of hydrogen permeation, Devanathan-Stachurski method, and slow strain rate tests. Furthermore, the present work seeks out to evaluate the conditions of iron sulphide layer forming and stability in different solutions of sodium thiosulphate, as well as the film influence as a protective barrier to hydrogen entry. Investigations using electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis as SEM, EDS and XRD indicated that exists a relationship between different concentrations of H₂S, scale formation and its protectiveness, being the thiosulphate concentration of 10⁻³M the most aggressive in relation to hydrogen embrittlement to this steel due to a conjoint formation of pyrrhotite and mackinawite. The FeS film as mackinawite presented to be the most efficient as a barrier to hydrogen uptake and stress resistance, resulting in lower current densities of hydrogen permeation and lower levels of embrittlement in the 10⁻²M solution.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Aços utilizados em dutos na indústria de petróleo e gás.....	4
2.2. Aços API.....	5
2.2.1. Produção do aço API 5L X80 no Brasil.....	9
2.3. Corrosão.....	10
2.3.1. Processos corrosivos em dutos de aço.....	10
2.4. Corrosão em meios contendo sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).....	12
2.4.1. Efeitos do hidrogênio na presença de H ₂ S.....	14
2.4.1.1. Permeação de hidrogênio.....	17
2.4.2. Filmes de sulfetos.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. Materiais utilizados.....	21
3.2. Soluções.....	22
3.2.1. Soluções para ataques químico.....	23
3.3. Metodologias de ensaios.....	24
3.3.1. Caracterização superficial em Microscópio Ótico (MO) e em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	24
3.3.1.1. Processamento de imagens.....	25
3.3.2. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	25
3.3.3. Ensaio de permeação de hidrogênio.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. Análise Metalográfica.....	30
4.2. Ensaio de Permeação de Hidrogênio.....	32
4.2.1. Caracterização dos filmes de sulfeto por MEV, EDS e DRX.....	36

4.3. Ensaioes BTB	42
4.4. Ensaioes de Impedância Eletroquímica	60
4.5. Correlação entre a impedância, permeação e fragilização pelo hidrogênio .	66
5. CONCLUSÕES.....	68
6. TRABALHOS FUTUROS.....	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Causas das ocorrências envolvendo acidentes com dutos no Estado de São Paulo (CABRAL, 2007).	3
Figura 2: Aço API X80 matriz ferrítica com microconstituintes AM (Adaptado de BALLESTEROS, 2009).	8
Figura 3: Metalografia dos aços API. (A) X60 e (B) X80 (Adaptado de BUENO, 2007).	9
Figura 4: Processo de fabricação de tubos com costura SAW longitudinal – UOE (Tenaris-Confab Industrial S.A., 2010).	10
Figura 5: Falha induzida por hidrogênio em duto de petróleo (BERNSTEIN, 1969)....	14
Figura 6: a) Efeito da presença do meio na ductilidade do ferro (adaptado BERNSTEIN, 1969); b) Superfície de fratura lateral ao ar (acima) e na presença de H (abaixo).....	16
Figura 7: Esquema do processo de evolução catódica de hidrogênio (Adaptado POPOV <i>et al.</i> , 1995).	18
Figura 8: Diferentes morfologias de filmes de sulfeto (Adaptado, respectivamente, de SHUQI <i>et al.</i> , 2014 e ZHOU <i>et al.</i> , 2014).	20
Figura 9 : Corpos de prova para ensaios BTB (Adaptado de BALLESTEROS, 2009). 21	
Figura 10: Esquema de montagem do ensaio de permeação com uso da célula de Devanathan – Stachurski.	26
Figura 11: a) Máquina de tração para ensaio BTB (Adaptado de BUENO, 2007). b) Célula eletroquímica montada para ensaio BTB.	28
Figura 12: Caracterização microestrutural do metal de base API 5L X80 –a) 200x e b) 500x.	30
Figura 13: Caracterização microestrutural do metal de base API 5L X80 após LePera 30s – a) 200x e b) 500x.	31
Figura 14: Caracterização microestrutural em MEV 1000X: a) Ataque de Ikawa e b) Ataque proposto por Abaurre.	31

Figura 15: Curvas de permeação do metal de base API 5L X80 nas soluções contendo tiosulfato: a) Primeiro ensaio; b) Replicata; c) Soluções sem cloreto e d) Comparativo com as soluções sem cloreto.....	34
Figura 16: Formação de filme escuro na superfície dos CPs de permeação.	36
Figura 17 : Micrografias e EDS da camada de produtos de corrosão formada no ensaio de permeação na solução 10^{-2} M.	36
Figura 18: Micrografias e EDS da camada de produtos de corrosão formada no ensaio de permeação na solução 10^{-3} M.	37
Figura 19: Micrografias e EDS da camada de produtos de corrosão formada no ensaio de permeação na solução 10^{-4} M.	38
Figura 20: Espectro de DRX do filme de sulfeto na solução 10^{-2} M.....	39
Figura 21: Espectro de DRX do filme de sulfeto na solução 10^{-3} M.....	39
Figura 22: Espectro de DRX do filme de sulfeto na solução 10^{-4} M.....	40
Figura 23: Curva Tensão-Deformação do metal de base ao ar.....	43
Figura 24: Curva Tensão-Deformação dos ensaios BTM ao ar e em solução: a) Primeiro ensaio e b) Replicatas.	44
Figura 25: Curvas tensão x deformação dos ensaios BTM em soluções com e sem cloreto: a) 10^{-2} M, b) 10^{-3} M e c) 10^{-4} M.	45
Figura 26: Medição do diâmetro final dos CPs após ensaio BTM nas soluções com cloreto.	47
Figura 27: Detalhes da superfície lateral das amostras ensaiadas em BTM ampliadas 100X em MEV.	48
Figura 28: Razão de redução de área.....	48
Figura 29: Tempo de ruptura dos ensaios BTM.....	48
Figura 30: Razão de alongamento plástico.....	49
Figura 31:Fractografia da superfície de fratura do metal de base API 5L X80 dos ensaios BTM com auxílio de MEV.....	54
Figura 32: Processamento de imagem do CP de BTM ao Ar (centro acima e borda abaixo).	55

Figura 33: Processamento de imagem do CP de BTB na solução $10^{-2}M$ (centro acima e borda abaixo).....	55
Figura 34: Processamento de imagem do CP de BTB na solução $10^{-3}M$ (centro acima e borda abaixo).....	56
Figura 35: Processamento de imagem do CP de BTB na solução $10^{-4}M$ (centro acima e borda abaixo).....	56
Figura 36: Tamanho médio dos dimples ao ar e nas soluções com cloreto.....	57
Figura 37: Quantidade de dimples encontrados nos ensaios ao ar e nas soluções com cloreto.	57
Figura 38: Porcentagem em área de dimples presentes na superfície de fratura ao ar e nas soluções com cloreto.	58
Figura 39: Diagrama de Nyquist CP de Permeação - Solução $10^{-2}M$	60
Figura 40: Diagrama de Nyquist CP de Permeação - Solução $10^{-3}M$	60
Figura 41: Diagrama de Nyquist - CP de Permeação - Solução $10^{-4}M$	61
Figura 42: Variação do valor de R_p com o tempo de imersão do MB X80 nas soluções estudadas (ensaio de permeação).....	62
Figura 43: Diagrama de Nyquist - Ensaio BTB – Solução $10^{-2}M$	64
Figura 44: Diagrama de Nyquist - Ensaio BTB – Solução $10^{-3}M$	64
Figura 45: Diagrama de Nyquist - Ensaio BTB – Solução $10^{-4}M$	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores máximos da composição química dos dutos da especificação PSL 1 e PSL 2 (Adaptado de API 5L, 2007).....	7
Tabela 2: Valores mínimos de limites de resistência e de escoamento de dutos com seu respectivo emprego na indústria do petróleo, segundo a especificação API 5L X (API 5L, 2007).....	7
Tabela 3: Solubilidade e difusividade do H na austenita e na ferrita a 20°C (Adaptado TURNBULL <i>et al.</i> , 1994).....	16
Tabela 4: Composição química do metal de base API X80 em % de peso.	21
Tabela 5: Composição química dos meios contendo tiosulfato.	22
Tabela 6:Matriz das velocidades de deslocamento e taxas de deformação nos ensaios BTB.	29
Tabela 7 : Concentração de H ₂ S das soluções a partir de titulação potenciométrica.	51

1. INTRODUÇÃO

Nos Estados Unidos da América, os custos diretos e indiretos com a corrosão atingem somas gigantescas, podendo chegar a 4% do PIB, na indústria energética (MARTINS, 2012).

No Brasil esses custos com a corrosão equivaleram a R\$ 166 bilhões de reais em 2011 (MARQUES, 2012). Adicionalmente, segundo a ABRACO, um quinto da produção mundial de aço é destinada a repor as perdas causadas pela corrosão.

Devido à grande demanda no escoamento de gás, petróleo e seus derivados, há a necessidade de desenvolvimento de aços de alta resistência mecânica, aliada a elevada tenacidade e boa soldabilidade, como uma alternativa para a redução dos custos de construção e manutenção de gasodutos, oleodutos e estruturas navais, possibilitando a redução da espessura desses. (CABRAL, 2007).

Além das propriedades mecânicas, deve-se também avaliar os aços microligados de alta resistência em relação as suas propriedades em termos de resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio em presença de H₂S.

Tais aços são normalmente produzidos por processos termomecânicos controlados, resultando em maior refinamento de grão e precipitação de microligantes, que agem como barreira a movimentação das discordâncias e possibilitam um aumento no limite de escoamento do material (GLADMAN, 1999).

Em contrapartida, elementos ligantes e microligantes, quando precipitados ou parcialmente dissolvidos no aço, agem como locais preferenciais para aprisionamento de hidrogênio, o que pode resultar em trincas e falhas desses dutos e equipamentos quando em ambientes carregados por tal elemento (GARET *et al.*, 1998).

Resultados de inspeções em indústrias de petróleo e gás indicam que ao menos 25% das falhas nos equipamentos e dutos são de alguma forma associadas a danos causados pelo hidrogênio (CARNEIRO *et al.*, 2003). Logo, em ambientes agressivos como aqueles encontrados nesses sistemas, com presença conjunta de sulfeto de hidrogênio, íons cloreto, sob alta pressão e, frequentemente interagindo com juntas soldadas, é quase inevitável a ocorrência de processos como corrosão sob tensão por

sulfeto e fragilização pelo hidrogênio, tornando complexa a seleção de materiais adequados para essa aplicação.

O principal objetivo desse trabalho é avaliar e estudar o comportamento em presença de H₂S, ou a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, de um aço API X80, metal de base e junta soldada. Especificamente, avalia-se a influência do teor de H₂S e a formação de filmes de sulfetos nas taxas de corrosão uniforme e no potencial fragilizante do meio para melhor entender as principais variáveis relacionadas com os efeitos deletérios do hidrogênio.

Ensaio a baixa taxa de deformação (BTD) são realizados para verificar a resistência mecânica, ductilidade e a susceptibilidade de metais à fragilização pelo hidrogênio quando comparados a ambientes não nocivos para tais aços. Tais ensaios são comumente utilizados por fornecerem um número significativo de resultados para avaliação em curtos períodos de tempo (MARTINS *et al.*, 2007).

São verificadas a superfície de fratura após ensaios de tração BTD para melhor análise do modo de falha e caracterização das diferentes estruturas devido a possíveis processos de fragilização.

Também são realizados ensaios de permeação de hidrogênio com a técnica eletroquímica de permeação desenvolvida por Devanathan–Stachurski que permite mensurar a quantidade de hidrogênio que difunde pelo corpo de prova.

Conjuntamente a esses, ensaios de impedância eletroquímica são realizados para analisar a influência de possíveis filmes de sulfeto de ferro (FeS) formados, tanto em condições estáticas no ensaio de permeação, como sob deformação nos ensaios de tração BTD, analisando-se também a correlação entre os fluxos de permeação de hidrogênio e a perda de plasticidade característica do processo de fragilização.

Análises da superfície dos materiais são feitas após os ensaios para confirmar a formação de filmes de sulfeto que podem diminuir a absorção de hidrogênio e consequentemente os efeitos de fragilização (Ma *et al.*, 2000). Para a caracterização química e morfológica desses utiliza-se as técnicas de DRX e EDS.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Com o crescimento demográfico e do consumo da população, tem-se um aumento na demanda de matéria prima e energia. Com isso a necessidade de fornecimento rápido e seguro de diversos fluidos, tais como água, derivados de petróleo e gás, é primordial para o bem-estar da sociedade. Tal panorama resulta na necessidade de tubulações cada vez mais resistentes a corrosão, com uma longa vida útil, e que tenham custos relativamente baixos.

Muitas universidades, centro de pesquisas e empresas vem tentando inovar nas técnicas de fabricação de tubos e estudar suas interações físico-químicas com o ambiente, no sentido de desenvolver medidas preventivas contra a oxidação metálica provocada por certos agentes corrosivos.

Segundo CABRAL (2007) e ZHIYONG (2008), o sistema dutoviários é apontado como um dos meios de transporte mais recomendados para o deslocamento de fluidos mediante seu baixo custo operacional e sua alta confiabilidade devido ao elevado grau de automação, permitindo que redes de dutos operem continuamente sem interrupção de terceiros, por estarem predominantemente enterrados ou submersos.

Mesmo sendo caracterizado como um sistema de condução com elevada confiabilidade, são constatadas diversas imperfeições nos dutos. De acordo com os dados obtidos no Estado de São Paulo pela CETESB, entre os anos de 1980 a 2002 (CABRAL, 2007), dentre os fatores precedentes aos vazamentos de dutos que puderam ser apurados entre 149 casos avaliados, destacam-se aqueles relacionados à corrosão dos dutos (17%) e pela ação de terceiros (11%), conforme ilustrado na Figura 1.

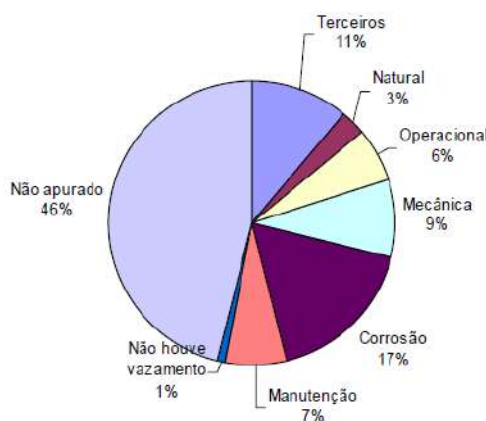


Figura 1: Causas das ocorrências envolvendo acidentes com dutos no Estado de São Paulo (CABRAL, 2007).

Logo, é de extrema necessidade e importância o entendimento dos processos corrosivos atuantes nesses dutos, diminuindo assim o número de acidentes e aumentando a capacidade produtiva das empresas que estão intrinsecamente dependentes deste sistema de transporte tal como a indústria de petróleo e gás.

2.1. Aços utilizados em dutos na indústria de petróleo e gás

Os tubos de aço podem ser confeccionados com ou sem a presença de solda (costura), dependendo da sua finalidade e de seu processo de fabricação. Os tubos sem costura são fabricados pelos processos de laminação, extrusão e fundição, e assim, tendo maior custo em relação aos tubos com costura, que são conformados mecanicamente a partir de chapa de aço unidos a partir de processos de soldagem (TELLES, 2001).

Para um duto poder continuar em operação, é necessário um alto nível de confiabilidade dessas estruturas, pois constantemente, é verificado inúmeros defeitos sejam eles derivados da fabricação, instalação ou operação. Essas imperfeições podem ser classificadas em três categorias devido as seguintes circunstâncias: defeitos de soldagem, mecânicos e principalmente, de corrosão (MINERALS MANAGEMENT SERVICE, 2000).

Com a crescente necessidade de escoamento de petróleo e seus derivados a partir das últimas décadas, foi imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias para a fabricação de materiais que atendessem de maneira eficiente, segura e economicamente viável, os níveis de confiança exigidos pelo parque industrial responsável em concomitância com os órgãos fiscalizadores governamentais.

As propriedades requeridas pelos dutos dependem de diversos fatores como:

- Características específicas da aplicação: diâmetro do duto, propriedades do fluido a ser transportado (pH e abrasividade);
- Condições de transporte (por exemplo, pressão e temperatura)
- Meio ambiente ao qual estará exposto;
- Custos de instalação e operação, facilidade de reparo, entre outros.

Para atender a esses requisitos de forma economicamente viável foi necessário o desenvolvimento de aços que aliassem alta resistência mecânica a baixos custos de instalação e manutenção diminuindo o máximo possível o peso dos tubos.

O aumento do teor de carbono melhora as características como a resistência à tração, tenacidade, resistência ao impacto aliada a uma maior dureza, resistência ao desgaste e a fadiga.

Em contrapartida o aumento de seu teor de carbono diminui a soldabilidade, uma vez que aumenta a temperabilidade do material, o que aumenta o custo de fabricação do duto.

A adição de elementos de liga como Mo, Cr, Si, W, Ti, Mn, aumenta a dureza, a resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste. Entretanto são necessários altos teores desses ligantes, o que torna a composição química do aço mais complexa, dificulta a fabricação dos dutos e aumenta os custos de fabricação (INFOMET).

Todavia, as opções supracitadas não atendem aos requisitos necessários de resistência, soldabilidade e baixo custo. Aliado a isso e a necessidade de tubos cada vez mais resistentes à corrosão e esforços mecânicos na indústria de petróleo e gás surgiu na década de 60 o conceito de aços microligados de alta resistência e baixa liga (GORNI *et al.*, 2010).

2.2. Aços API

Sistemas dutoviários são amplamente utilizados para o transporte de gás, petróleo e seus derivados. Estes dutos operam em severas condições de temperatura e pressão, além de muitas vezes escoarem produtos corrosivos. Em razão disto, as especificações para produção de tubos para dutos de petróleo e gás são mais exigentes.

Os aços utilizados na indústria do petróleo estão normalizados por um comitê especial para esses casos, o Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute* - API). O instituto API foi fundado no ano de 1919, tendo como primordial objetivo a criação de especificações e classificações para a fabricação de tubos e acessórios para a construção de dutos empregados na indústria do petróleo, observando principalmente as propriedades mecânicas, aplicação, composição química, dimensões e peso. (API, 2004).

Com o aumento da demanda de tubos de materiais mais resistentes, leves e com maior custo-benefício, o API 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.

Os aços utilizados para construção de linhas de oleodutos e gasodutos são definidos pelas normas do Instituto Americano de Petróleo - API (*American Petroleum Institute*). Especificamente a norma API 5L (API 5L, 2000) estabelece dois níveis de especificações de produto (PSL1 e PSL2), onde o PSL 2 apresenta requisitos adicionais tais como: ensaio Charpy a 0°C e maiores restrições quanto a composição química, e determina os requisitos de propriedades mecânicas, ensaios mecânicos, dimensões e defeitos aceitáveis para as qualidades A25, A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70 e X80 (API 5L, 2000 e 2007).

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 elevadas pressões (API 5L, 2007).

A família dos aços API 5L X apresenta subdivisões que são classificadas através da determinação dos valores mínimos das propriedades mecânicas, tais como limite de escoamento (σ_y) e limite de resistência (σ_R). Os dois últimos números após a letra X representam o limite de escoamento mínimo do material em Ksi (~6,89Mpa). Para o aço API 5L X80 tem-se que o limite de escoamento desse é igual a 80Ksi (550Mpa).

A composição química exigida para os aços API tem bastante flexibilidade, contendo diferentes porcentagens de C, Mn, S, Si, N e P e além desses é possível adicionar elementos de liga tais como Nb, Ti e V, para melhorar as propriedades dos aços conforme sua aplicação, sendo que a soma desses três elementos químicos não deve ser maior que 0,1% em massa, para evitar que o endurecimento seja demasiadamente elevado, prejudicando desta forma a tenacidade à fratura. (CALDEIRA, 2006; HONEYCOMBE, 1982; GRAY, 2007).

Entretanto tais elementos de liga não oferecem aumento da resistência à corrosão, mas sim da resistência mecânica desses aços.

A Tabela 1 exibe a composição química máxima em teores de massa e a Tabela 2 as propriedades mecânicas (σ_y e σ_R) e aplicações de alguns aços da especificação API 5L a partir do grau X52.

Tabela 1: Valores máximos da composição química dos dutos da especificação PSL 1 e PSL 2 (Adaptado de API 5L, 2007).

Grau	% máxima em teores de massa								
	C	Mn	P	S	Si	V	Nb	Ti	Outros
X60	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-
X65	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-
X80*	0,18	1,9	0,025	0,015	0,45	a	a	a	b

a: A soma de Nb, V e Ti deve ser $\leq 0,15\%$

b: (Cu, Cr, Mo) $_{\text{máx.}} = 0,5\%$; Ni $_{\text{máx.}} = 1\%$; B $_{\text{máx.}} = 0,004\%$

* PSL 2; ** PSL2 com costura

Tabela 2: Valores mínimos de limites de resistência e de escoamento de dutos com seu respectivo emprego na indústria do petróleo, segundo a especificação API 5L X (API 5L, 2007).

Grau	LE (MPa)	LR (MPa)	Aplicação
X52	353	451	Dutos não submetidos a pressão, onde a redução de peso é importante.
X56	382	490	
X60	412	510	Dutos submetidos a média e alta pressão, e onde a preocupação com o peso já é bem considerada.
X65	441	530	
X70	481	481	Dutos submetidos a alta pressão onde a redução de peso é importante.
X80	549	618	Dutos submetidos a alta pressão onde a redução de peso é muito importante.
X100	690	760	

Os aços de grau X80 são fabricados através do processo de laminação controlada, que apresenta maior foco nas propriedades mecânicas e microestruturais. Esse processo termomecânico tem por objetivo principal diminuir o tamanho de grão, a partir do refinamento de grãos austeníticos (γ) recristalizado e geração de bandas de deformação (que atuam como zonas preferenciais de nucleação de grãos ferríticos). Além disso segundo Tanaka (1981), a deformação da austenita aumenta a área de interface por unidade de volume, que em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização resulta na nucleação de grãos finos de ferrita (α). Todos esses fatores

resultam no aumento da resistência mecânica, como limite de escoamento (LE) e dureza, com menor impacto possível na ductilidade do produto final.

Existem diversas alternativas metalúrgicas para a fabricação de aços API com graus elevados. Pela literatura esses podem ser microestruturalmente classificados como: ferrítico perlítico e ferrítico acicular para os graus X70 e X80, dependendo dos processos termomecânicos controlados utilizados

Essa variação da microestrutura pode resultar em diferentes susceptibilidades a corrosão sob tensão por sulfetos e fragilização pelo hidrogênio (MARTINS *et al.*, 2007).

Sabe-se que os aços API 5L X60 ao X80 são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio (FPH) e que grande parte das falhas por FPH são relacionadas a susceptibilidade a corrosão sob tensão por sulfetos (CSTS) (MARTINS *et al.*, 2007 e ZHAO *et al.*, 2003).

Em sua pesquisa, Zhao *et al.* (2003) recomenda que as principais variáveis a serem otimizadas durante os processos de produção do aço sejam a microestrutura e a composição química para aumentar a resistência a CSTS. Logo, deve-se atentar ao processo de fabricação utilizado que poderá resultar em uma microestrutura menos susceptível à CSTS

Em sua tese Ballesteros (2009) realizou a análise metalográfica por microscopia ótica e eletrônica de varredura, de um aço API 5L X80, tendo como resultado uma matriz ferrítica com microconstituintes austenita-martensita conforme Figura 2.

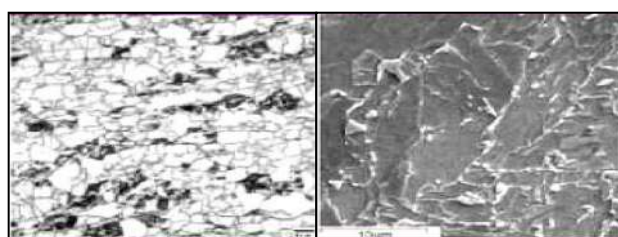


Figura 2: Aço API X80 matriz ferrítica com microconstituintes AM (Adaptado de BALLESTEROS, 2009).

Bueno *et al.* (2007) obteve na caracterização metalográfica dos aços API X60 e X80 uma microestrutura formada, respectivamente, por pequenos grãos de ferrita e maiores de perlita, e bainita granular (Figura 3).

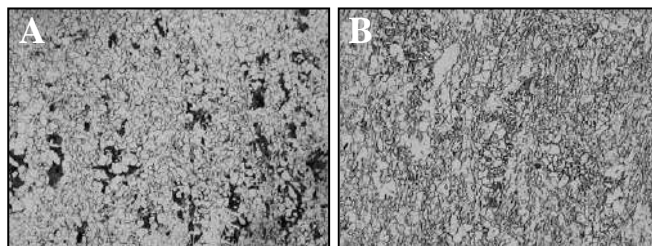


Figura 3: Metalografia dos aços API. (A) X60 e (B) X80 (Adaptado de BUENO, 2007).

Segundo Martins *et al.* (2007) a microestrutura com distribuição heterogênea de pequenos grão de ferrita com bandas de perlita são consideradas susceptíveis a CSTS e a FPH enquanto que microestruturas mais aciculares, geralmente chamadas de bainita granular, não são tão propensos.

Chan e Charles (1986) reportaram que em estruturas de ferrita-perlita bandeadas o hidrogênio que difunde no aço é aprisionado ao longo da interface ferrita/perlita. A área interfacial entre as fases é um local preferencial para o aprisionamento

Além disso, as trincas tendem a se propagar pelas bandas de perlita, caminho mais fácil, de forma que quanto mais bandeada a estrutura maior a susceptibilidade do aço ao trincamento induzido pelo hidrogênio (KOMENDA e SANDSTRÖM, 1993).

2.2.1. Produção do aço API 5L X80 no Brasil

Segundo LOPES (1999) a partir do ano 2000 a Usiminas começou a desenvolver, com bons resultados, aços API 5L X80 para tubos. Inicialmente devido à fábrica não dispor da tecnologia necessária, de resfriamento acelerado na linha de laminação controlada, essa encontrou alternativas a partir de um melhor controle da composição química e otimização dos parâmetros da laminação (BRITO *et al.*, 2000).

Para tal, segundo GLADMAN (1999), são adicionados maiores teores de elementos microligantes como Nb, Cr, V, Mo e B. Essa adição objetiva o retardamento da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, a fim de obter uma microestrutura de grãos ferríticos finos onde tal refinamento ocasiona um aumento do limite da tensão de escoamento.

Os aços API X80, em função de ser amplamente utilizado na forma de tubos, são fabricados em chapas laminadas sendo posteriormente transformadas em tubos pelo processo conhecido por “U-O-E” (DURAND, 2007).

No processo UOE, as chapas de aço são conformadas a frio, seguindo a Norma API 5L (2004), onde essa conformação é realizada por rolos conformadores que comprimem a chapa de aço em duas direções, inicialmente formando o “U”, onde a parte interna da chapa é deformada por compressão e a parte externa por tração, até que seja formado o “O”. Com a formação do “O”, as extremidades do tubo são soldadas usando o processo SAW para garantir o diâmetro nominal ao final do processo de soldagem. Finalizando o processo de fabricação, a expansão mecânica – “E” é executada por aplicação de pressão interna, com o objetivo de garantir o diâmetro final previsto na Norma API 5L. Ainda, para garantir a integridade do tubo, testes de END (Ensaio Não Destrutivo) como raio-x e ultrassom são realizados, assim como testes hidrostáticos para garantia de qualidade do produto. O processo UOE realizado pela empresa Tenaris-Confab Industrial S.A (2010) é mostrado na Figura 4.

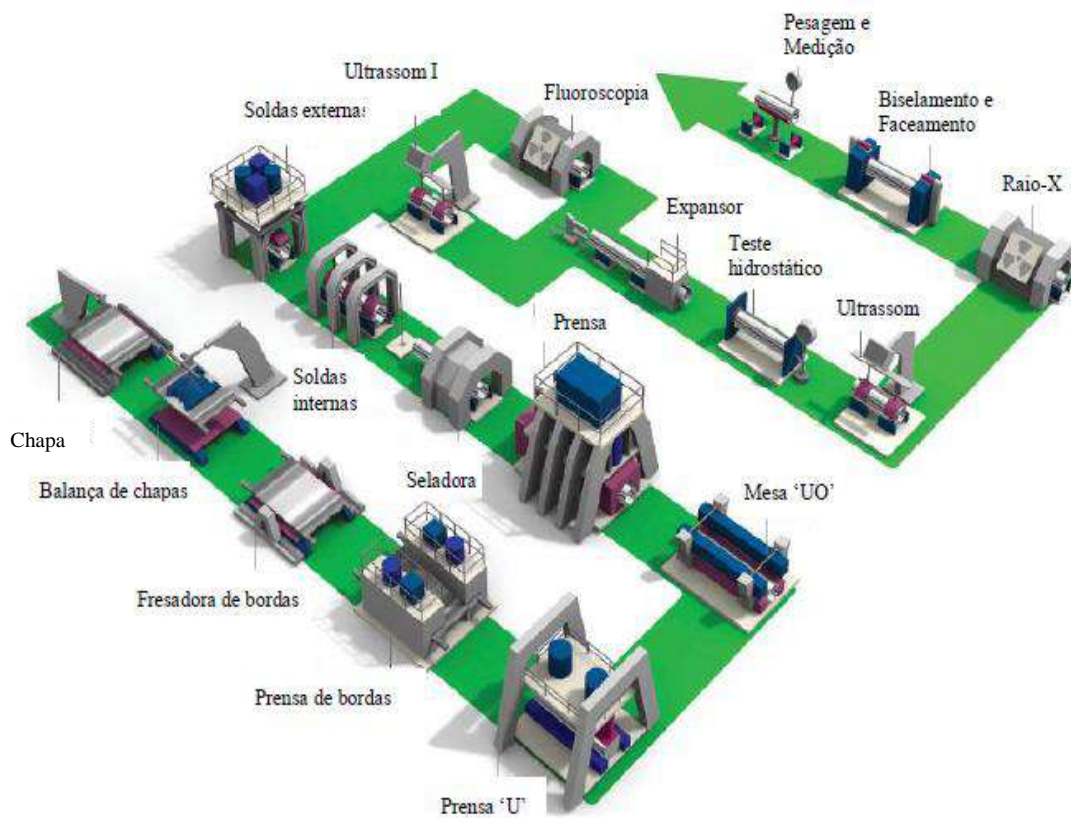


Figura 4: Processo de fabricação de tubos com costura SAW longitudinal – UOE (Tenaris-Confab Industrial S.A., 2010).

2.3. Corrosão

2.3.1. Processos corrosivos em dutos de aço

Dutos são as principais estruturas utilizadas *onshore* e *offshore* para exploração e transporte de petróleo e seus derivados. Entretanto as condições ambientais aos quais estão expostos podem ser nocivos ao aço.

A presença da humidade, oxigênio, cloretos e sais presentes nos ambientes onde os dutos encontram-se instalados, juntamente com os agentes nocivos proveniente do petróleo como CO₂, H₂S resultam em um ambiente propício à diversas falhas.

Conjuntamente existe a utilização de ácidos corrosivos para estimulação dos poços e remoção de incrustações, correntes marítimas que provocam tensões nos dutos e fatores como aeração diferencial e superproteção catódica que propiciam à degradação do aço.

A combinação dos fatores supracitados, mais as altas temperatura de trabalho e pressão corroboram para a susceptibilidade à diversos tipos de corrosão (uniforme, localizada, sob tensão), além de corrosão por CO₂ e/ou H₂S e fragilização pelo hidrogênio (SILVA, 2015).

As empresas petrolíferas vêm aumentando os investimentos continuamente em tecnologias de revestimentos, proteções catódicas e melhorias nos processos de fabricação de tubos, para evitar a corrosão de suas linhas, devido ao risco de vazamentos, perda de seu produto, e contaminação do meio ambiente.

Os estudos e pesquisas relacionados aos processos de corrosão têm crescido bastante, pois cerca de metade das falhas dos materiais tem sido atribuída a esse fenômeno (FRAUCHES-SANTOS *et al*, 2014). Em seu livro Gentil (2007), expõe que as perdas econômicas que atingem as atividades de indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, entre outras, podem ser classificadas em diretas e indiretas. As perdas diretas são atribuídas aos custos de substituição de partes ou equipamentos, mão de obra, energia, e custo e manutenção dos sistemas de proteção.

As perdas indiretas, por serem mais difíceis de prever e avaliar, totalizam, em maioria, custos mais elevados quando comparadas à perdas diretas. São elas atribuídas a paralisações e perda do produto escoado devido a acidentes, diminuição da eficiência de equipamentos e tubulações, contaminação dos produtos escoados e superdimensionamento nos projetos dos dutos.

Dutos para aplicação *offshore*, independente da fabricação em terra ou em alto mar são submetidos a carregamentos dinâmicos quando em operação (NETTO *et. al*,

2008; PARGETER *et. al*, 2008 e LEMOS, 2009). Esses carregamentos podem ser devido tanto ao movimento das marés e vento como às contrações e expansões geradas durante a sua operação (BAXTER *et. al*, 2007).

Poços ácidos contendo H₂S formam em meio aquoso soluções deletérias ao aço que promovem um ambiente favorável à dissolução do ferro. A ocorrência de filmes de sulfetos de ferro pode ainda apresentar efeitos positivos e negativos.

Positivamente existe a diminuição da absorção de hidrogênio no material devido ao efeito barreira do filme. Em contrapartida a não uniformidade desse filme gera regiões com altas concentrações de hidrogênio que ao difundir para o material o fragiliza.

Além de defeitos no filme superficial, a presença de tensões residuais e/ou aplicada podem levar a ocorrência de pequenos defeitos quando em presença de H₂S podem funcionar como armadilhas para o acúmulo de hidrogênio (BALLESTEROS, 2009).

Logo, o entendimento sobre a interação físico-química que ocorre devido a presença de H₂S torna-se então de grande valia para diminuir problemas graves de corrosão e fragilização que levam a perda da integridade estrutural desses dutos.

2.4. Corrosão em meios contendo sulfeto de hidrogênio (H₂S)

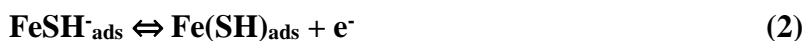
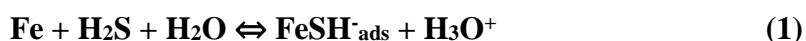
Sistemas de petróleo e gás contaminados por H₂S aquoso são muito agressivos para os aços utilizados. Programas de inspeção indicam que 25% das falhas nos equipamentos de indústrias de petróleo e derivados são de alguma forma associadas à danos causados pelo hidrogênio (HUANG *et al.*, 2011; CARNEIRO *et al.*, 2003; ZHAO *et al.*, 2003; Esses elevados teores de enxofre e hidrogênio auxiliam no aumento da taxa de corrosão, iniciação e propagação de trincas em dutos e equipamentos (SILVA, 2015).

Um dos pré-requisitos para ocorrência de corrosão assistida pelo ambiente ou danos por hidrogênio (FPH e suas variantes) é a presença de uma espécie geradora de hidrogênio na superfície do aço, de maneira a ser absorvido para o interior da rede cristalina (BALLESTEROS, 2009).

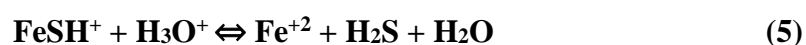
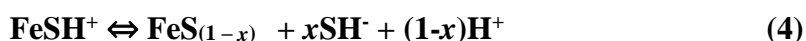
Um equipamento em contato com H₂S em solução aquosa pode sofrer danos devido ao aumento da taxa de corrosão. Outro dano causado pela presença de H₂S é através da adsorção e difusão de átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina. Essa pode ocasionar o surgimento de trincas associadas e a diminuição da tenacidade (HERNÁNDEZ-ESPEJEL *et. al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2007; MA *et. al.*, 2000).

Segundo CAYARD (*et.al.*, 1999), o sulfeto de hidrogênio está presente no óleo bruto e nos poços devido à bactérias redutoras de sulfato. Este pode tanto acelerar como inibir a corrosão do ferro sob diferentes condições experimentais. A presença de H₂O, H₂S e CO₂, adicionada a impurezas como íons cloreto (Cl⁻) e cianetos (CN⁻), conjuntamente com as condições operacionais: temperatura, pressão e velocidade de escoamento promovem o processo denominado de corrosão ácida (*sour corrosion*) uma vez que apresenta valores baixos de pH. Logo, os riscos de trincamento e falhas causados pela presença do sulfeto de hidrogênio impõem restrições na seleção de materiais para dutos de transporte na indústria petrolífera (ZHAO *et al.*, 2003).

De acordo com Ma *et al.*, (2000) um provável mecanismo de dissolução do ferro em meios ácidos contendo H₂S é descrito abaixo:



Soesmith *et al.*, (1980) descreve em seu artigo que as espécies FeSH⁺ adsorvidas na superfície do eletrodo podem ser diretamente incorporadas nas camadas de mackinawita que estejam sendo formadas de acordo com a Equação 4 ou hidrolisadas formando Fe⁺² de acordo com a equação 5.



2.4.1. Efeitos do hidrogênio na presença de H₂S

Danos causados pelo hidrogênio (FPH) são os maiores causadores de falhas em equipamentos de aço na indústria de petróleo e gás (MCHENRY *et. al*, 1987; VELOZ *et. al*, 2002; HARA *et. al*, 2004). Esse fenômeno pode ocorrer nas etapas de fabricação do aço ou em estágios posteriores como em processos de soldagem, tratamentos térmicos ou superproteção catódica.

Por apresentar pequeno volume atômico o H pode se difundir facilmente pela malha cristalina a partir de fenômenos de superfície e/ ou se recombinar como gás hidrogênio levando até falhas catastróficas como mostrada na Figura 5.

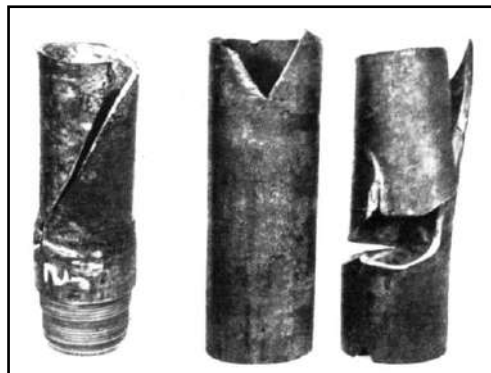


Figura 5: Falha induzida por hidrogênio em duto de petróleo (BERNSTEIN, 1969).

Existem três principais mecanismos propostos para a fragilização pelo hidrogênio (CODD *et. al*, 1960; ZAPFFE *et. al*, 1947; LOUTHAN *et. al*, 1972):

- Diminuição da energia superficial pela adsorção de hidrogênio e da energia de ligação devido interação do hidrogênio com elétrons da subcamada d;
- Transformação de fases, como formação de hidretos (não ocorrem em aços API);
- Aumento da pressão interna devido a recombinação do hidrogênio formando gás hidrogênio (H₂) nos vazios internos.

Adicionalmente, fatores microestruturais podem aumentar à susceptibilidade à ocorrência de danos causados pelo hidrogênio uma vez que podem resultar em locais para aprisionamento do mesmo.

Um fator microestrutural importante na ocorrência de danos causados pelo hidrogênio é a presença de inclusões de sulfeto, encontradas em aços API de graus elevados como o X80 devido a elementos microligantes como Mn, V, Mo e Nb.

Garet *et al.* (1998) e equipe reportaram que a presença de microtrincas em torno de inclusões de MnS (sulfeto de manganês) devido a dissolução parcial podem promover sítios temporários de aprisionamento de hidrogênio. Esses sítios podem encorajar o crescimento de trinca, que estão relacionados ao caso específico de trincamento induzido pelo hidrogênio.

Zonas soldadas são zonas preferenciais de ocorrência a fragilização pelo hidrogênio devido a combinação dos fatores microestruturais (mudança em relação ao MB e heterogeneidade) e a presença de tensões residuais (BALLESTEROS *et al.*, 2009; CARNEIRO *et al.*, 2003; KOBAYASHI *et al.*, 1987).

Além de tensões residuais, pressões internas e/ou tensões externas aplicadas auxiliam na ocorrência da CSTS e ou FPH. Tais fenômenos podem ser observados a partir da diminuição da ductilidade e tenacidade do metal em meios contendo H₂S quando em comparação ao ar (BALLESTEROS *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2007; TSAY *et al.*, 2001; KOBAYASHI *et al.*, 1987).

Dessa forma tal classe de corrosão merece maior atenção e estudo para melhor entendimento de seus mecanismos e desenvolvimento de materiais mais resistentes a tal e/ou técnicas de controle mais eficazes.

Segundo BERNSTEIN (1969), o hidrogênio pode estar presente em materiais ferrosos em no mínimo três formas; como prótons em espaços intersticiais capazes de produzir distorções das redes, como hidrogênio solúvel interagindo com defeitos que possuam deformação plástica ou adsorvido em interfaces, e como hidrogênio molecular resultantes da recombinação atômica deste em interfaces e/ou microcavidades.

A susceptibilidade de um metal à FPH é dependente da difusividade do hidrogênio nesse material e parcialmente dependente da solubilidade desse. A solubilidade é afetada pela temperatura e pela estrutura cristalina e seus parâmetros,

sendo muito maior na austenita do que na ferrita ou na martensita (SÁ, 2015; TURNBULL *et al.*, 1994). A Tabela 3 demonstra o impacto que as microestruturas têm na tendência à FPH.

Tabela 3: Solubilidade e difusividade do H na austenita e na ferrita a 20°C (Adaptado TURNBULL *et al.*, 1994).

	Solubilidade (átomos H/He)	Difusividade (m ² /s)	S _γ /S _α	D _γ /D _α
Ferrita	2,8 x 10 ⁻⁸	6,0 x 10 ⁻¹²	2,5 x 10 ³	5,5 x 10 ⁻⁵
Austenita	7,0 x 10 ⁻⁵	3,3 x 10 ⁻¹⁶		

Em sua tese Ballesteros (2009) descreve que a difusividade do hidrogênio em aços também é dependente da estrutura cristalina, temperatura, e gradiente de concentração. O hidrogênio pode penetrar na rede cristalina desde que haja uma reação química, eletroquímica ou nuclear produzindo hidrogênio atômico (H) ou protônico (íon positivo do hidrogênio, H⁺) a partir do gás (H₂), da água ou de produtos químicos tais como ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio entre outros.

Outro importante fator que auxilia na ocorrência da fragilização é a presença de tensões. Em sua pesquisa Louthan *et al.* (1972) descreve que uma tensão aplicada muda a solubilidade do hidrogênio no aço, se tal tensão causar deformação plástica há então um aumento da difusividade e penetração do H no material onde esse H absorvido ocasiona uma perda na ductilidade do material.

A Figura 6 demonstra como a presença de hidrogênio pode interferir na perda de ductilidade do material, resultando em menores percentuais de deformação plástica e levando a uma fratura frágil.

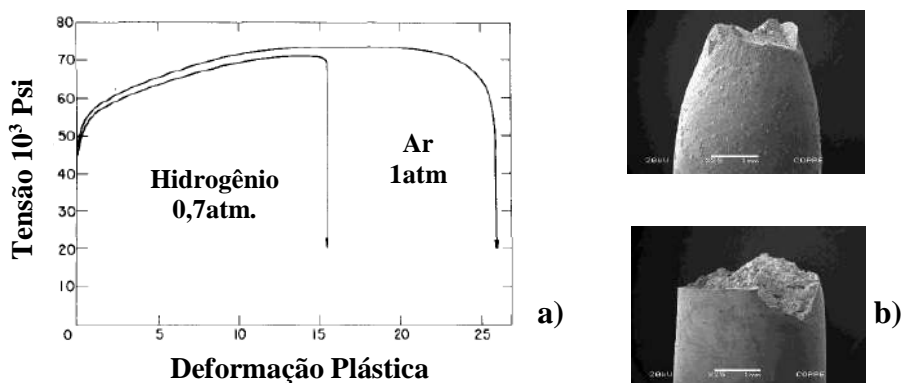


Figura 6: a) Efeito da presença do meio na ductilidade do ferro (adaptado BERNSTEIN, 1969); b) Superfície de fratura lateral ao ar (acima) e na presença de H (abaixo).

2.4.1.1. Permeação de hidrogênio

A susceptibilidade do material em permear hidrogênio é de extrema importância em relação aos efeitos causados por esse elemento quando difundido pelo aço. Segundo diversos autores a técnica de medida de permeação de hidrogênio vem-se mostrando uma das mais adequadas para acompanhamento de danos produzidos pelo hidrogênio e investigação das condições principais para sua ocorrência (LAN *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2014; BALLESTEROS, 2009; DANIELSEN *et al.*, 2002).

Entre os fatores que influenciam a permeação e fragilização pelo hidrogênio tem-se os metalúrgicos e os ambientais. Os principais fatores metalúrgicos são a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas (LAN *et al.*, 2016; BALLESTEROS, 2009). Dentre os fatores ambientais críticos, Zhou e Ballesteros (*et al.*, 2014; *et al.*, 2009) em seus trabalhos citam a presença de CO₂, Cl⁻ e H₂S, a temperatura de operação, o pH, a pressão parcial de H₂S (P_{H₂S}). Os dois últimos afetam a difusão dos átomos de hidrogênio no aço, além do H₂S em condições específicas formar filmes de sulfetos que diminuem a taxa de permeação (ZHOU *et al.*, 2014)

O fenômeno de permeação de hidrogênio por um corpo de prova plano, metálico, de pequena espessura é amplamente estudado por técnicas eletroquímicas que permitem determinar a difusividade do H (CHENG *et al.*, 2007; ORIANI, 1970; DEVANATHAN *et al.*, 1962). Entre essas técnicas a mais utilizada é o ensaio de permeação desenvolvido por Devanathan – Stachurski (DS) que permite mensurar a quantidade de hidrogênio que penetra no metal.

Resumidamente a técnica consiste em alocar um corpo de prova (CP) plano de pequena espessura entre duas células eletroquímicas independentes. O hidrogênio é introduzido por um dos lados CP, que pode estar polarizado catodicamente ou não, de maneira a apresentar condições necessárias para a evolução do hidrogênio no metal. Com isso, o H atômico que se difunde pelo metal é oxidado no outro lado, polarizado anodicamente, onde a partir dessa oxidação é possível mensurar, pela corrente, o fluxo permeado em relação ao tempo (BALLESTEROS, 2009; DANIELSON, 2002; POPOV *et al.*, 1995).

O processo de evolução catódica do hidrogênio para a entrada do mesmo no material é uma das reações mais estudadas para o prévio entendimento de como esse se

difunde para o metal. Em seu livro, Popov e White (1995) descrevem as etapas mais aceitas para as reações de evolução de hidrogênio em um metal representadas pelo fluxograma da Figura 7.

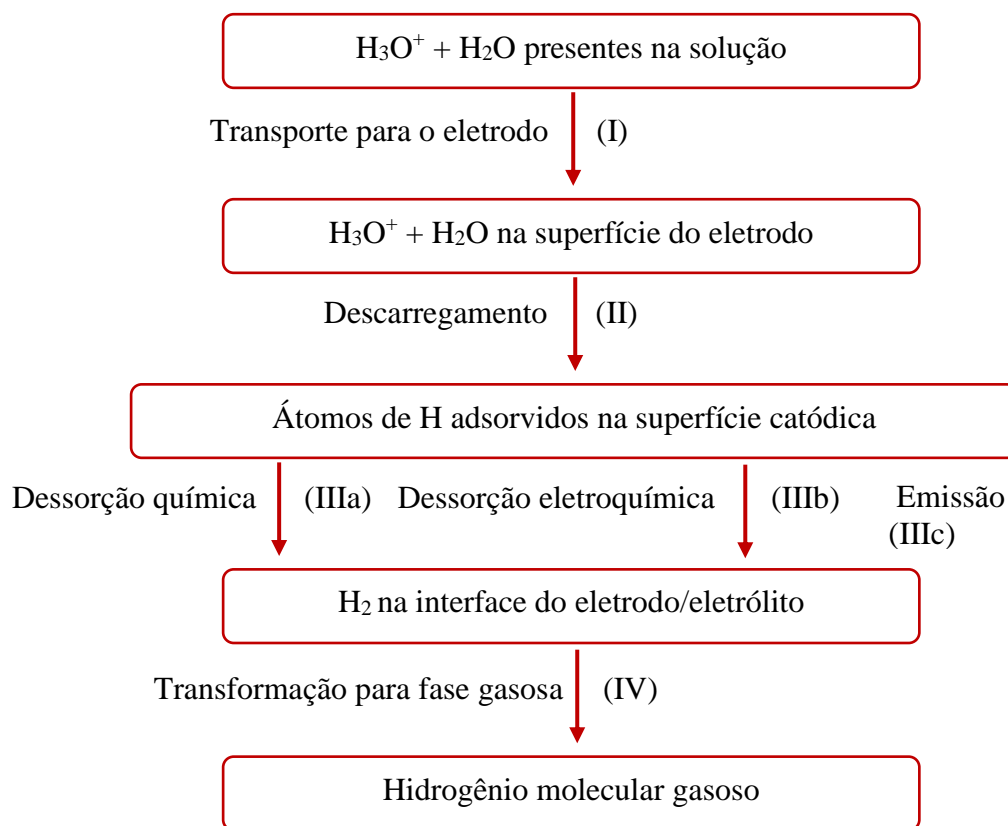
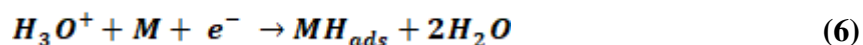
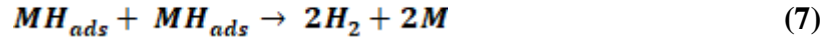


Figura 7: Esquema do processo de evolução catódica de hidrogênio (Adaptado POPOV *et al.*, 1995).

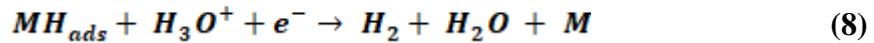
No esquema a primeira etapa acontece no seio da solução onde as espécies eletroativas são transportadas para a superfície do metal. Em seguida a ocorrem as etapas na interface metal/solução onde: primeiramente ocorre o descarregamento dos íons de hidrogênio ocasionando a adsorção desses no eletrodo (Equação 6).



Para manter a concentração de H constante na superfície – estado estacionário – podem ocorrer três mecanismos de transformação gasosa que levam a formação de hidrogênio molecular; recombinação (dessorção química) onde os átomos de hidrogênio de recombinam em moléculas e são simultaneamente dessorvidos (Equação 7).



Na dessorção eletroquímica os átomos de H são removidos da superfície do eletrodo como resultado do descarregamento de H ou moléculas de H₂O já adsorvidas no metal, seguindo a Equação 8.



Finalmente no mecanismo de emissão os átomos de hidrogênio adsorvidos despreendem-se da superfície do eletrodo como átomos livres, que posteriormente se recombinam em H₂.

Entretanto tal mecanismo pode ser afetado pela presença de filmes na superfície do metal, que dificultam a absorção do hidrogênio atômico, e conseqüentemente a permeação desse pelo material. Em ambientes contendo ácido sulfídrico, muitas vezes percebe-se uma diminuição da taxa de corrosão e da permeação de hidrogênio devido principalmente a formação de filmes de sulfeto que agem como obstáculos para tal fenômeno, sendo esse um campo de interesse de estudo para solucionar possíveis problemas de FPH e TIH.

2.4.2. Filmes de sulfetos

A presença do sulfeto de hidrogênio pode tanto acelerar como inibir a corrosão do ferro em diferentes condições experimentais, além de diminuir a difusão do hidrogênio no metal. Vários autores atribuem tal processo de inibição a formação de filmes de sulfetos que podem surgir em certas condições de pressão temperatura e tempo de imersão em soluções contendo H₂S.

Segundo Shuqi *et al.* (2014), em aços de alta resistência expostos a condições ácidas, como aços de dutos e vasos de pressão, o filme de sulfeto de ferro forma-se naturalmente em sua superfície afetando severamente a taxa de evolução de hidrogênio e o comportamento difusional desse. Shuqi *et al.* (2014) e Ma *et al.* (2000) relatam que a estrutura e composição desses filmes protetivos de sulfetos de ferro são

intrinsecamente dependentes da concentração e pressão parcial de H_2S , pH da solução e tempo de imersão do aço.

Diversos autores propõem a formação do filme com diferentes arranjos cristalinos (Figura 8), onde o primeiro produto de corrosão formado, mais interno, geralmente é a *mackinawite* (composto tetragonal $Fe_{(1+x)}S$), podendo também ocorrer a formação de três diferentes fases de monossulfetos: *mackinawite*, *troilite* (FeS hexagonal) e sulfeto de ferro amorfo. (HERNANDEZ-ESPEJEL *et al.*, 2011; ARZOLA *et al.*, 2005; VEDAGE *et al.*, 1993; MEYER *et al.*, 1958). Além dessas geometrias de sulfetos de ferro, Shoesmith *et al.* (1980) também sugere a formação de pirita (FeS_2). Essas foram identificadas a partir de análises conjuntas de MEV, EDS e DRX.

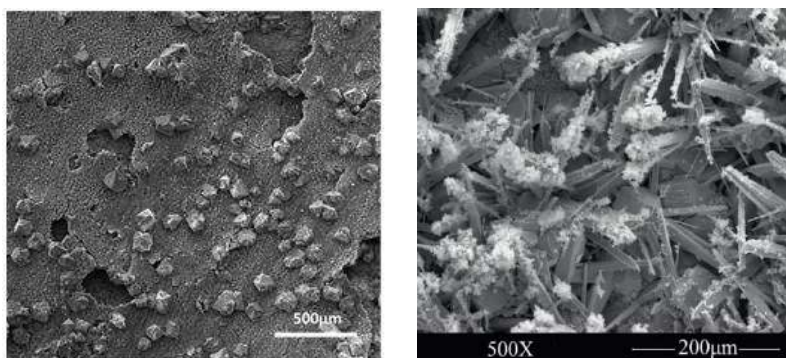


Figura 8: Diferentes morfologias de filmes de sulfeto (Adaptado, respectivamente, de SHUQI *et al.*, 2014 e ZHOU *et al.*, 2014).

Devido a boa condutividade elétrica que os filmes de sulfeto formam, esses não somente agem como uma barreira à difusão de hidrogênio, mas também como locais de aparecimento de hidrogênio atômico ocasionando o aumento a quantidade de hidrogênio adsorvido que, simultaneamente, resulta em um bloqueio da absorção e permeação. (SHUQI *et al.*, 2014; KASHKOVSKIY *et al.*, 2012; QIN *et al.*, 2004).

Como mencionado, diversos autores vem estudando a relação entre a formação de filmes protetivos e seu comportamento em relação a absorção de hidrogênio atômico, logo ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio com avaliação dos filmes formados tornam-se uma excelente opção para melhor entendimento de tais fenômenos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

O metal de base utilizado para confeccionar os corpos de prova foi obtido a partir de um segmento de tubo do aço API 5L X80, com 508 mm de diâmetro, espessura de 19 mm e 300 mm de comprimento. Esse tubo foi conformado pelo processo UOE a partir de uma chapa de aço produzida por laminação controlada sem resfriamento acelerado (Laminação controlada), pertencentes a uma mesma corrida, com composição química mostrada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química do metal de base API X80 em % de peso.

Tubo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Nb	Mo
X80	0,06	0,21	1,91	0,016	0,001	0,13	0,02	0,02	0,061	0,19

A análise da composição química do material foi realizada a partir da técnica de espectroscopia de emissão ótica seguindo a norma ASTM A 751 2014.

Tal material foi escolhido devido sua potencial vantagem de utilização em dutos de extração e transporte de petróleo gás e seus derivados.

Foram confeccionadas três geometrias de corpos de prova (CPs) para três ensaios distintos, tração BTB, permeação de hidrogênio e formação de filme.

Para os ensaios mecânicos a baixa taxa de deformação, BTB, foram usinados corpos de prova de tração, transversais ao sentido de laminação da chapa, de acordo com a norma ASTM A370 (1977), em dimensões mostradas na Figura 9.

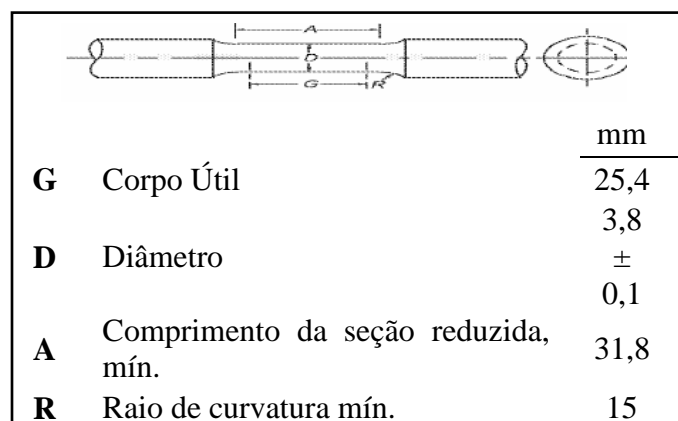
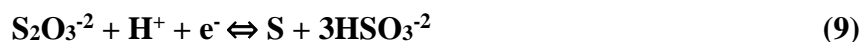


Figura 9 : Corpos de prova para ensaios BTB (Adaptado de BALLESTEROS, 2009).

Nos ensaios de permeação foram usinadas pequenas chapas do material com espessura de aproximadamente 4mm. Os CPs para formação de filme foram retirados a partir dessas chapas, respeitando-se a razão área/volume de aproximadamente 0,65mm²/mL ($\pm 0,1$) utilizada em todos os ensaios

3.2. Soluções

Foram preparados diferentes meios de ensaio para avaliação dos danos no aço na presença de H₂S, porém com utilização do tiosulfato de sódio (mais seguro), que gera indiretamente H₂S a partir das Equações 9, 10, 11, e 12, quando em contato com o metal.



Foram preparadas três soluções com diferentes teores de tiosulfato objetivando avaliar sua influência na permeabilidade e formação de filmes de sulfeto de ferro na superfície aço. Também foram preparadas três soluções com os mesmos teores de tiosulfato das anteriores porém sem a presença de NaCl para avaliar a influência dos íons cloreto na permeação e na presença de filmes. As composições químicas das soluções são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Composição química dos meios contendo tiosulfato.

Componentes	Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃)	Cloreto de sódio (NaCl)	Ácido acético (CH ₃ COOH)	pH
10 ⁻² M	10 ⁻² (mol/l)	5 %	0,50 %	3,61
10 ⁻³ M	10 ⁻³ (mol/l)	5 %	0,50 %	3,60
10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ (mol/l)	5 %	0,50 %	3,62
Componentes	Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃)	Sulfato de sódio (NaSO ₄)	Ácido acético (CH ₃ COOH)	pH
10 ⁻² M s/ Cl	10 ⁻² (mol/l)	5 %	0,50 %	3,60

10^{-3} M s/ Cl	10^{-3} (mol/l)	5 %	0,50 %	3,59
10^{-4} M s/ Cl	10^{-4} (mol/l)	5 %	0,50 %	3,59

As soluções foram preparadas com água destilada e agentes analíticos, sendo utilizadas nos ensaios sob aeração natural. Ao final dos ensaios foram coletadas amostras para análise quantitativa do teor de H₂S pelo método de titulação potenciométrica, seguindo o procedimento descrito na Norma Petrobras N-2458. Essa prescreve a determinação de sulfeto e enxofre mercaptídico em águas, aplicadas em águas industriais e naturais que contenham a partir de 1mg/L de enxofre.

3.2.1. Soluções para ataques químico

Para revelar a microestrutura e suas fases presentes, foram utilizados três reagentes diferentes: Nital 2%, LePera modificado e Ikawa; seguindo a metodologia proposta por Abaurre (PUC) priorizando a determinação dos microconstituintes AM (austenita/martensita) comuns em aços do grau X80.

A solução de Nital 2% é constituída de 2mL de ácido nítrico em 98mL de etanol, sendo utilizada para revelar os contornos de grão e contraste entre perlita e ferrita ou cementita.

O reagente LePera modificado consiste na mistura de duas outras soluções em uma proporção 1:1 no momento do ataque. A primeira solução possui 1g de metabissulfito de sódio diluído em 100mL de água destilada e a segunda é uma solução de picral 4%: 4g de ácido pícrico em 100mL de etanol. Com a imersão do aço nessa solução a ferrita apresenta uma coloração amarela/azul, a bainita marrom, e os microconstituintes AM apresentam coloração branca (LEPERA, 1979; MAMANI, 2013 e ABAURRE PUC).

O ataque proposto por Ikawa et. al. (1980) constitui-se de um ataque eletroquímico visando revelar o microconstituente AM. Esse é composto por dois ataques eletrolíticos utilizando com dois eletrólitos distintos.

Primeiramente utiliza-se uma solução de 5g de EDTA com 0,5g de fluoreto de sódio em 100mL de água destilada e a aplicação de potencial de 3V onde a ferrita é atacada junto com o microconstituente AM. O segundo ataque é realizado com uma solução de 5 g de ácido pícrico com 25 g de hidróxido de sódio em 100 mL de água destilada com aplicação

de uma diferença de potencial de 6V. Nesta etapa do ataque, os carbonetos são seletivamente corroídos, deixando-os em baixo relevo e mantendo os microconstituintes AM em alto relevo (IKAWA *et al.*, 1980 e ABAURRE PUC).

3.3. Metodologias de ensaios

Para estudar a influência dos teores de H₂S na permeação e fragilização pelo hidrogênio, além da formação de filmes de sulfeto foram realizados os seguintes experimentos:

3.3.1. Caracterização superficial em Microscópio Ótico (MO) e em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Realizados para caracterização da microestrutura em amostras retiradas dos corpos de prova de permeação, lixadas até a lixa de granulometria nº 1200, polidas com pasta de diamante na sequência 6 µm, 3 µm e 1µm, limpas com etanol e secas com ar frio. Primeiramente, foi utilizado um pré-ataque com Nital 2% por 40 segundos, para revelar os contornos de grão e contraste entre fases como perlita e ferrita ou cementita. Logo após foi utilizado o agente LePera modificado por 30 segundos, seguido do segundo ataque eletrolítico de Ikawa a 6V por 160s. Finalizando os ataques novamente foi utilizada a solução de LePera modificada por 5 segundos.

Para a caracterização apenas em MEV foi utilizado apenas o ensaio proposto por Ikawa, pré ataque com Nital 2% por 40 segundos seguido do primeiro ataque a 5V por 15 segundos e do segundo ataque: a 5V por 100 segundos

Após os ensaios de tração BTD ao ar e em soluções, foram realizadas análises fractográficas e da superfície lateral desses corpos de prova com auxílio do MEV. Também foram observadas as microestruturas, a redução de área da seção transversal, o mecanismo de fratura e a presença de trincas tanto na seções transversal como na longitudinal da amostra.

Nos corpos de prova dos ensaios de permeação também serão realizadas análises com MEV para avaliação superficial do material com foco na caracterização morfológica do filme formado em sua superfície com auxílio da técnica de EDS.

3.3.1.1. Processamento de imagens

A partir das imagens obtidas em MEV foram realizados processamentos de imagens com auxílio do *software/freeware* ImageJ como mais um parâmetro para análise da fragilização pelo hidrogênio no material. Os processamentos foram realizados nas imagens com ampliação de 1000X. A presença de dimples foi quantificada tanto na parte central como na borda dos CPs fraturados, assim como seus diâmetros e perímetro médio e sua porcentagem em relação a área total da imagem.

3.3.2. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O princípio básico da técnica de impedância eletroquímica consiste em aplicar um sinal elétrico, em potencial, alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo inserido em um eletrólito. Esse sinal gera uma perturbação, onde compara-se essa perturbação inicial com a resposta em corrente do eletrodo pela medida da mudança de amplitude e de fase dos componentes de corrente e potencial. Tal comparação é realizada na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no domínio da frequência.

Na EIE a interface eletrodo/eletrólito pode ser vista como uma combinação de elementos de um circuito elétrico (resistência, capacitância e indutância), sendo possível identificar processos que estejam ocorrendo na superfície do eletrodo como a formação de filmes na superfície, variações de resistência à transferência de carga e de resistência de polarização.

Os ensaios de EIE foram realizados durante os ensaios de permeação de hidrogênio, no lado catódico da célula, e durante os ensaios de tração BTD para se obter informações sobre a formação de filmes de sulfeto em relação ao tempo de imersão e sob influencia da deformação do eletrodo. Foi adotado sempre um arranjo de três eletrodos: eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl), contra eletrodo de fio de platina (Pt) e eletrodo de referência com condições ambientais de 22°C e pressão igual 1 atm.

As medidas de impedância foram realizadas com um potenciostato da marca PalmSens, modelo PalmSens3, com acoplamento de *multiplexer* para medidas consecutivas em diferentes células. A perturbação senoidal, de 10mV de amplitude, no potencial de corrosão com variação de frequência de 1KHz a 0,1Hz e resolução de X

pontos por década de frequência. Os espectros obtidos foram elaborados pelo software PsTrace, sendo obtidos a cada 1h de ensaio.

3.3.3. Ensaio de permeação de hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados em condições ambientes (1 atm, 22°C) em uma célula eletroquímica de Devanathan-Stachurski (Figura 10), contendo dois compartimentos separados pela amostra metálica (eletrodo de trabalho) com área circular de contato do eletrodo com a solução hydrogenante de diâmetro igual a $22\text{mm} \pm 0,3$. Cada um desses compartimentos é preenchido com uma solução distinta e polarizado. Nesse dispositivo, tem-se um lado de entrada de hidrogênio, com a solução hydrogenante e, um lado de saída, onde se oxida o hidrogênio com solução passivadora e sob polarização anódica.

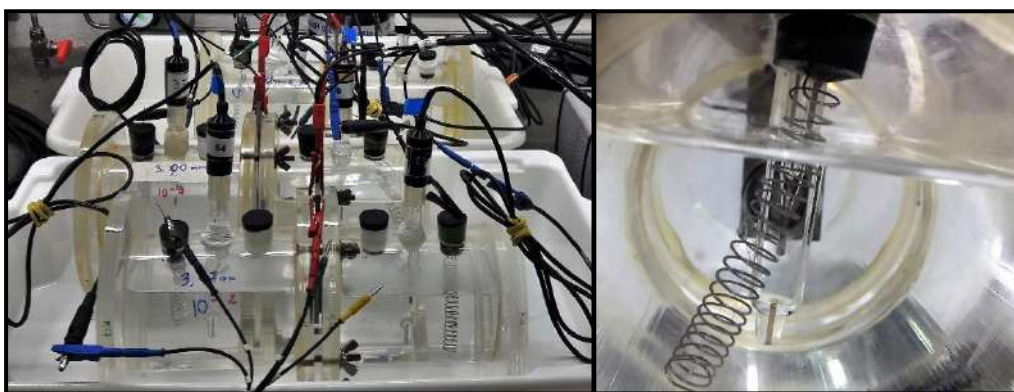


Figura 10: Esquema de montagem do ensaio de permeação com uso da célula de Devanathan – Stachurski.

No compartimento anódico foi utilizado um arranjo de três eletrodos: eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl), contra eletrodo de fio de platina (Pt) e eletrodo de trabalho para a polarização anódica utilizando um potenciostato multi-canal da marca PalmSens modelo multiEm-Stat. No compartimento catódico foi utilizado o mesmo arranjo de três eletrodos, porém com o potenciostato PalmSens3 para medida da impedância eletroquímica no potencial de corrosão.

Primeiramente um dos lados da célula foi preenchido com solução de 0,1M de NaOH, sendo esse o lado de saída do hidrogênio. O metal foi mantido em contato com essa solução por 22h antes do ensaio, garantido a formação de película passivadora estável, confirmada por acompanhamento amperométrico. Essa formação de película

passiva é de extrema importância, uma vez que deseja-se mensurar apenas a reação anódica de oxidação do hidrogênio na interface metal/solução.

Decorrida a passivação foi aplicado, nesse compartimento, o potencial de +100 mV em relação ao OCP (“*Open Circuit Potential*”) por duas horas, para garantir estabilidade na densidade de corrente em valor abaixo de 0,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Após esse tempo foram introduzidas as soluções contendo tiosulfato no compartimento catódico para início do carregamento de hidrogênio, que foi acompanhado durante 28 horas.

A permeação de hidrogênio pelo material foi mensurada com a técnica de cronoamperometria, que mede a corrente em relação ao tempo no lado de saída de hidrogênio (elétron liberado na oxidação do hidrogênio), com o auxílio do software MultiTrace que permite operar até quatro canais de polarização de forma independente.

3.3.4. Ensaios de tração à baixa taxa de deformação (BTD)

A técnica BTD desenvolvida por Parkins *et al.* (1966) é utilizada para determinar a susceptibilidade à corrosão sob tensão e à fragilização pelo hidrogênio de metais, impondo um teste de tração a uma taxa de deformação constante até a ruptura. Essa avaliação é realizada através da comparação entre a ductilidade do material ensaio ao ar e em meio agressivo (BALLESTEROS, 2009).

A fragilização por hidrogênio (FH) pode ocorrer em altas e baixas taxas de deformação, desde que haja tempo suficiente para o hidrogênio penetrar na estrutura cristalina do material (NOZARI, 2002). A norma ASTM G 129 00 recomenda velocidades de deslocamento entre $2,54 \times 10^{-3}$ e $2,54 \times 10^{-6}$ mm/s.

Os testes foram realizados em um equipamento de tração, desenvolvido na própria COPPE/UFRJ – PEMM (Figura 11), com três células de carga simultâneas e com vasta escolha da velocidade de tracionamento, possibilitando uma variação da taxa de deformação entre os valores de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $2,9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, para CPs de comprimento útil igual a 25mm (BUENO, 2007). Este equipamento admite carga máxima de 20 kN em cada corpo de prova, com instrumentação composta por três células de cargas, marca Kratos, modelo KM, três relógios comparadores para acompanhamento e leitura do deslocamento, modelo Mitutoyo 543-691, com precisão de 0,01mm e por um sistema

de aquisição e registro de dados baseados em um computador tipo Athlon 1.3 GHz com uma placa Kratos para alimentação e leitura dos sinais das células de carga.

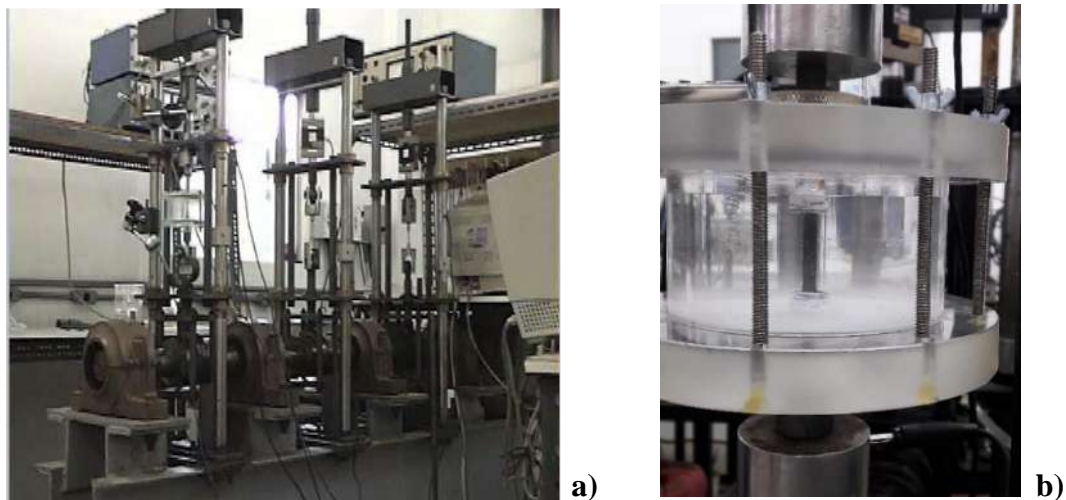


Figura 11: a) Máquina de tração para ensaio BTDC (Adaptado de BUENO, 2007). b) Célula eletroquímica montada para ensaio BTDC.

Primeiramente foram realizados ensaios ao ar tanto do metal de base como da junta soldada para obter as propriedades originais do aço estudado, utilizadas como padrão comparativo, além de dados para posterior análise da redução de área e alongamento em relação aos corpos de prova ensaiados em meios agressivos.

A configuração utilizada nos ensaios em meio agressivo, com tiosulfato, consiste além do sistema de carregamento de uma célula eletroquímica com três eletrodos - eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl), contra eletrodo de fio de platina (Pt) e eletrodo de trabalho de tração – para avaliação da impedância eletroquímica em relação tanto ao tempo de imersão, quanto ao comportamento mecânico da interface metal/solução.

As velocidades de deslocamento nos ensaios e a taxa de deformação nominal resultante estão mostrados na Tabela 6, estando em conformidade com os valores da norma ASTM G129. Os ensaios foram realizados em triplicata para maior precisão dos resultados.

Tabela 6: Matriz das velocidades de deslocamento e taxas de deformação nos ensaios BTB.

Material	Meio	Velocidade de deslocamento (10⁻⁵mm/s)	Taxa de deformação (10⁻⁶ s⁻¹)
X80	Ar	10,7	4,03
	10 ⁻² M	11,1	4,28
	10 ⁻³ M	4,21	1,58
	10 ⁻⁴ M	7,63	2,85
	10 ⁻² M s/ Cl	5,5	2,08
	10 ⁻³ M s/ Cl	7,14	2,72
	10 ⁻⁴ M s/ Cl	5,20	2,00

3.3.5. Caracterização do filme – Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Os produtos de corrosão das amostras utilizadas nos ensaios de permeação de hidrogênio foram analisados pela técnica de difração de Raios X (DRX) para determinar os compostos cristalinos formados no filme. Os filmes foram analisados na própria superfície metálica do material, uma vez que é muito aderente.

Foi utilizado o difratômetro Shimadzu, XRD-6000 do PEMM da UFRJ, com faixa de varredura de 10° a 80° e velocidade de 2°/min. Os picos dos espectros foram identificados via *software* Match!3.

Já a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (“*Energy Dispersive Spectroscopy*” - EDS) foi utilizada para análise da composição química dos filmes formados sob a superfície metálica. Foi utilizado o MEV JEOL JSM 6510 com EDS do DEQM da PUC-Rio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Metalográfica

A análise metalográfica com intuito de revelar a microestrutura do material foi realizada em uma amostra do aço API 5L X80. Para tal essa foi lixada em diferentes granulometrias, polida com pasta diamantada e atacada quimicamente a partir da sequência abaixo, proposta por Abaurre (2013).

A Figura 12 mostra a microestrutura vista em microscópio óptico após o pré-ataque com matriz predominantemente constituída de grãos pequenos de ferrita com tamanho médio de $17\mu\text{m}$, com bandas de perlita.

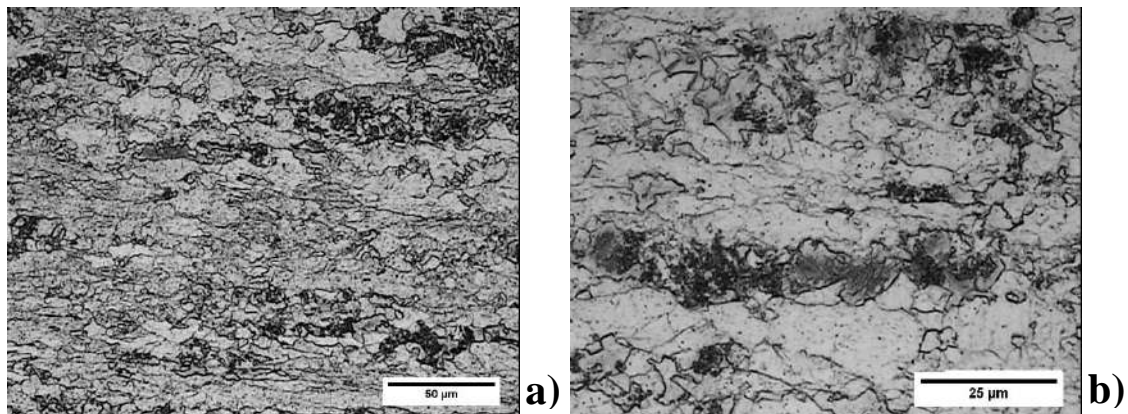


Figura 12: Caracterização microestrutural do metal de base API 5L X80 –a) 200x e b) 500x.

Após o primeiro ataque de LePera modificado foi possível comprovar pelos contrastes de cores a presença de ferrita (amarelada), perlita (coloração escura) e dos microconstituintes AM (pontos brancos) como é visto na Figura 13.

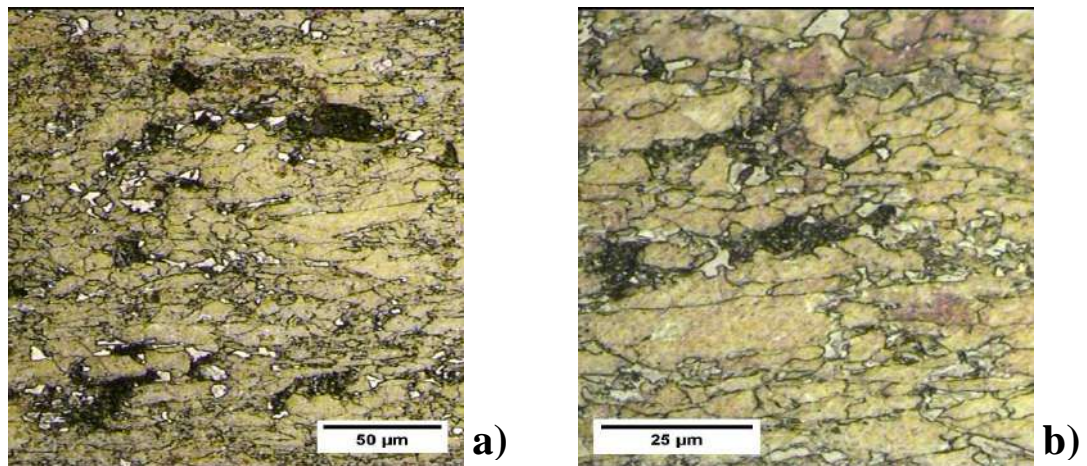


Figura 13: Caracterização microestrutural do metal de base API 5L X80 após LePera 30s – a) 200x e b) 500x.

Na Figura 14 foram obtidas imagens em MEV tanto do ataque pelo método de Ikawa (a) como pelo proposto por Abaurre (b) onde as superfícies mais claras (plano superior) representam os microconstituintes AM.

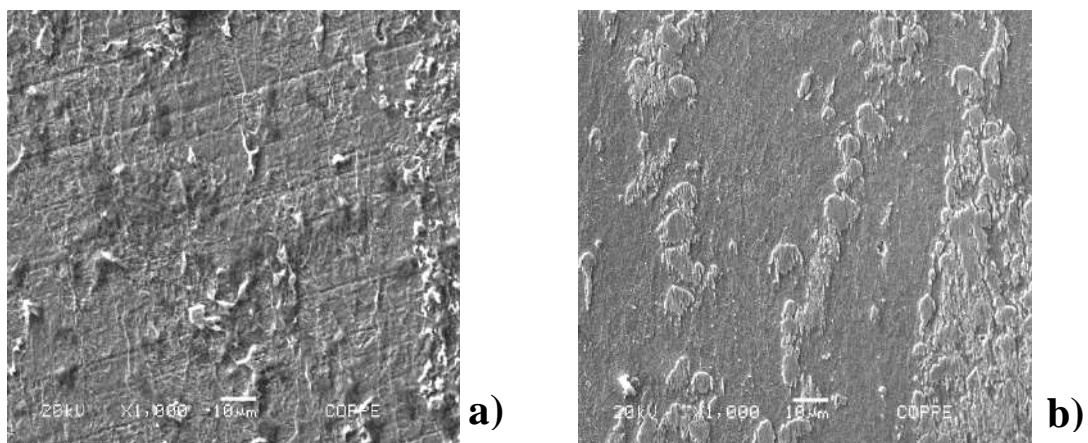


Figura 14: Caracterização microestrutural em MEV 1000X: a) Ataque de Ikawa e b) Ataque proposto por Abaurre.

Essa microestrutura heterogênea foi considerada por Zhao *et al.*, (2003) e Martins *et al.*, (2007) como susceptível a fragilização pelo hidrogênio. A precipitação do hidrogênio molecular, ocasionando o trincamento induzido pelo hidrogênio, acontece principalmente em inclusões e em outros componentes estruturais como as bandas de perlita (CHAVLA *et al.*, 1986).

A presença de microconstituintes A/M também atuam como zonas preferenciais ao aprisionamento do hidrogênio, uma vez que segundo Park *et al* (2008), apresentam

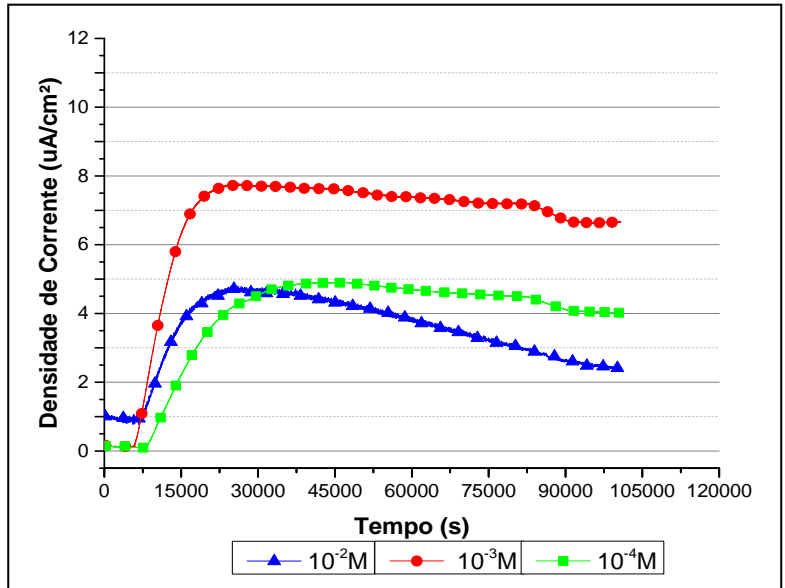
menor difusividade e permeabilidade de hidrogênio. A interface entre a austenita retida e a martensita nos microconstituintes agem como sítios extras para o aprisionamento do hidrogênio (CHAN *et al.*, 1991).

Em um estudo comparativo Zhao *et al.*, (2003) obteve como resultado, para um aço baixo carbono e outro API não identificados, que uma microestrutura heterogênea ferrita-perlita bandeada apresenta a pior resistência à fragilização pelo hidrogênio quando comparada à uma microestrutura predominantemente de ferrita acicular ou com grãos ultrafinos de ferrita.

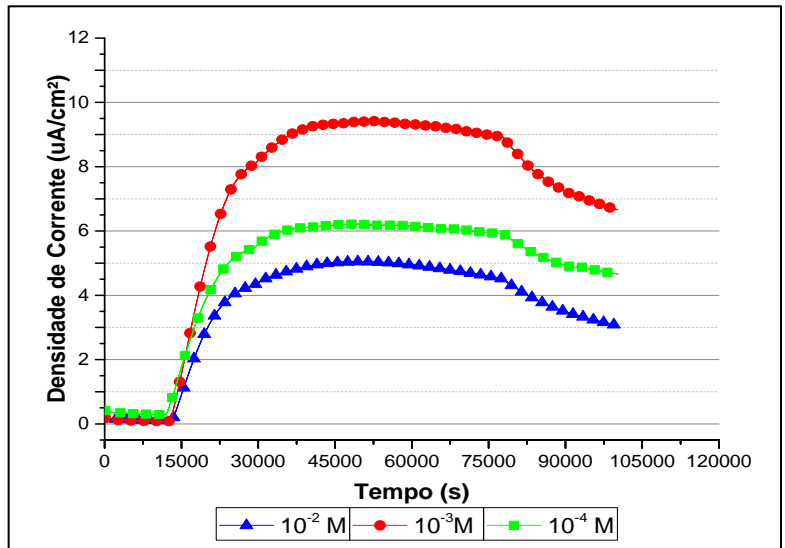
4.2. Ensaios de Permeação de Hidrogênio

Foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio, utilizando as seis soluções de tiosulfato propostas com objetivo de comparar a susceptibilidade do MB a permeação em diferentes concentrações de H₂S e a influência do cloreto. Todos os ensaios foram iniciados no potencial de corrosão e uma vez estabilizado, era imposto um potencial de 100 mV acima do potencial de circuito aberto. Após a corrente de passivação estabilizar a solução de ensaio era adicionada no compartimento catódico, e a corrente de permeação era medida no compartimento anódico.

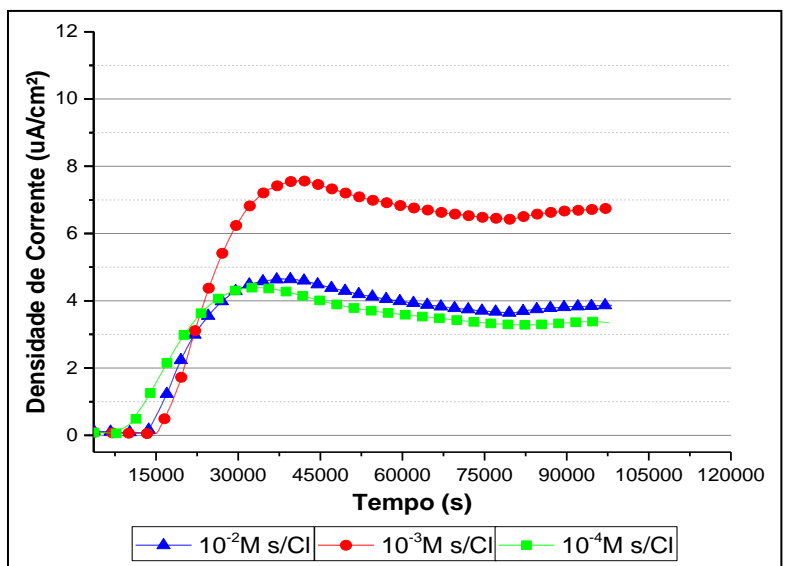
Os parâmetros de permeabilidade, solubilidade e difusividade do hidrogênio no material são fortemente influenciados pela microestrutura do aço (BULGER *et al.*, 2000; DE MIRANDE *et al.*, 1994; LOUTHAN *et al.*, 1972). Por exemplo, a austenita apresenta maior solubilidade em relação a ferrita, entretanto essa última apresenta maior difusividade (TURNBULL *et al.*, 1994).



a)



b)



c)

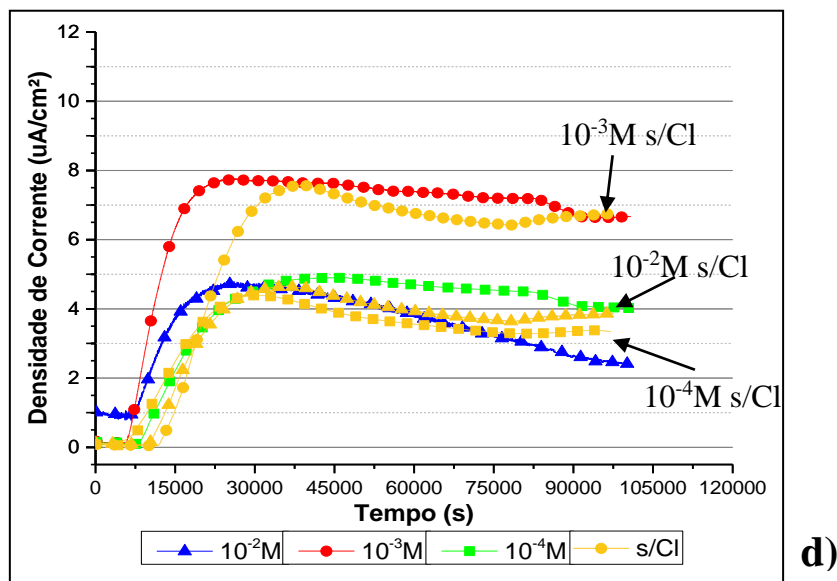


Figura 15: Curvas de permeação do metal de base API 5L X80 nas soluções contendo tiossulfato: a) Primeiro ensaio; b) Replicata; c) Soluções sem cloreto e d) Comparativo com as soluções sem cloreto.

A Figura 15 (a e b) mostra a curva de permeação do aço API 5L X80 no valor de potencial de circuito aberto. O fluxo de corrente de permeação de hidrogênio foi calculado dividindo-se a corrente pela área exposta do corpo de prova e multiplicando pela espessura que variou entre: 2,92mm e 3,09 mm.

O principal objetivo dessa medida é avaliar a susceptibilidade do aço a permeação de hidrogênio em diferentes concentrações de H₂S a partir dos valores de corrente.

Nas soluções 10⁻³ M e 10⁻⁴ M é perceptível que após atingir um pico no valor da corrente, esse valor sofre um pequeno decréscimo até atingir um patamar de estabilidade após 25 horas de imersão com valor de densidade de corrente de permeação entre 6,5 – 7,0µA/cm² e 4,0 e 5,0µA/cm², respectivamente.

Dentre os resultados obtidos, a solução 10⁻³M apresentou a maior densidade de corrente de permeação de hidrogênio, com valor de pico de densidade de corrente igual a 7,76 e 9,41µA/cm² (original e duplicata, respectivamente) seguido pela solução 10⁻⁴ M (4,9 µA/cm² e 6,22 µA/cm²). A solução 10⁻² M no primeiro ensaio após atingir um pico de corrente teve seu valor decrescido atingindo uma pequena estabilidade com valor mínimo de 2,43 µA/cm², na duplicata a corrente de permeação máxima atingida foi de 5,05 µA/cm², demonstrando baixa permeação de hidrogênio entre as soluções testadas.

As curvas de permeação nas soluções sem cloreto apresentaram resultados próximos aos das soluções com cloreto (ver Figura 15 d) onde a maior permeação de hidrogênio ocorreu na solução contendo 10^{-3}M de tiosulfato apresentando densidade máxima de corrente igual a $7,57\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Já nas soluções com concentração de tiosulfato igual a 10^{-2} e 10^{-4}M o comportamento da permeação foi muito próximo obtendo valores máximos de densidade de corrente iguais a 4,65 e $4,39\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente.

Em seu artigo Kappes *et al.* (2012) realizaram ensaios de permeação no aço API X65 utilizando as mesmas soluções para uma área de $28,5\text{ cm}^2$ e uma espessura de 3mm. Os resultados obtidos apresentaram valores de aproximadamente $0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para solução 10^{-2}M , $6,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a solução 10^{-3}M e $7,6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ na solução 10^{-4}M após 4h de imersão. Comparando esses resultados com o aço X80 estudado é notável que existe maior permeação de hidrogênio no aço X80, sendo esse provavelmente mais suscetível a fragilização pelo hidrogênio.

Bueno (2007) realizou experimentos de permeação de hidrogênio no aço API 5L X60 em na solução NS4 com adição de 10^{-2}M de tiosulfato e obteve que quando no potencial de corrosão, não houve permeação de hidrogênio para o sistema em questão.

Novamente, ao comparar o comportamento do aço X80 com os ensaios em X60 (BUENO, 2007), nota-se que o aço X80 apresenta menor resistência quanto a permeação de hidrogênio em meios contendo H_2S .

Outro fato observado foi a não existência de uma correlação entre a concentração de H_2S e o fluxo de permeação de H. Tal fator provavelmente está associado á formação de filmes de sulfeto de ferro na superfície do material, que agem como barreiras à adsorção e absorção de hidrogênio.

Nos resultados obtidos nas três soluções, foi observada a formação de filmes escuros (Figura 16), que ao serem expostos ao ar sofriam alteração de sua coloração tornando-se amarelo-avermelhado.

Esses filmes foram então analisados e caracterizados para verificar sua influência nos processos de permeação e difusão de hidrogênio.



Figura 16: Formação de filme escuro na superfície dos CPs de permeação.

4.2.1. Caracterização dos filmes de sulfeto por MEV, EDS e DRX

Os CPs utilizados nos ensaios de permeação de hidrogênio foram encaminhados para análise por MEV e EDS onde constatou-se a presença de enxofre e oxigênio assim como diferentes morfologias de formação de filmes como mostrado nas Figuras 17-19

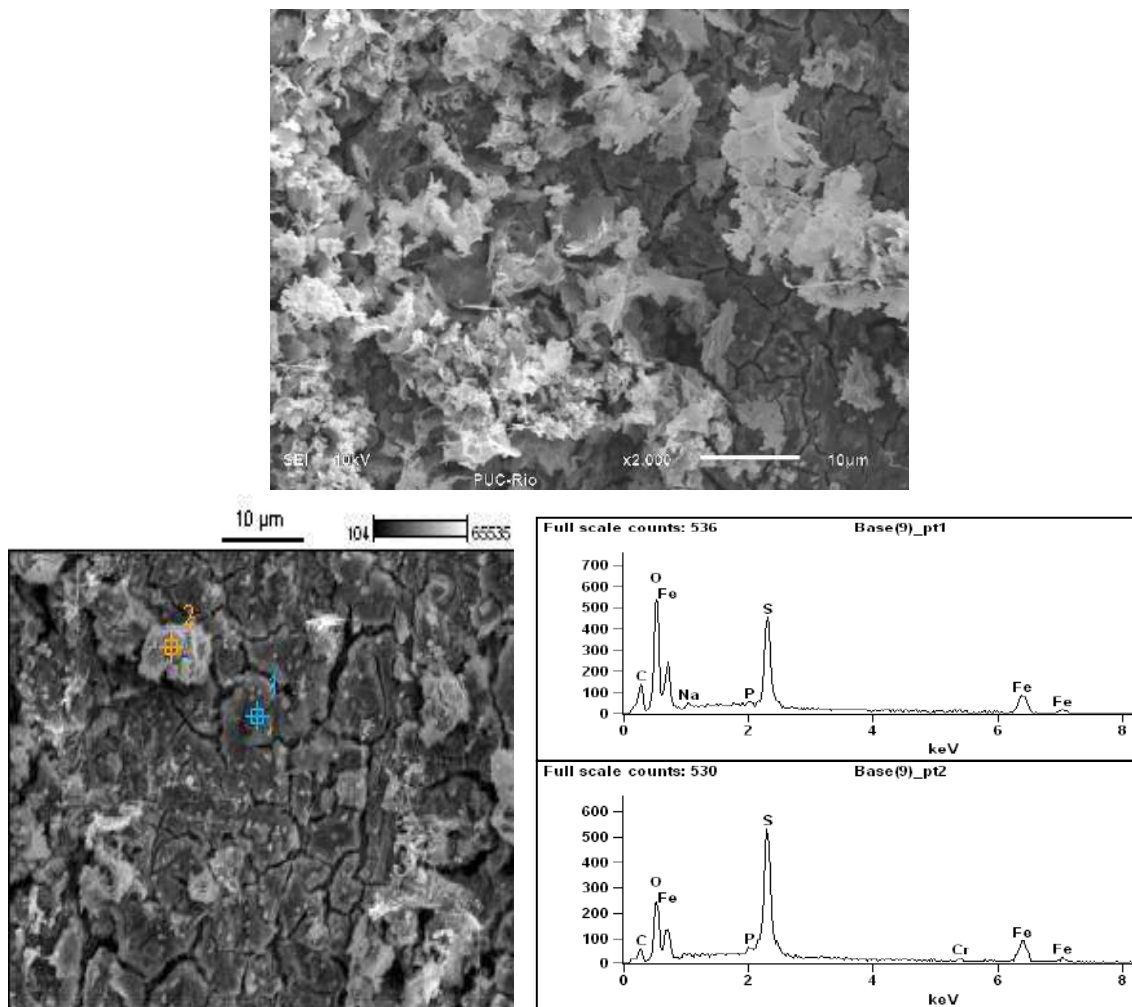


Figura 17 : Micrografias e EDS da camada de produtos de corrosão formada no ensaio de permeação na solução $10^{-2}M$.

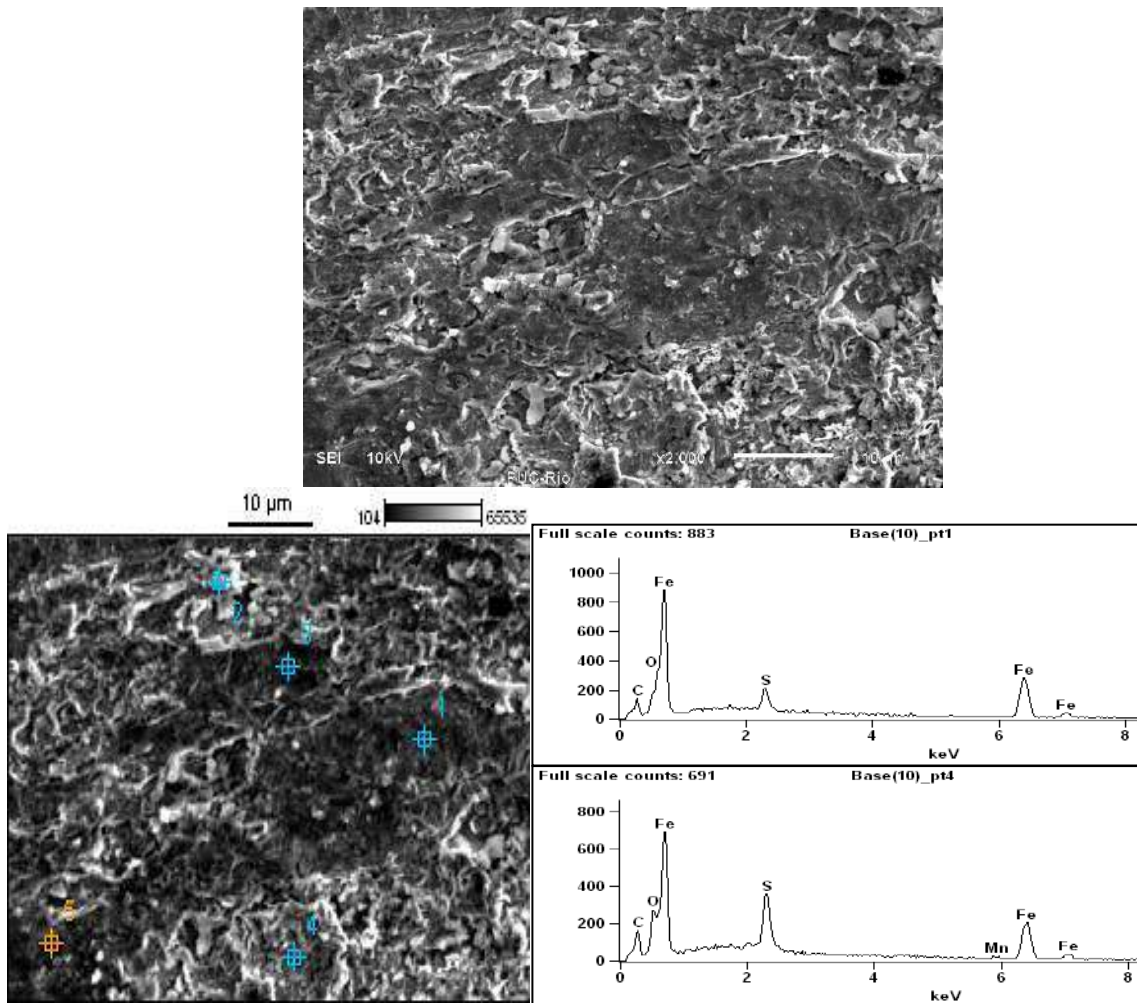


Figura 18: Micrografias e EDS da camada de produtos de corrosão formada no ensaio de permeação na solução 10^{-3}M .

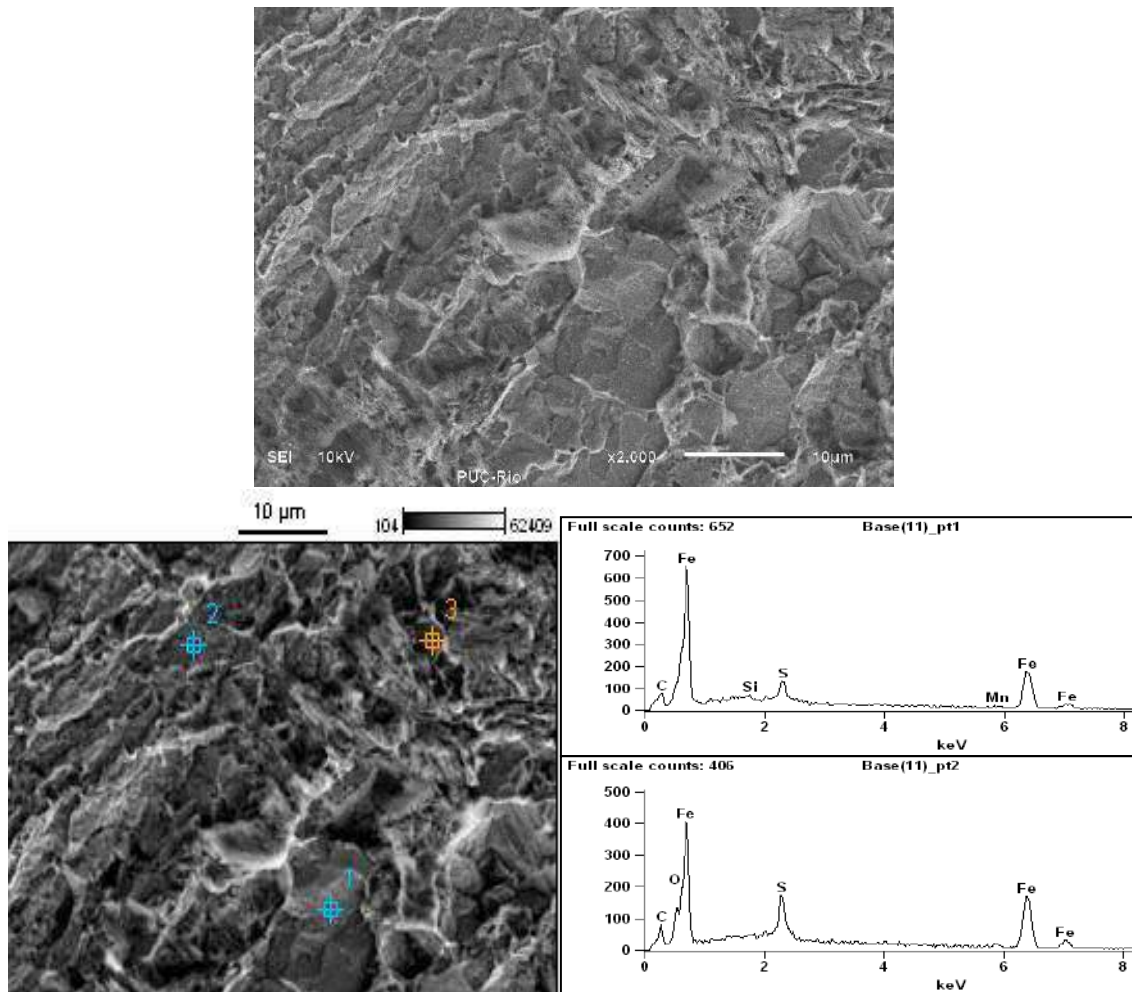


Figura 19: Micrografias e EDS da camada de produtos de corrosão formada no ensaio de permeação na solução 10^{-4} M.

É possível notar nas figuras acima as diferenças morfológicas entre os filmes formados, sendo essa uma característica dos filmes de sulfeto de ferro segundo ZHOU (*et al.*, 2014). Com o auxílio da análise de EDS os principais elementos encontrados foram; enxofre (S), oxigênio (O), ferro (Fe), carbono (C) e manganês (Mn).

O filme na solução 10^{-2} M apresentou dois tipos de morfologia: espículas mais claras com maior presença de enxofre (S) e uma região mais plana com grande presença de oxigênio.

Na solução 10^{-3} M é possível notar uma profusão de micro cristais mais claros em uma camada superior, subjacente a uma camada aderente mais interna.

Na solução 10^{-4} M foi observado um filme uniforme e denso sendo visível a divisão dos cristais, onde observou-se pequena ou nula quantidade de oxigênio.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram s espectros de DRX obtidos dos produtos de corrosão formados sob a superfície dos CPs de permeação.

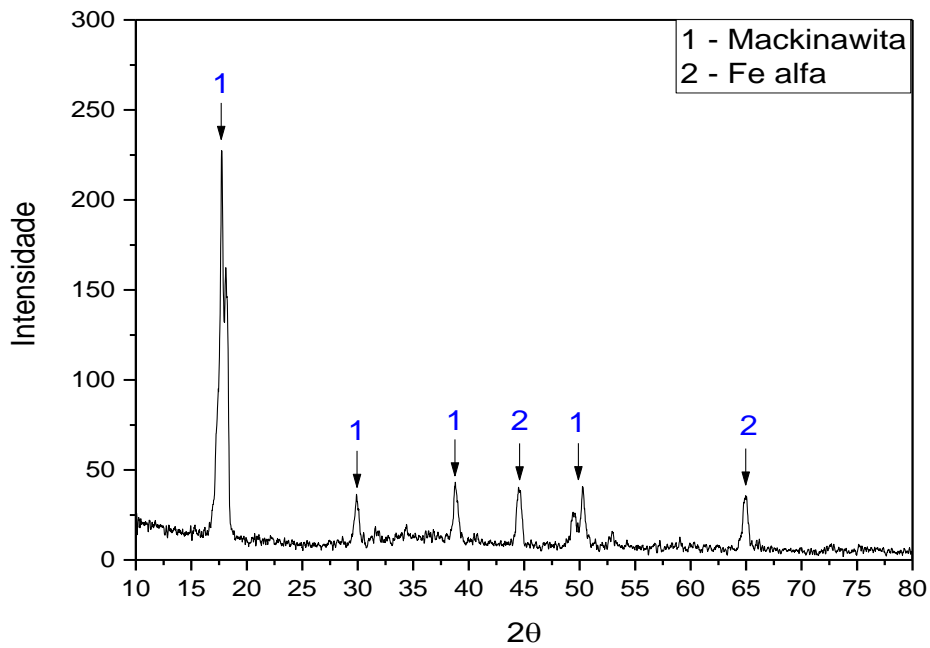


Figura 20: Espectro de DRX do filme de sulfeto na solução 10^{-2} M.

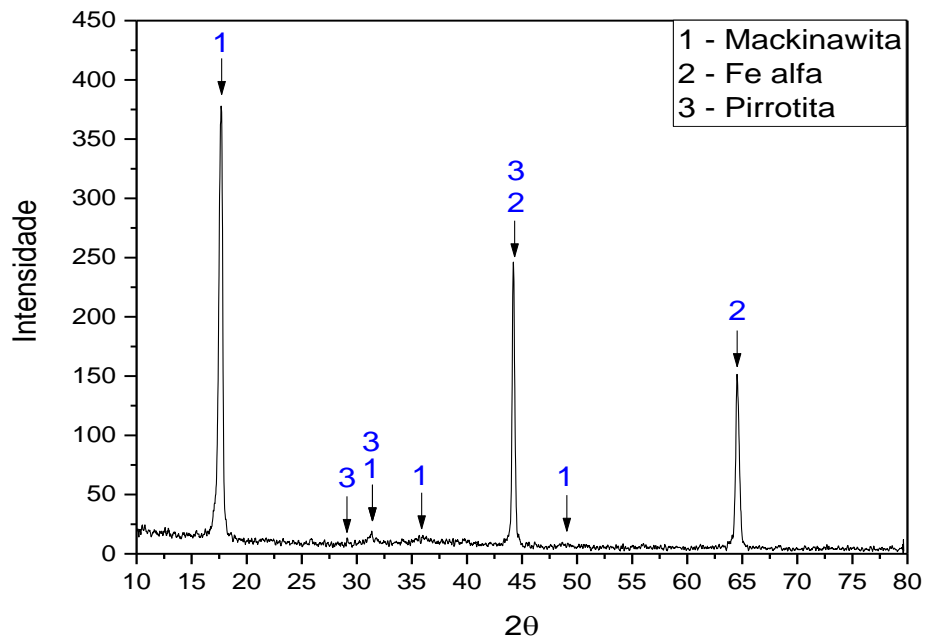


Figura 21: Espectro de DRX do filme de sulfeto na solução 10^{-3} M.

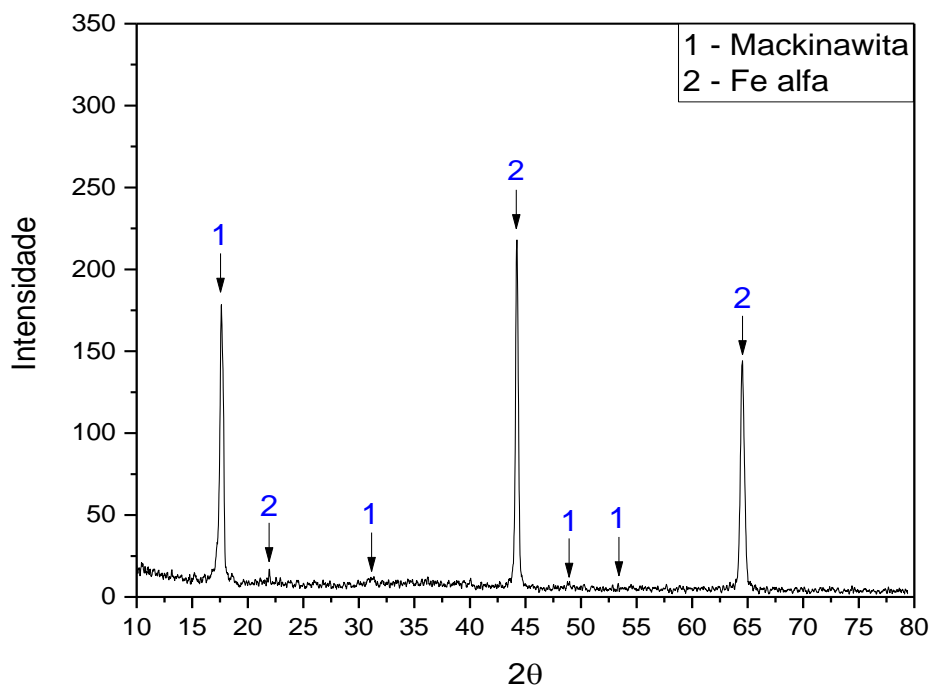


Figura 22: Espectro de DRX do filme de sulfeto na solução 10^{-4}M .

Nos espectros obtidos por DRX para todas as amostras foi detectada a presença de Mackinawita (Fe-S tetragonal) após ensaio de permeação de hidrogênio. Apenas na amostra exposta na solução 10^{-3}M foi detectada uma outra estrutura de filme de sulfeto denominada Pirrotita (Fe_7S_8 monoclinico), mesmo todas estando submetidas aos mesmos tempos de ensaio.

Na solução 10^{-2}M (Figura 20) a intensidade dos picos de Mackinawita demonstram que tal estrutura apresenta-se depositada em grande quantidade sob a superfície do Cp, diferentemente da intensidade observada na solução 10^{-4}M (Figura 22), onde a baixa concentração de tiosulfato resulta em uma menor quantidade de formação do filme de sulfeto.

A estrutura Pirrotita, encontrada no filme da solução 10^{-3}M , é uma forma mais estável de sulfeto de ferro. Pelas imagens obtidas em MEV é possível observar que tal estrutura é a parte mais clara que encontra-se porosa sob uma densa estrutura nano particulada de Mackinawita.

A partir da análise desses filmes formados, observou-se que a presença de Mackinawita, forma tetragonal de sulfeto de ferro, diminui a corrente de permeação de hidrogênio, de maneira a dificultar a entrada do mesmo.

Segundo Ballesteros (2009) e Carreño (2007) soluções ácidas formam um filme preto sobre a superfície do eletrodo devido à formação de óxido ou filmes de sulfeto, tendo como consequência uma queda na corrente de permeação após atingir um máximo devido provável bloqueio a chegada de H na superfície metálica.

Diversos autores (MONOT *et al.*, 2017; OKONKWO *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2003 e WIKJORD *et al.*, 1980) também verificaram que a presença de mackinawita na superfície metálica age como barreira a difusão de hidrogênio, diminuindo a corrente de permeação estacionária.

Huang *et al.*, (2016) observou para o aço X65 em solução de NaCl com adição de Na₂S, que a quantidade de mackinawita formada na superfície do metal é diretamente proporcional à concentração de H₂S presente no meio, assim como seu efeito barreira ao hidrogênio.

Kappes *et al.*, (2012) ao estudar o aço X65 em meios contendo tiosulfato também constatou que a formação de mackinawita (sulfeto de ferro) diminui a permeabilidade do hidrogênio. Em seus resultados quando imerso na solução 10⁻²M o aço X65 sofreu uma permeação quase nula durante 20 horas de ensaio, sendo essa pequena permeação relacionada a formação de filmes de sulfeto.

Logo, é plausível afirmar que a baixa permeação de hidrogênio ocorrente nas soluções 10⁻²M e 10⁻⁴M estão relacionadas as altas intensidades (225 e 175) de mackinawita encontradas nos espectros de DRX.

Porém assim como Kappes *et al.*, (2012), Huang *et al.*, (2016) observaram, baixas concentrações de H₂S geram filmes com menor efeito barreira ao hidrogênio. Dessa forma, mesmo contendo apenas filme de mackinawita em sua superfície, a baixa quantidade de H₂S presente na solução 10⁻⁴M (0,85-1,08 ppm) resulta em um fluxo de permeação maior do que encontrado nos ensaios da solução 10⁻²M.

Esses estudos acima mencionados assim como Zhou *et al.*, (2013), Kittel *et al.*, (2010) e Wan *et al.*, (2008), correlacionaram a quantidade de H₂S e pH como fatores críticos à permeação e diretamente proporcional à quantidade de mackinawita formada e sucessivamente ao efeito barreira do filme de sulfeto.

Porém, tal correlação não ocorreu no presente trabalho, onde a solução contendo menor concentração de H₂S, solução 10⁻⁴M, apresentou um filme com melhor propriedade de barreira do que a solução 10⁻³M.

Provavelmente esse fenômeno está associado à disputa existente entre a quantidade de H₂S e a formação de filme em relação ao fluxo de hidrogênio que permeia no aço. Logo, a diferença de morfologia do filme de sulfeto de ferro encontrado na solução 10⁻³M possivelmente está relacionada com a diminuição do efeito barreira desse.

Não só a alta concentração de H₂S favorece tal resultado como também a presença de múltiplas fases do filme de sulfeto, encontrado nessa condição tanto como mackinawita como na forma de pirrotita.

A mistura de morfologias no filme de sulfeto encontrada nos ensaios com a solução 10⁻³M resulta na diminuição da quantidade de mackinawita presente na superfície metálica. Conseqüentemente o efeito barreira sobre o hidrogênio diminui, facilitando então a difusão de íons H⁺.

De acordo com Singer *et al.*, (2011) o caráter protetor dos filmes de FeS, em relação ao bloqueio à entrada de hidrogênio, está relacionado à presença de mackinawita como forma predominante. Logo, a formação de outras morfologias de filme a partir da mackinawita, como a pirita e pirrotita, gera uma diminuição da mesma.

Mesmo a pirrotita sendo mais estável que a mackinawita, sua formação parcial além de diminuir a quantidade de mackinawita, não foi homogênea suficiente para criar um bloqueio à entrada de hidrogênio. Ademais, o mecanismo de formação mais adotado para pirrotita é a sua formação a partir da quebra do filme de mackinawita o que gera poros e falhas (Smith *et al.*, 2011). Logo essa presença de falhas resulta em regiões mais saturadas de hidrogênio, aumentando assim a permeação do mesmo.

4.3. Ensaios BTB

Os ensaios de tração a baixa taxa de deformação (BTB) têm por objetivo estudar e avaliar a susceptibilidade do aço, em diferentes concentrações de tiosulfato, fragilização por hidrogênio assim como as resistências trativas que os filmes formados na superfície do material apresentam.

Primeiramente foram realizados ensaios ao ar, com intuito de obter um padrão de quando o material não está em meio agressivo para comparação com aqueles

ensaiados em solução. A reprodutibilidade dos ensaios ao ar foi satisfatória como mostra a Figura 23.

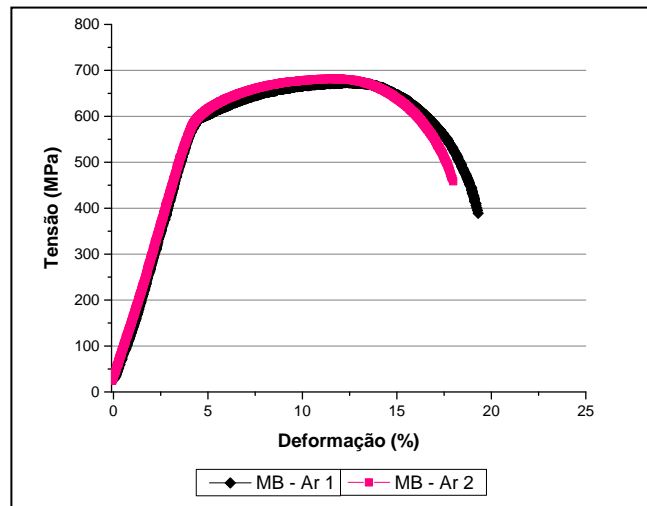
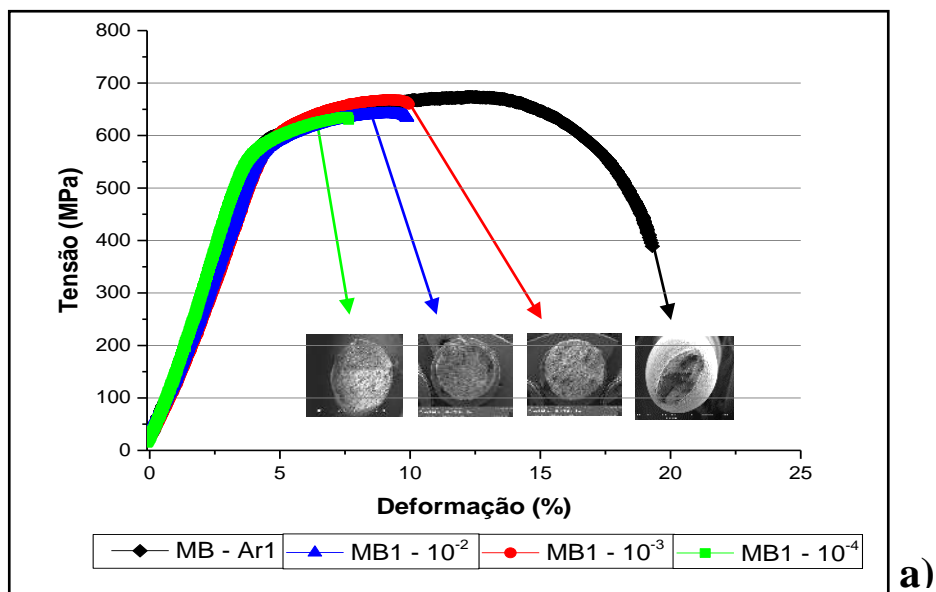


Figura 23: Curva Tensão-Deformação do metal de base ao ar.

A Figura 24 mostra a curva tensão-deformação dos ensaios preliminares do aço API 5L X80 nas diferentes soluções com cloreto. Foram realizados mais dois ensaios em cada uma das soluções de maneira a calcular os valores de tempo de ruptura, alongamento e redução de área. Estes parâmetros, assim como a análise das fractografias no MEV, foram importantes para avaliar a suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio dos materiais estudados nas diferentes soluções.



a)

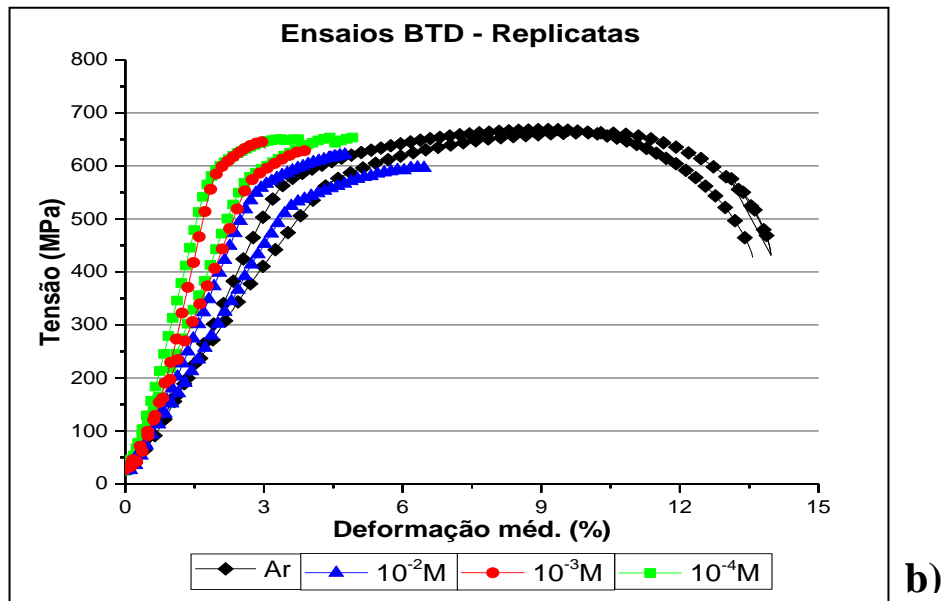
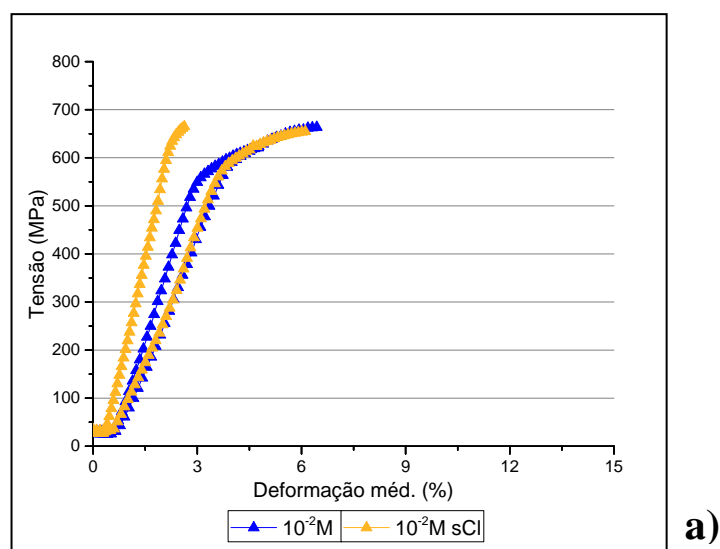


Figura 24: Curva Tensão-Deformação dos ensaios BTD ao ar e em solução: a) Primeiro ensaio e b) Replicatas.

É possível observar a partir da Figura 24 que quase não houve alteração do limite de escoamento do material nas diferentes soluções. Entretanto, em relação a deformação até a ruptura houve uma grande diferença de comportamento, sendo que quando em meio hydrogenante o aço apresentou percentuais de deformação muito menores em relação ao ensaio ao ar.

A Figura 25 apresenta as curvas tensão x deformação comparativas entre as soluções com e sem a presença de íons cloreto (Cl^-).



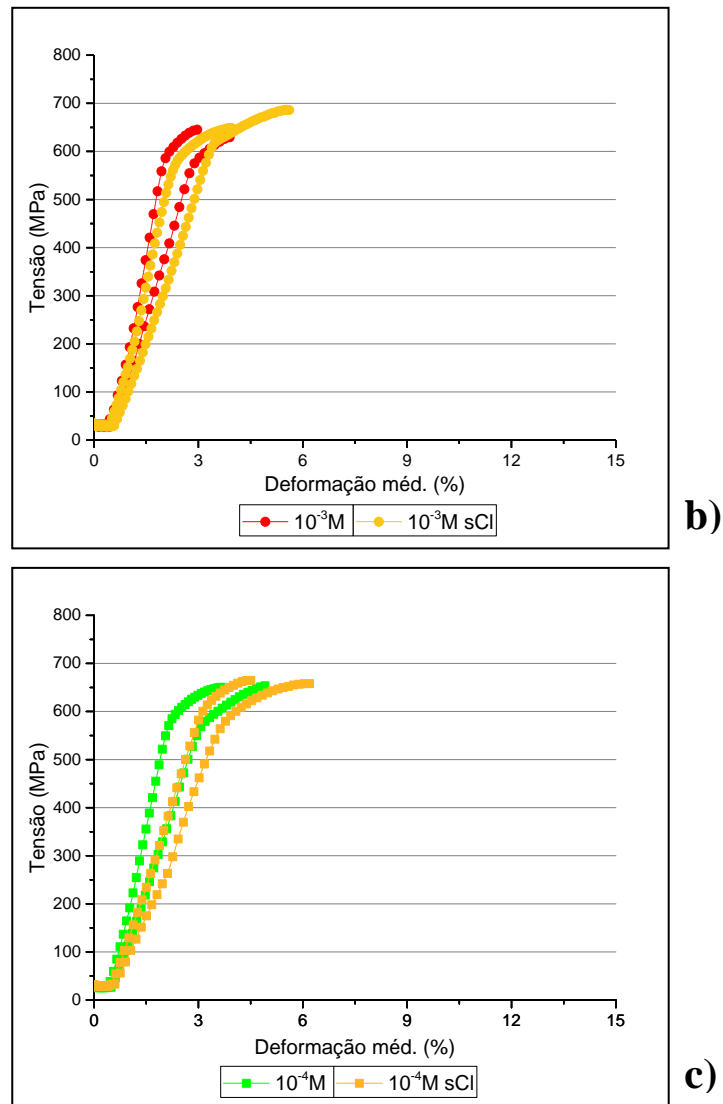


Figura 25: Curvas tensão x deformação dos ensaios BTDC em soluções com e sem cloreto: a) $10^{-2}M$, b) $10^{-3}M$ e c) $10^{-4}M$.

A partir dos dados obtidos nessas curvas, assim como nas análises fractográficas dos CPs pós ensaios (Figura 26) são obtidos os parâmetros para análise da fragilização pelo hidrogênio para ensaios BTDC. Segundo a ASTM G129 (2000), a susceptibilidade à fragilização, em meios contendo H_2S , dos materiais ensaiados em BTDC pode ser avaliada a partir do tempo de ruptura em meio agressivo em relação ao ar e de acordo com os seguintes parâmetros:

- i. Razão de Redução de área;

$$RRA = RA_1/RA_2 \tag{4}$$

RA₁: Valor de redução de área em meio agressivo;

RA₂: Valores de redução de área ao ar.

Onde;

$$RA = (\text{área inicial} - \text{área final}) / \text{área inicial} \quad (5)$$

ii. Razão do alongamento total

$$RAP = A_1/A_2 \quad (6)$$

A₁: Alongamento total em meio agressivo;

A₂: Alongamento total ao ar.

Os menores valores de RA representam menor estrição do corpo de prova, o que é uma consequência da maior perda de ductilidade. De maneira proporcional, quanto menor o valor de RRA, menor a ductilidade do material. Os gráficos das Figuras 27-29 mostram os resultados dos parâmetros para aferição da fragilização pelo hidrogênio, obtidos em ensaios BTB. A Tabela 7 apresenta os teores de H₂S nas soluções após os ensaios BTB e a Figura 26 apresenta as medições dos diâmetros pós ensaios feitas no MEV.

Os valores de RRA do material ensaiado nas soluções, quando comparados com aqueles ensaiados ao ar, indicam uma significativa perda de ductilidade, sendo coerente com os resultados de alongamento plástico final e tempo de ruptura. A Figura 26 apresenta as imagens obtidas em MEV dos CPs de BTB após fratura nos ensaios. O diâmetro final utilizado para cálculo do RRA é obtido através de tais imagens.

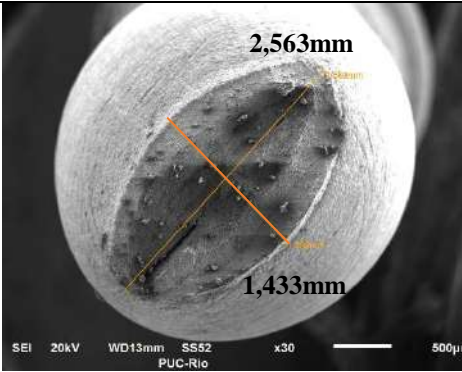
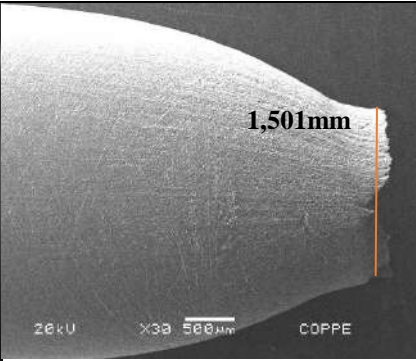
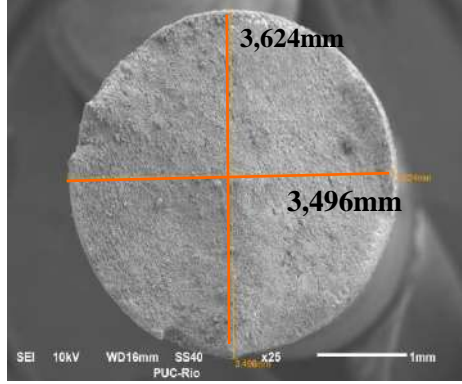
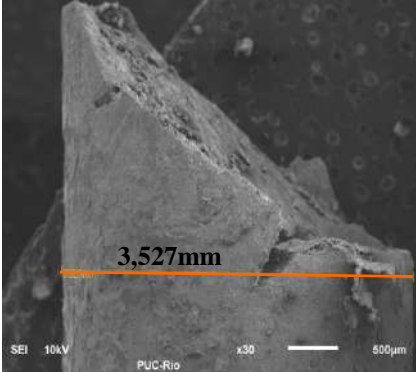
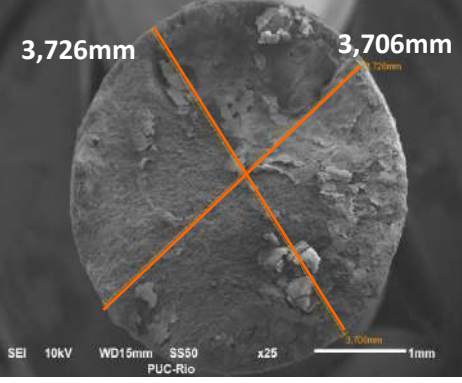
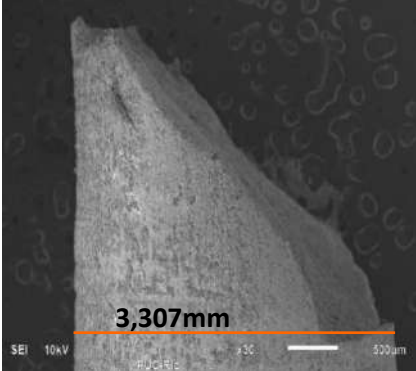
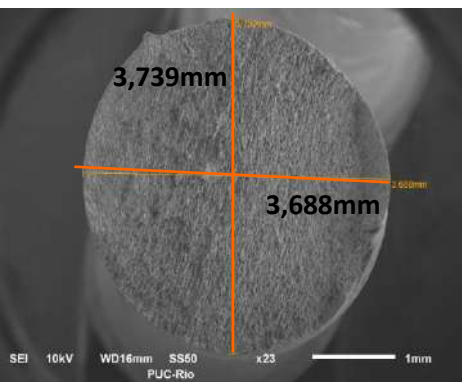
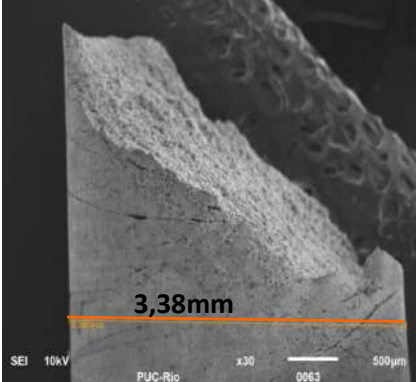
Meio	Medidas do Diâmetro	
Ar		
10 ⁻² M		
10 ⁻³ M		
10 ⁻⁴ M		

Figura 26: Medição do diâmetro final dos CPs após ensaio BTM nas soluções com cloreto.

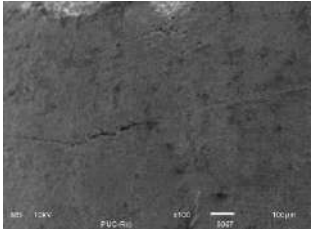
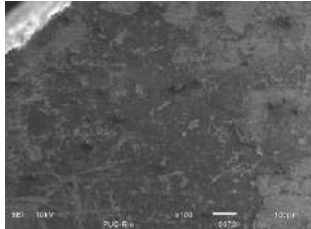
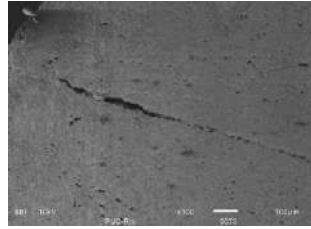
Meio	10 ⁻² M	10 ⁻² M	10 ⁻² M
100X			

Figura 27: Detalhes da superfície lateral das amostras ensaiadas em BTd ampliadas 100X em MEV.

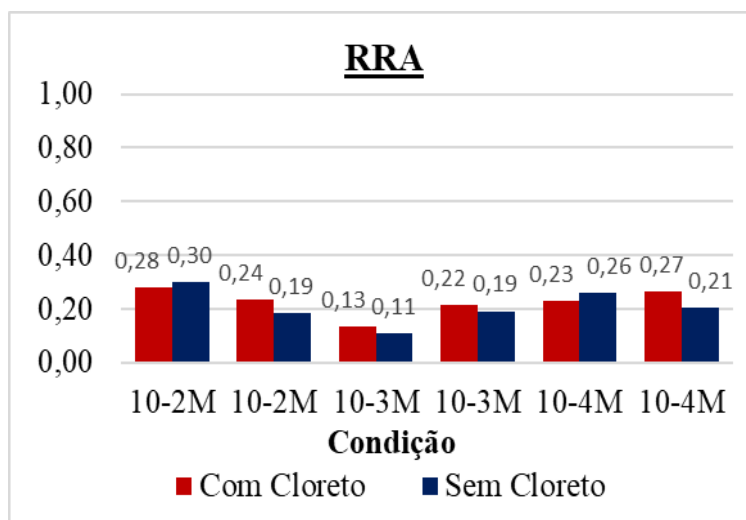


Figura 28: Razão de redução de área.

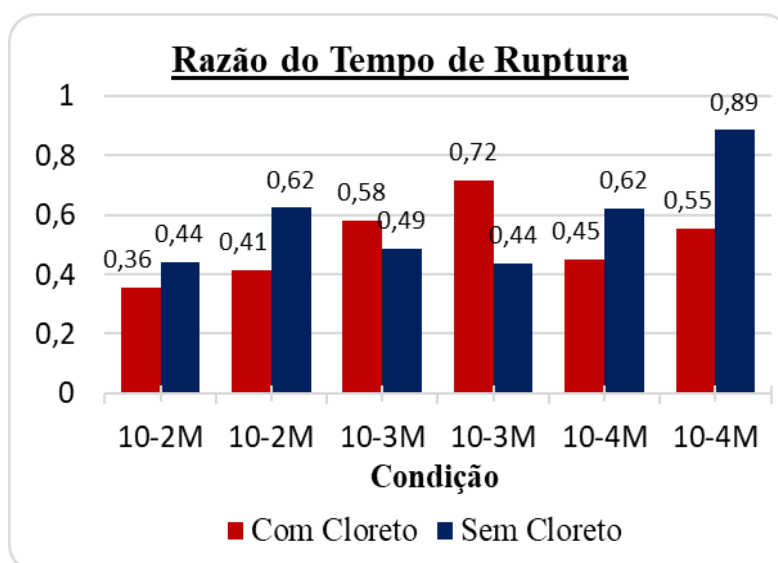


Figura 29: Tempo de ruptura dos ensaios BTd.

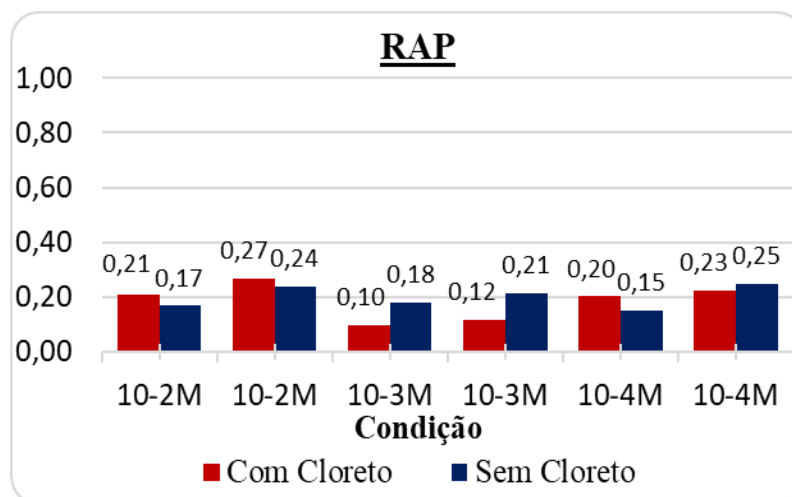


Figura 30: Razão de alongamento plástico.

Devido às condições operacionais e de montagem da máquina BTD que podem afetar no tempo de ruptura, o principal parâmetro para análise da fragilização adotado nesse trabalho foi o RRA.

O aço API X80 apresentou fragilização pelo hidrogênio e perda de ductilidade em todas as soluções ensaiadas, entretanto não foram encontradas trincas na superfície dos corpos de prova ensaiados. Na Figura 27 é possível observar a existência de produto de corrosão e marcas de usinagem do corpo de prova.

A menor RRA foi encontrada quando o material é exposto a solução de 10^{-3} M de tiosulfato com cloreto (13 e 22) e sem cloreto (11 e 19), tendo sido mais fragilizado nessa última. Nessa condição o material apresentou a menor ductilidade uma vez que seu diâmetro foi o que menos se alterou até a ruptura.

Na solução 10^{-4} também houve grande perda de ductilidade, apresentando valores de redução de área iguais a 0,23 e 0,27 na solução com cloreto e 0,21 e 0,26 na solução sem cloreto.

As razões obtidas na solução 10^{-2} M foram 0,24 e 0,28 com cloreto e 0,19 e 0,30 sem cloreto. Novamente os valores apresentam valores muito baixos, representativos da fragilização pelo hidrogênio causada pela presença de H_2S no sistema.

A ordem de fragilização seguiu a mesma tendência encontrada nos ensaios de permeação onde a solução com maior permeação e maior fragilização para o aço X80 é a solução 10^{-3}M , seguida das soluções 10^{-4}M e 10^{-2}M respectivamente.

Nas soluções modificadas, sem a presença de íons cloreto houve maior fragilização pelo hidrogênio, resultando em menores valores de RRA comparada as soluções com cloreto. Tal comportamento pode ser explicado devido à baixa concentração de H_2S presente nessas soluções (Tabela 7). Essas menores concentrações de H_2S estão relacionadas com a formação de filmes que atuam como barreira a entrada de hidrogênio.

Uma explicação plausível seria que a combinação entre uma menor quantidade de H_2S juntamente com a aplicação de cargas trativas resultou em uma menor eficácia dos filmes de sulfeto de ferro formados nas soluções sem cloreto, resultando em seu rompimento em menores tempos do que na soluções com NaCl , e conseqüentemente em maiores valores de fragilização.

Como pode ser observado na Tabela 7, as soluções sem cloreto apresentaram valores muito mais baixos de H_2S do que as soluções com cloreto. Provavelmente essa menor presença de sulfeto de hidrogênio acarretou uma diminuição da quantidade de filme de sulfeto de ferro formado na superfície do metal.

A diminuição da concentração de H_2S também influencia no aumento da porosidade do filme de sulfeto aumento as chances de difusividade do hidrogênio, diminuindo assim seu efeito barreira, o que resulta em maiores chances de fragilização pelo hidrogênio (OKONKWO *et al.*, 2017).

Em sua tese de doutorado Ballesteros (2009) obteve nos ensaios BTD para o aço API 5L X56 uma RRA igual a 0,48 na solução 10^{-3}M de tiosulfato. Logo, comparando com os valores 0,13 e 0,22, obtidos na mesma solução para o aço X80, se observa que esse sofre maior efeito da fragilização pelo hidrogênio.

Siqueira *et al.*, (2005) também realizaram ensaios BTD com a solução de tiosulfato 10^{-3}M no aço API 5L X60 e obtiveram uma RRA de 0,66. Esse valor é muito maior do que o obtido no aço X80 nessa mesma solução, de maneira a esse último ser mais fragilizado pelo hidrogênio do que o aço X60.

Outro parâmetro para análise da fragilização pelo hidrogênio é a razão de alongamento plástico (RAP). Nos ensaios foi observado que os menores valores de

alongamento plástico são encontrados na solução 10^{-3}M com cloreto (0,10 e 0,12) e sem cloreto (0,18 e 0,21).

Na solução 10^{-4}M a RAP apresentou valores intermediários em relação as outras soluções sendo esses 0,20 e 0,23 na solução com cloreto, e 0,15 e 0,25 na solução sem cloreto.

A menor perda de alongamento foi encontrada no aço imerso na solução 10^{-2}M , que apresentou valor na solução com cloreto iguais a 0,21 e 0,27, e na sem cloreto 0,17 e 0,24.

Tabela 7 : Concentração de H_2S das soluções a partir de titulação potenciométrica.

Meio	Teor de H_2S (ppm)	
	Medida 1	Medida 2
10^{-2}M	7,28	10,33
10^{-3}M	6,15	7,04
10^{-4}M	0,85	1,08
10^{-2}M s/Cl	3,45	4,32
10^{-3}M s/Cl	1,57	1,28
10^{-4}M s/Cl	0,85	0,79

Para a razão área/volume de aproximadamente $0,64\text{ mm}^2/\text{mL}$ utilizada nos ensaios BTB é perceptível que existe uma relação direta entre a concentração de tiosulfato e o teor de H_2S .

Nas soluções sem a presença de íons cloreto, a mesma proporcionalidade foi mantida, entretanto a ausência de Cl^- resultou em teores muito menores de H_2S .

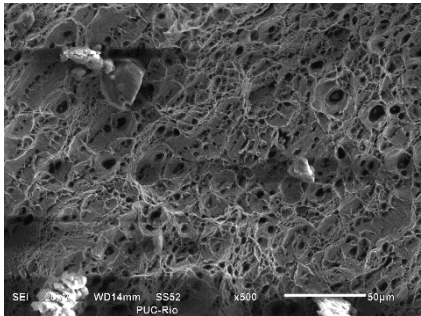
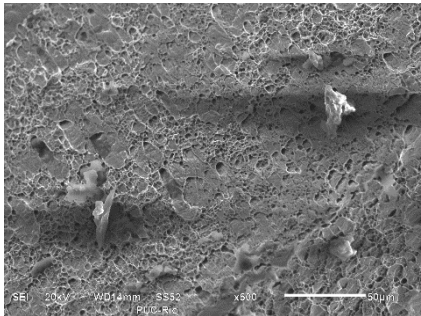
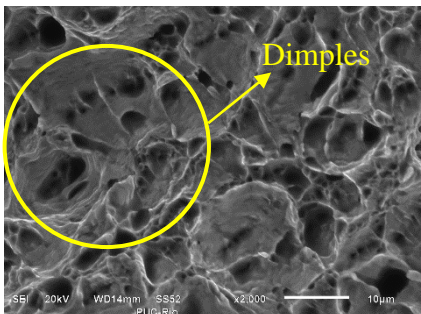
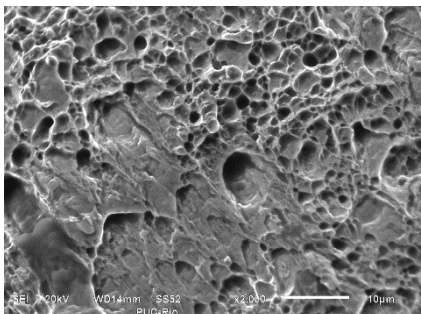
Nas soluções contendo NaCl a maior concentração de H_2S foi encontrada na solução com concentração de tiosulfato igual 10^{-2}M , o que era esperado devido a maior presença de enxofre.

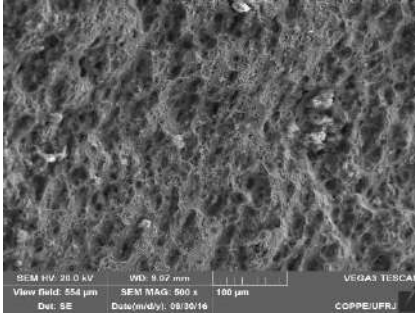
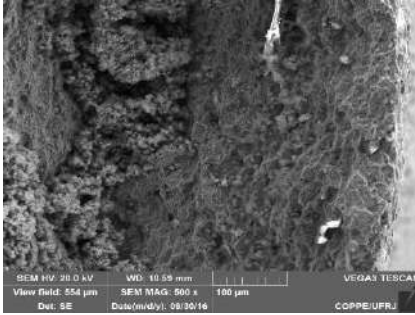
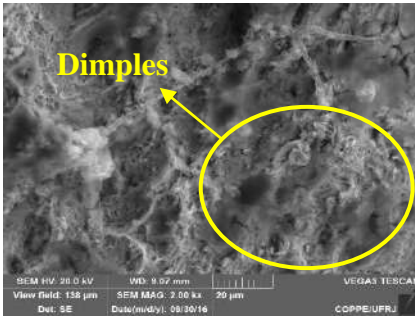
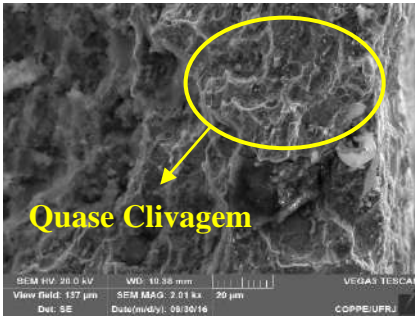
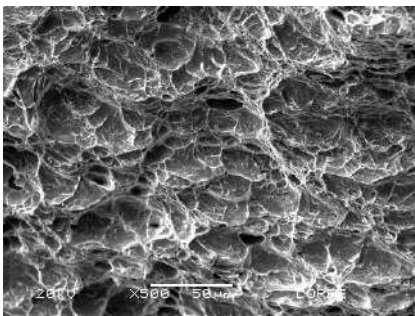
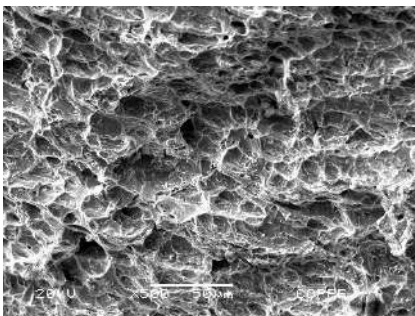
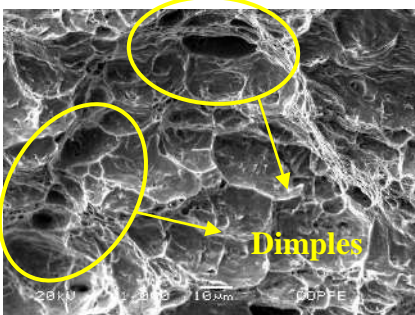
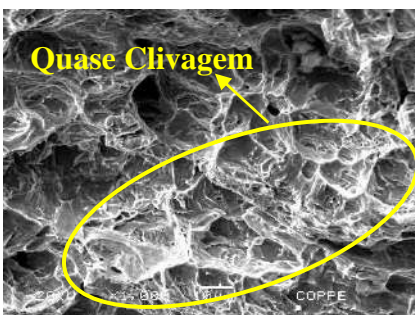
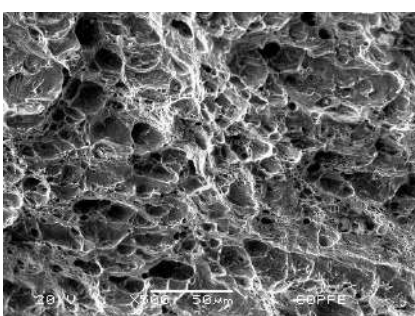
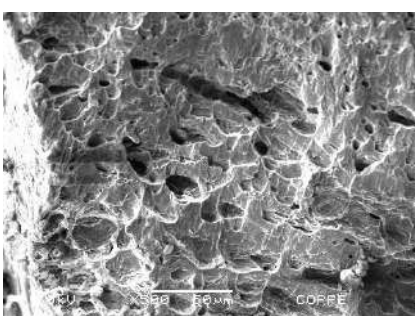
Pelos valores de RRA e RAP obtidos, percebe-se que meio mais agressivo para o MB X80 foi a solução 10^{-3}M , que apresenta concentração de 10^{-3}M de tiosulfato e teor de H_2S entre 6,15ppm e 7,04ppm. Tal resultado era esperado uma vez que o aço nessa solução, sofreu a maior permeação de hidrogênio (maior valor de densidade de corrente de permeação). A maior difusividade de hidrogênio pelo aço nessa solução, provavelmente resultou em uma FPH mais alta em relação as demais.

O aço na solução 10^{-4} com teor de H_2S entre 0,85ppm – 1,08ppm, teve perda de ductilidade com valor médio comparada aos valores nas outras soluções e coincidindo com a ordem obtida nos ensaios de permeação de hidrogênio. Mesmo esse tendo sofrido a menor porcentagem de deformação o que levaria a pensar na maior fragilização, os defeitos deletérios do hidrogênio são analisados principalmente a partir do valor de estrição (BALLESTEROS, 2009; BUENO, 2007; ASTM G129, 2000).

Na solução 10^{-2} , mesmo contendo a maior concentração de H_2S (entre 7,28ppm – 10,33pp), obteve o maior valor de estrição do aço nos ensaios BTB, logo, em comparação aos demais, o aço apresentou maior ductilidade nesse meio. Esses resultados estão em conformidade com os de permeação, que demonstraram um baixo valor de densidade de corrente, decrescente com o tempo, além da possível barreira devido a formação de filme protetivo resultando em uma permeação de hidrogênio não tão significativa e conseqüentemente, menor fragilização do aço em relação as demais soluções.

A Figura 30 apresenta as análises realizadas no MEV da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados ao ar e nas soluções $10^{-2}M$, $10^{-3}M$ e $10^{-4}M$ com cloreto .

Meio	Zona Central	Zona Cisalhante (borda)
Ar Aumento 500x		
Ar Aumento 2000x		

<p>10⁻²M Aumento 500x</p>		
<p>10⁻²M Aumento 2000x</p>		
<p>10⁻³M Aumento 500x</p>		
<p>10⁻³M Aumento 1000x</p>		
<p>10⁻⁴M Aumento 500x</p>		

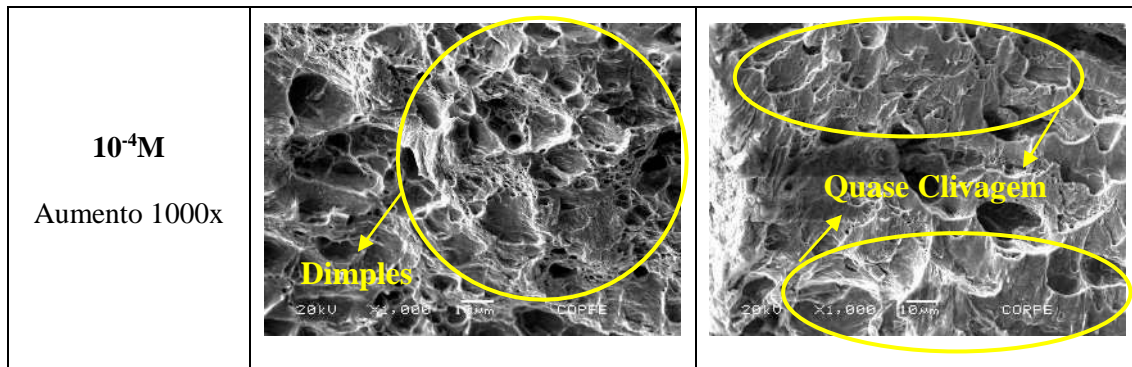


Figura 31: Fractografia da superfície de fratura do metal de base API 5L X80 dos ensaios BTB com auxílio de MEV.

As superfícies de fratura dos CP ensaiados ao ar, apresentaram mecanismo de fratura predominantemente dúctil, com grande presença de zona de coalescimento de *dimples* (microcavidades).

Nos CPs ensaiados em solução é perceptível maior presença de *dimples* na zona central, e regiões de quase clivagem nas periferias da amostra. Sendo assim, quando em solução as superfícies indicam mecanismo de fratura mista, com coalescimento de *dimples* (fratura dúctil) e quase clivagem (fratura frágil).

Lynch (1983) e Gerberich e Hartbower(1969) observaram um modo de fratura misto composto por micro vazios e quase-clivagem devido a presença de hidrogênio. A partir dessa constatação, tais autores concluíram que o hidrogênio causa uma diminuição no tamanho e profundidade dos *dimples* comparados aos resultantes de fratura ao ar.

As imagens fractográficas obtidas em MEV também comprovaram a fragilização do material devido a absorção de hidrogênio nas soluções de teste. Quando comparada a imagem fractográficas ao Ar e em solução percebe-se a mudança do tipo de fratura de dúctil com presença de *dimples* para uma combinação entre quase-clivagem e *dimples*.

Segundo Bueno (2007) o H_2S não permite que H^0 se transforme em H_2 . Neste caso, uma maior quantidade de H^0 fica adsorvido na superfície do metal ao invés de ser retido pelas inclusões e se recombinar, causando maior efeito de fragilização pelo hidrogênio.

A partir das análises fractográficas foi possível realizar um processamento de imagens a fim de observar os efeitos da entrada de hidrogênio no modo de fratura dos

CPs. Utilizando o *software* ImageJ foram obtidas imagens apenas dos *dimples* como é possível verficar nas sequencias mostradas nas Figuras 32, 33, 34 e 35.

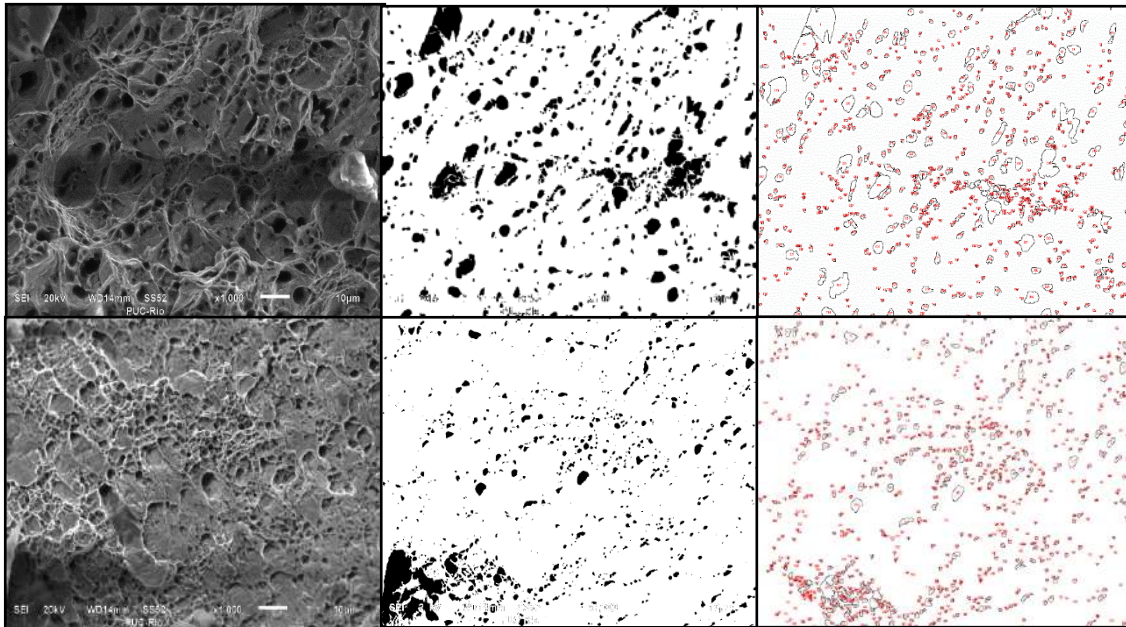


Figura 32: Processamento de imagem do CP de BTD ao Ar (centro acima e borda abaixo).

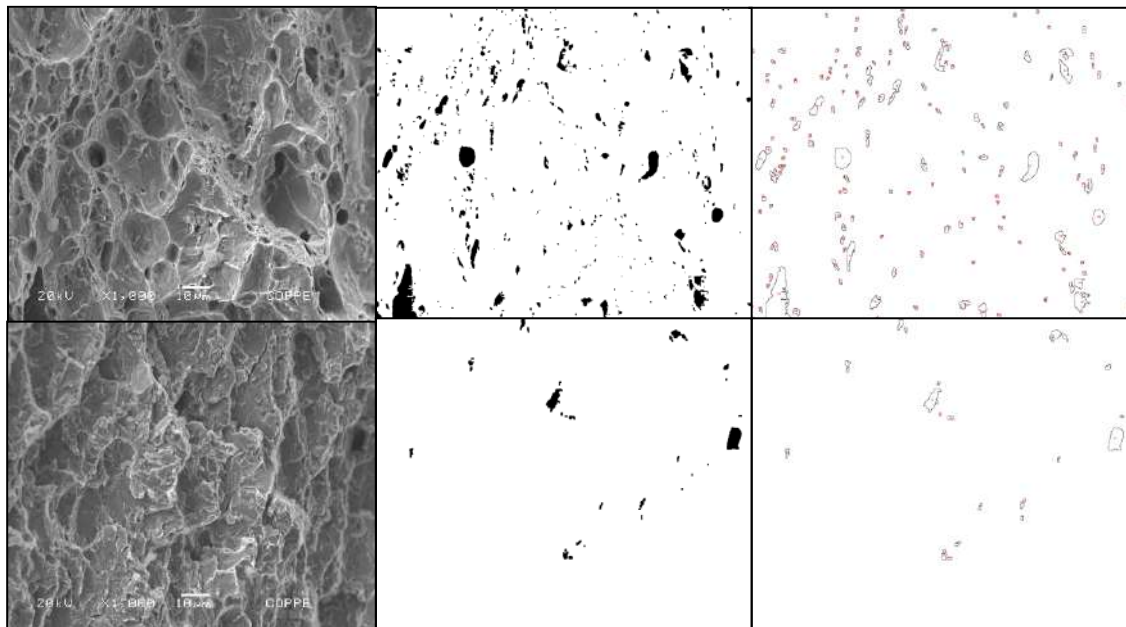


Figura 33: Processamento de imagem do CP de BTD na solução $10^{-2}M$ (centro acima e borda abaixo).

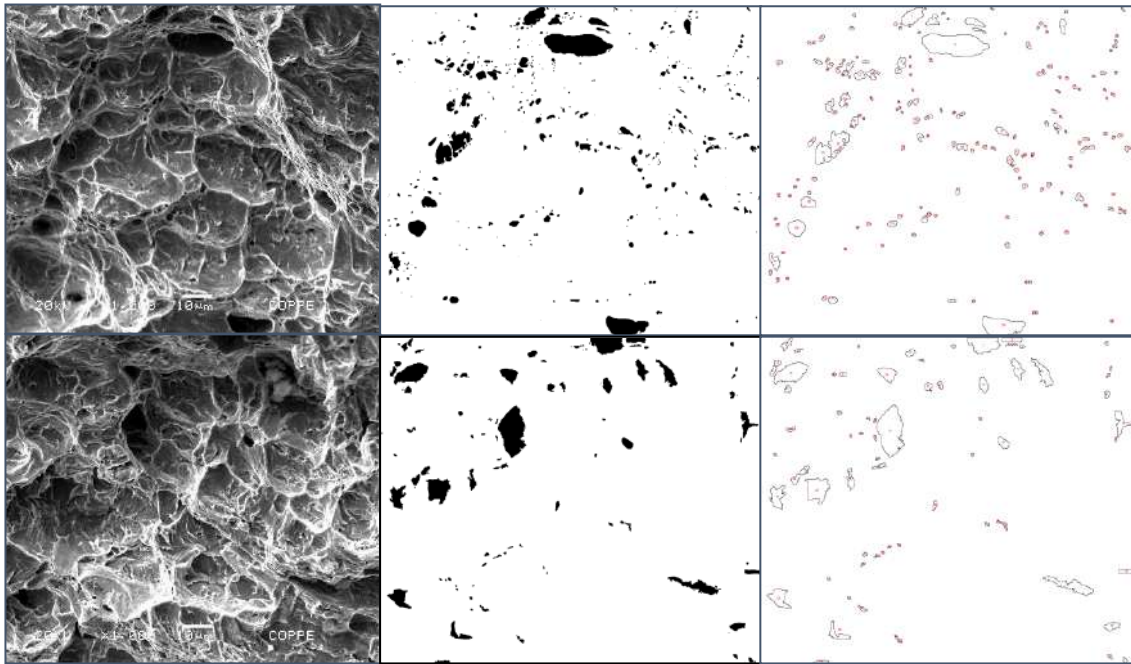


Figura 34: Processamento de imagem do CP de BTDC na solução $10^{-3}M$ (centro acima e borda abaixo).

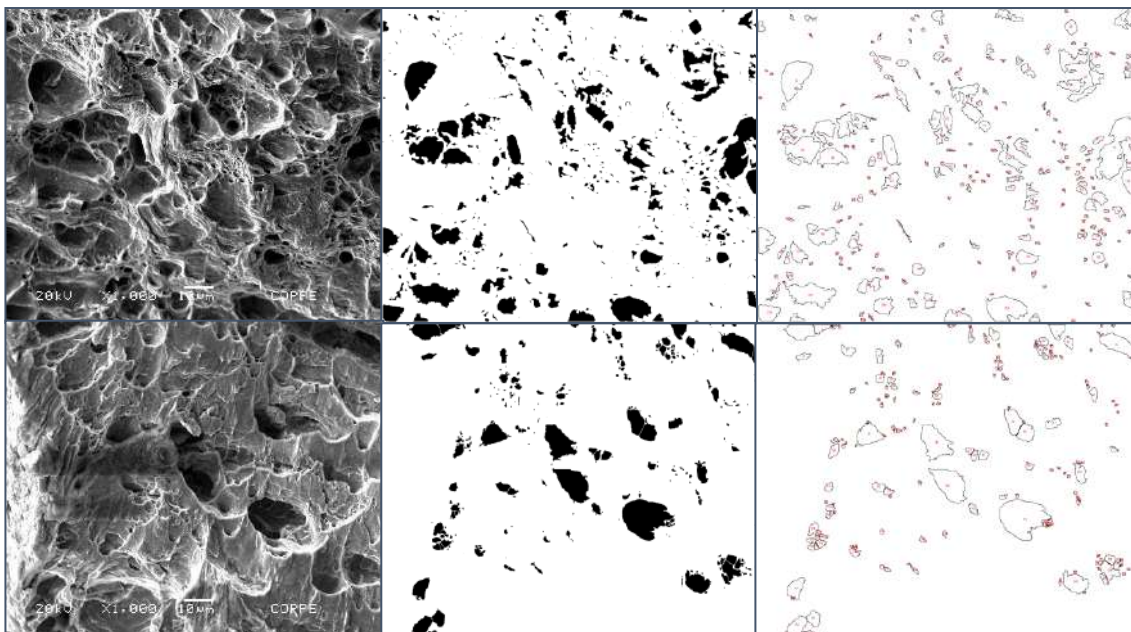


Figura 35: Processamento de imagem do CP de BTDC na solução $10^{-4}M$ (centro acima e borda abaixo).

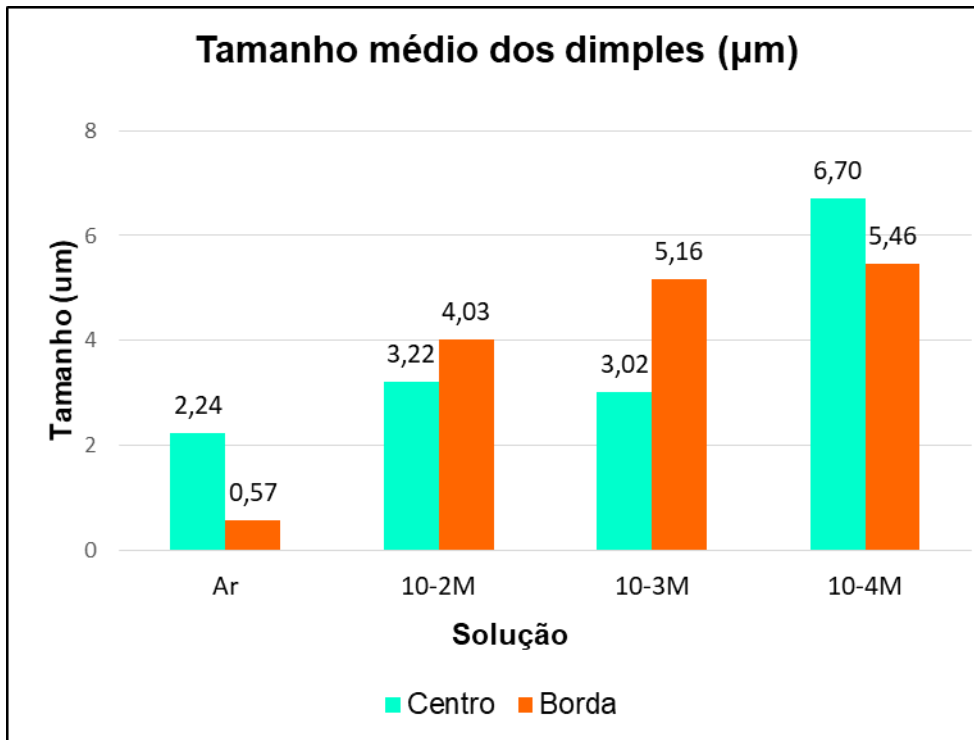


Figura 36: Tamanho médio dos dimples ao ar e nas soluções com cloreto.

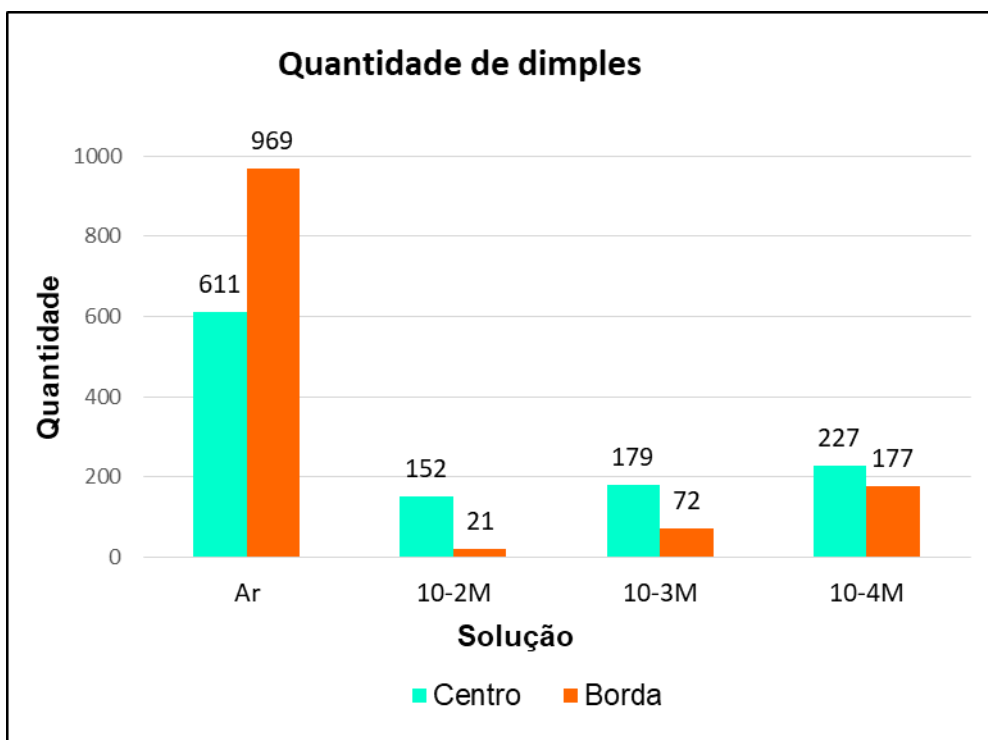


Figura 37: Quantidade de dimples encontrados nos ensaios ao ar e nas soluções com cloreto.

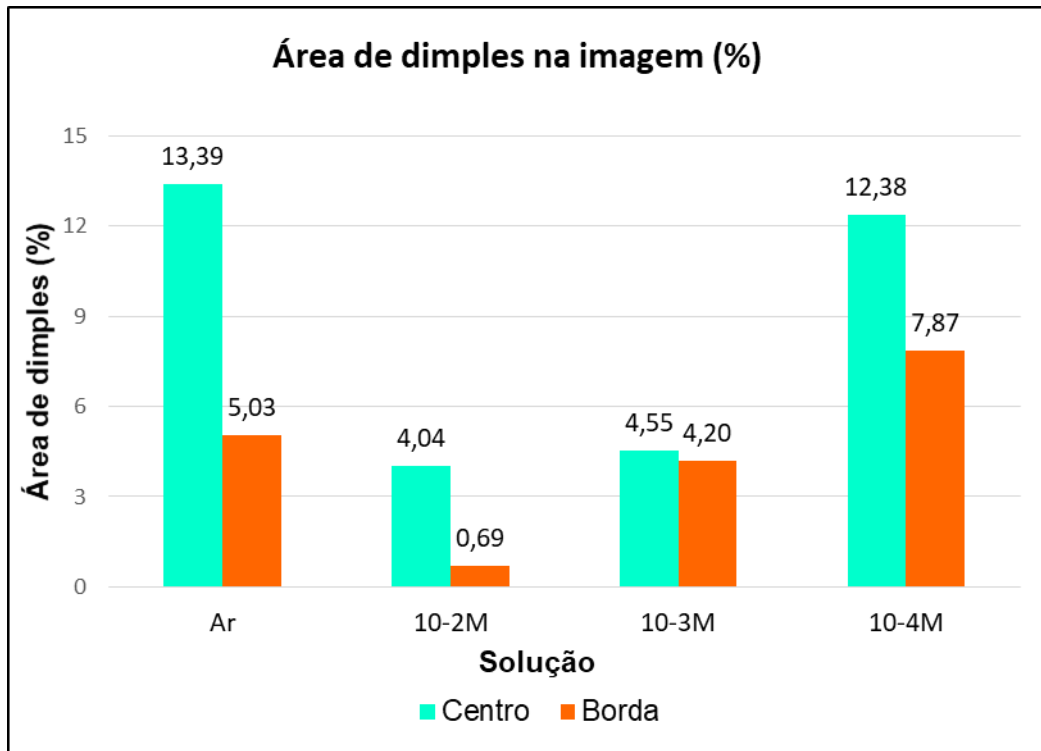


Figura 38: Porcentagem em área de dimples presentes na superfície de fratura ao ar e nas soluções com cloreto.

A partir do processamento da fractografia nas Figuras 33-35 e da análise quantitativa dos gráficos das figuras 36 - 38 é notório que quando imerso nas soluções a quantidade de *dimples* na borda varia entre 21-177 enquanto que na parte central do CP varia entre 152-227. Assim como é observado que em solução a quantidade de *dimples* em ambas regiões é menor do que ao Ar (611 no centro e 969 na borda).

Essa diminuição do número de *dimples* é devida à maior fragilização causada pela entrada de hidrogênio proveniente das soluções.

A diminuição do número e do tamanho dos *dimples* são características da fragilização de uma fratura, uma vez que a perda de ductilidade dificulta a nucleação e crescimento de cavidades.

Adicionalmente, o próprio hidrogênio é um elemento muito pequeno que ao se difundir para o material e se recombinar como gás pode gerar pequenos *dimples*.

Diversos pesquisadores observaram que a fractografias de aços submetidos a ambientes hidrogenados nem sempre apresentava-se na maioria facetada. Beachem (1972), Gerberich e Hartbower (1969), Vennett e Ansell (1967) verificaram em comum

um modo de fratura combinado por coalescência de micro vazios e quase clivagem em aços expostos à H₂S. Além disso autores mencionados acima concluíram que a absorção de hidrogênio resulta na diminuição dos tamanhos dos dimples encontrados. Entretanto nenhum estudo quantitativo foi realizado por esses.

Também é possível observar nas Figuras 32-34 que a quantidade e tamanho diferem de acordo com a concentração da solução utilizada. Tal comportamento era esperado, uma vez que cada solução age de forma diferente quanto a geração de hidrogênio, permeação desse, e formação de filmes que agem como barreira.

A partir dos dados das Tabelas 8-11 é notório que quanto maior a quantidade de H₂S presente na solução, menor a quantidade de *dimples*, de modo que existe maior perda de ductilidade resultante da alteração no modo de fratura

Os tamanhos dos *dimples* também diminuem de 5,463μm na solução 10⁻⁴M para 4,034μm na solução 10⁻²M. Essa diminuição está associada a entrada de hidrogênio no material, resultando em microcavidades.

A partir da análise quantitativa das Tabelas 8-11 e visuais das Figuras 32-35 nota-se que a maior quantidade de fratura frágil por quase-clivagem ocorreu no material exposto a solução 10⁻²M. Tal resultado pode ser aferido tanto na menor quantidade de *dimples* encontrada, quanto na porcentagem em área desses iguais a 0,688% na borda e 4,036% no centro.

Diferentemente do que foi encontrado pelos parâmetros da norma ASTM G129, pelo processamento de imagens a solução mais fragilizante foi a solução 10⁻²M. Esse resultado é devido a maior concentração de hidrogênio que tal solução apresenta.

A melhor explicação para tal dualidade é que o filme de sulfeto de ferro nessa solução apresenta melhor comportamento quando submetido à tração, de maneira que se rompe em maiores tempos comparado ao filme formado no aço na solução 10⁻³M. Entretanto, ao se romper o efeito barreira do filme é anulando permitindo uma alta absorção de hidrogênio no aço. E uma vez que a solução 10⁻²M apresenta maiores teores de H₂S, à diminuição do tamanho dos *dimples* e a porcentagem em área desses.

4.4. Ensaios de Impedância Eletroquímica

Foram realizados ensaios de impedância nas três soluções no potencial de circuito aberto, tanto durante os ensaios de permeação (estáticos) como nos de BTD (com tracionamento) para avaliar a formação de filmes na superfície.

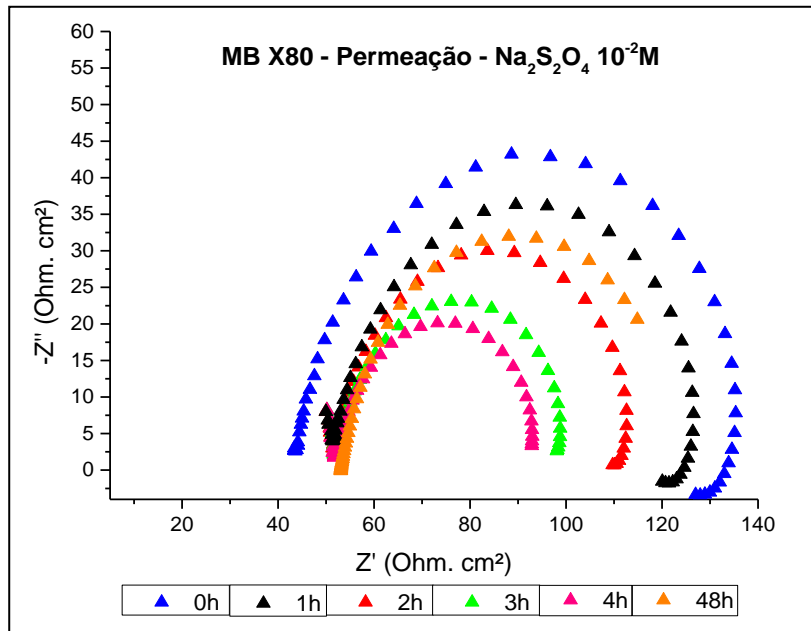


Figura 39: Diagrama de Nyquist CP de Permeação - Solução 10^{-2} M.

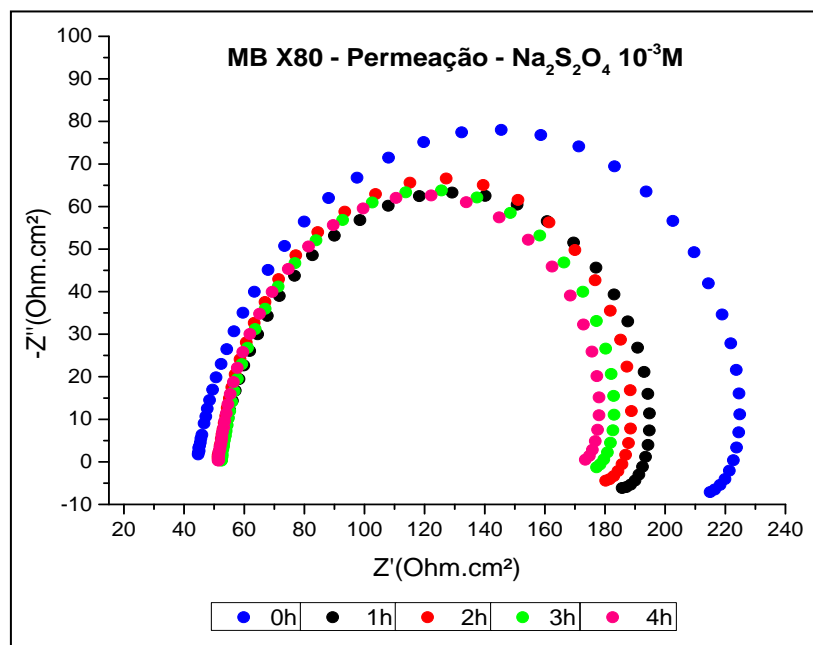


Figura 40: Diagrama de Nyquist CP de Permeação - Solução 10^{-3} M.

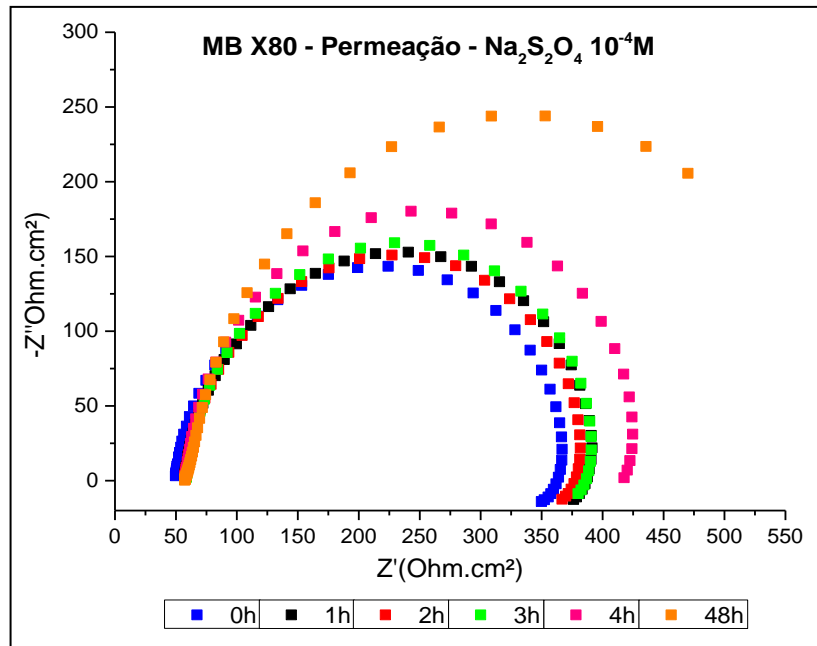


Figura 41: Diagrama de Nyquist - CP de Permeação - Solução $10^{-4}M$.

As Figuras 36-38 apresentam os diagramas de Nyquist do MB nos ensaios de permeação quando imersos nas três soluções. O eixo y representa a parte imaginária da impedância e o eixo x a parte real. Os valores obtidos foram normalizados a partir da multiplicação dos valores obtidos pelas áreas exposta em cada corpo de prova (aproximadamente 4 cm^2).

Nas Soluções $10^{-3}M$ e $10^{-4}M$, observa-se a presença de apenas um arco capacitivo, enquanto que na Solução $10^{-2}M$, em altas frequências, tem-se a presença do final de um possível primeiro arco capacitivo, seguido de um segundo arco capacitivo similar ao obtido nas outras soluções.

Segundo MA *et al.* (2000) esse primeiro arco pode ser relacionado a relaxação da dupla camada elétrica, que se trata de um processo extremamente rápido. Enquanto que arcos em frequências mais baixas são atribuídos por diversos autores a relaxação de espécies adsorvidas na superfície (MA *et al.*, 2000; BARCIA *et al.*, 1990).

Nas três soluções a baixas frequências observou-se o início de formação de um arco indutivo que desaparece progressivamente, conforme aumenta o tempo de imersão na solução.

Em seu estudo com aço API 5L X70 em soluções contendo H₂S, Arzola *et al.*, (2005) disserta que esses arcos capacitivos em baixas frequências, no potencial de corrosão, são devidos à relaxação de espécies adsorvidas de sulfeto ($(\text{FeSH})_{ads}^-$) e da dissolução de ferro que ocorre pelo filme de sulfeto de ferro formado.

Em sua pesquisa sobre a dissolução de ferro em meios ácidos contendo H₂S, MA (*et al.*, 2000) atribuiu a formação do arco indutivo no final do espectro à não formação de filme protetivo, de maneira que com o aumento do tempo de imersão esse arco indutivo desaparece conforme o filme de sulfeto é gerado na superfície.

Para a análise da formação do filme de sulfeto na superfície o longo do tempo de imersão nas soluções de tiosulfato foi acompanhado os valores de R_p, Figura 42. Esses valores são indicativos tanto da taxa de corrosão como da quantidade de hidrogênio presente.

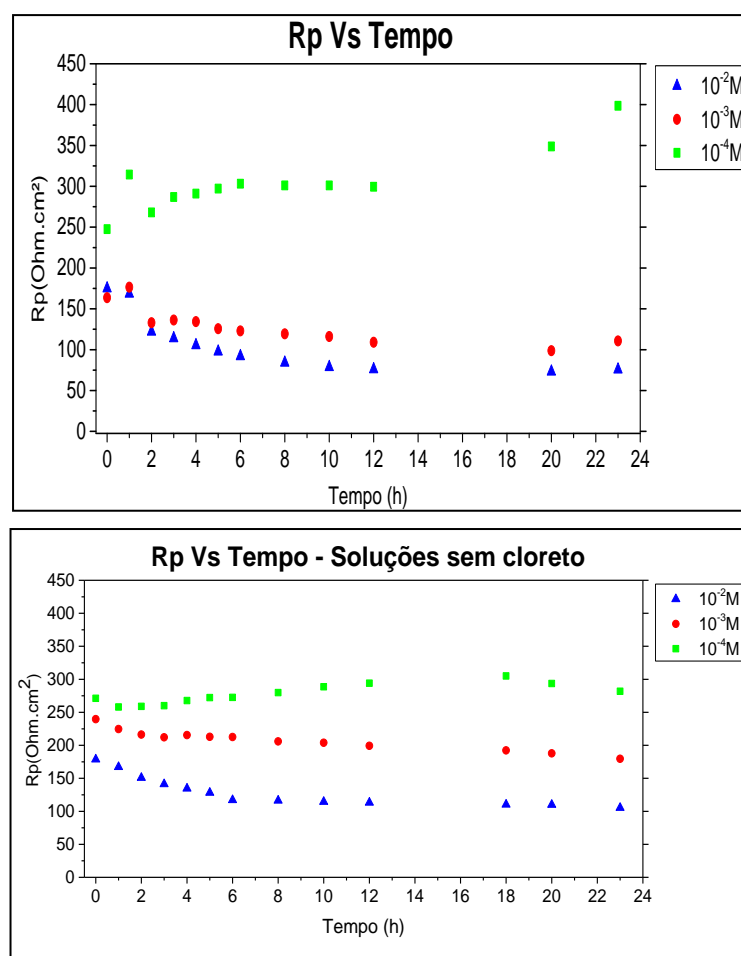


Figura 42: Variação do valor de R_p com o tempo de imersão do MB X80 nas soluções estudadas (ensaio de permeação).

Com o aumento do tempo de imersão do aço nas Soluções 10^{-2}M e 10^{-3}M o valor de R_p decresceu com comportamento muito similar em ambas soluções. Já na solução com concentração de 10^{-4}M houve aumento desse valor diretamente proporcional ao tempo. Esse comportamento repetiu-se nas soluções sem a presença de cloreto, entretanto ao final do ensaio o valor de R_p da solução de 10^{-4}M sofreu uma leve queda.

Os valores iniciais de R_p para as soluções 10^{-2}M , 10^{-3}M e 10^{-4}M foram respectivamente iguais a 133 e 175, 222 e 163 e, 364 e 247 Ohm.cm^2 . Nas soluções sem cloreto esses valores iniciais não apresentaram grandes variações em relação as soluções supracitadas, apresentando resultados de 178, 239 e 271 Ohm.cm^2 , respectivamente.

Solehudin *et al.*,(2011) observaram em seus experimentos com aço API X65 em soluções contendo NaCl, ácido acético e H_2S que a capacitância da dupla camada elétrica aumenta com a concentração de H_2S e essa intensificação da C_{dce} representa a maior formação de filmes de FeS . Também foi observado que ao aumentar a concentração de H_2S de 50ppm para 750ppm o R_p decresceu de 96,19 $\Omega.\text{cm}^2$ para 9,10 $\Omega.\text{cm}^2$, esse fenômeno foi atribuído à maior dissolução de H_2S e, H^+ e HS^- que auxilia a dissolução anódica do aço;

Diversos autores concluíram que o aumento na concentração de H_2S diminui os valores de impedância tanto no eixo real como no imaginário nos diagramas de impedância, diminuindo assim a resistência da solução R_s e a resistência a polarização R_p , e conseqüentemente aumentando a taxa de corrosão (SOLEHUDIN *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; ARAFIN e SZPUNAR, 2011 e LIANG *et al.*, 2009).

Logo, tais teses explicam o porquê dos menores valores de R_p obtidos para a solução 10^{-2}M seguida das soluções 10^{-3} e 10^{-4}M , respectivamente.

O aumento do R_p na solução 10^{-4}M com o tempo de imersão, Figuras 38 e 39 pode ser associado à duas teorias. Primeiramente, a pequena quantidade de H_2S gerada nessa solução gera menor quantidade de H^+ , ocasionando um valor de R_p maior.

Por conseguinte, de acordo com Ma (*et al.*, 2000; *et al.*, 1998) em concentrações pequenas concentrações de H_2S os filmes de sulfeto formados atuam como inibidores eficazes da corrosão, resultando em maiores valores de R_p proporcionais ao tempo de imersão.

Os ensaios de impedância em conjunto com ensaios de tração BTd são mostrados nas Figuras 43, 44 e 45. Os valores de impedância obtidos foram multiplicados pela área cilíndrica do corpo de prova de tração.

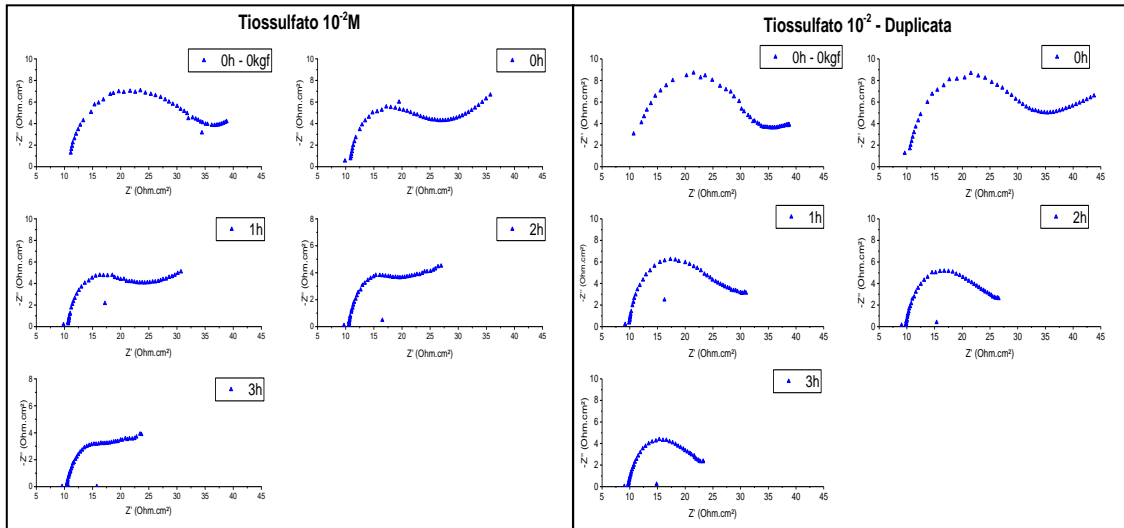


Figura 43: Diagrama de Nyquist - Ensaio BTd – Solução $10^{-2}M$.

Na solução $10^{-2}M$ é notável durante o início do ensaio, a formação de dois arcos capacitivos. O primeiro a altas frequências com menor diâmetro e impedância de topo, e um segundo a baixas frequências com maiores valores.

Durante todo o tempo de ensaio os arcos foram diminuindo seus valores de R_p assim como a diminuição da separação entre os arcos a altas e baixas frequências.

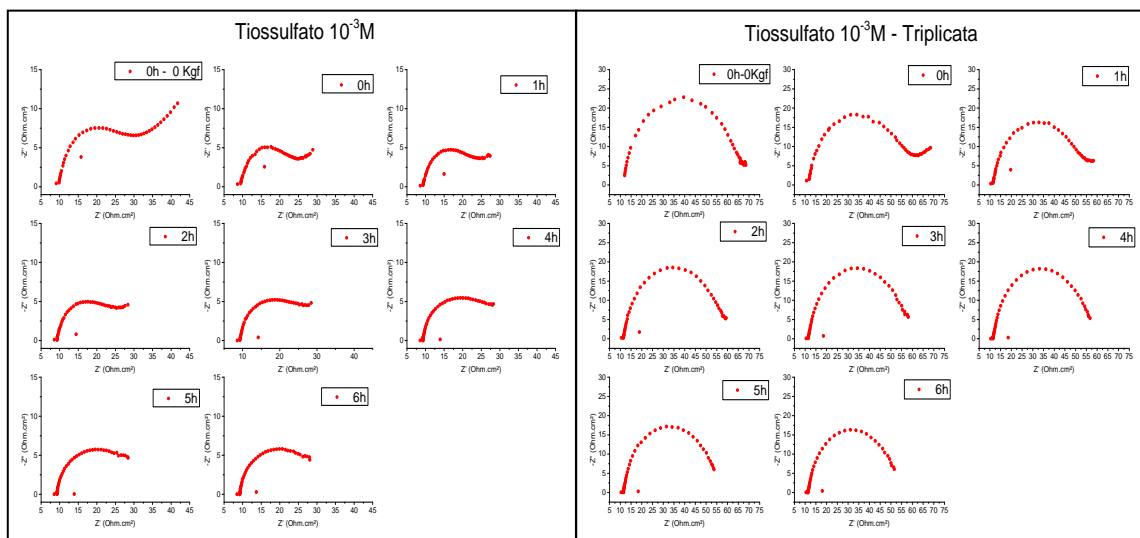


Figura 44: Diagrama de Nyquist - Ensaio BTd – Solução $10^{-3}M$.

Na Solução 10^{-3}M observa-se inicialmente a formação de dois arcos capacitivos que após aproximadamente uma hora de ensaio começa a desaparecer.

Nas primeiras horas de imersão e tracionamento percebe-se a diminuição do diâmetro dos arcos, e conseqüentemente dos valores de R_p . Porém conjuntamente ao desaparecimento do arco capacitivo a baixas frequências, os tamanhos dos arcos passam a ter valores muito próximos após 3 horas de imersão até o rompimento.

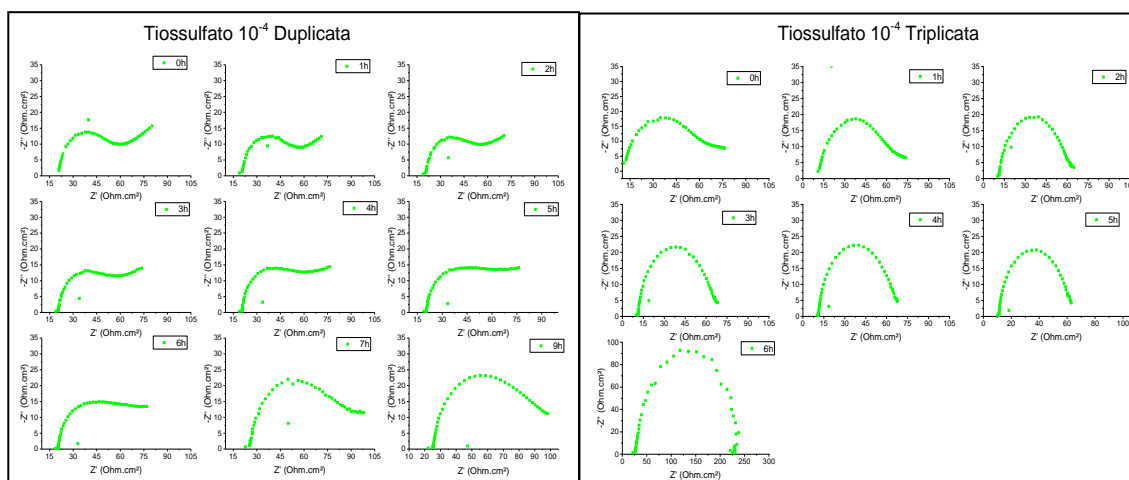


Figura 45: Diagrama de Nyquist - Ensaio BTd – Solução 10^{-4}M .

Assim como na Solução 10^{-2}M , é possível observar a presença de dois arcos capacitivos levemente separados. Entretanto na presente solução os valores são muito maiores em ambos os arcos tanto em impedância de topo, como em diâmetro do semicírculo.

Na solução 10^{-2}M os maiores valores atingidos foram aproximadamente 45 Ohm.cm^2 , para o arco de baixa frequência e 9 Ohm.cm^2 para impedância de topo. Com a concentração de 10^{-3}M valores máximos foram de aproximadamente 72 Ohm.cm^2 e 23 Ohm.cm^2 respectivamente segundo arco e impedância de topo. Na solução 10^{-4}M , que apresenta maiores valores com o maior tempo de imersão, a impedância atingiu valores de aproximadamente 225 Ohm.cm^2 de diâmetro do semicírculo e 95 Ohm.cm^2 de impedância de topo.

É notável a partir dos resultados de impedância que tanto a geometria do corpo de prova utilizado, como a aplicação de tensões trativas afetam o comportamento capacitivo do processo. Tal mudança ocorre não somente nos valores de R_p , menores

nos ensaios BTM, como também no número de arcos presentes, dois arcos em BTM contra um arco nos ensaios de permeação.

Esse resultado é esperado, dado que existe diferentes interações na interface solução/metal resultando em diferentes respostas eletroquímicas (valores de R_t e R_p).

Como dito anteriormente, o segundo arco capacitivo é representativo de espécies de FeS adsorvidas na superfície. Com o aumento da carga trativa, ocorre a diminuição desse segundo arco capacitivo uma vez que o filme de sulfeto de ferro é rompido.

Outro fator decorrente da ruptura do filme de sulfeto de ferro é a maior entrada de hidrogênio no material. Esse fator foi observado nas análises de imagens, onde percebe-se que após o rompimento do filme mesmo na solução $10^{-2}M$ onde o filme é mais protetivo em relação a entrada de hidrogênio.

4.5. Correlação entre a impedância, permeação e fragilização pelo hidrogênio

A partir dos diagramas de Nyquist nos ensaios de permeação foi observado que a formação dos filmes está diretamente ligada à corrosão do aço e a quantidade de hidrogênio gerada na solução.

Logo, assim como era esperado, os menores valores de R_p foram observados nas soluções onde obteve-se maiores intensidades do filme de sulfeto de ferro (mackinawita), e conseqüentemente, menor corrente de permeação de hidrogênio.

Outro resultado esperado era o maior R_p na solução com pequenas concentrações de H_2S (Solução $10^{-4}M$), uma vez que além de gerar menos íons H^+ , o filme formado é altamente protetivo em relação à inibição da dissolução anódica do aço.

Conseqüentemente, ao inibir a corrosão do aço, a quantidade de Fe^{+2} presente no sistema cai, diminuindo assim a continuação de formação do filme, e resultando em menores efeitos barreiras à difusão de hidrogênio.

Quando analisados os ensaios BTM, percebe-se que a ordem dos valores de R_p foi mantido para as soluções, divergindo apenas os valores devido a geometria do CP. Outro fator observado a partir dos resultados BTM conjuntamente aos espectros de EIE é que a partir da deformação plástica ocorre uma grande variação dos valores de R_p .

Essa variação brusca do comportamento está relacionada com a ruptura dos filmes formador e a diminuição do efeito barreira à permeação de hidrogênio

5. CONCLUSÕES

1. A solução 10^{-3}M foi a mais fragilizante para o aço estudado, apresentando maior corrente de permeação de hidrogênio e menor RRA apresentando perda de ductilidade de 85%. Tal fator está associado ao tipo de filme de sulfeto de ferro formado e suas propriedades como barreira ao hidrogênio, onde ocorreu a conformação de mackinawita e pirrotita. A ausência de cloreto resultou em maiores teores de fragilização uma vez que tais soluções apresentaram baixa concentrações de H_2S e com isso a formação de filme de sulfeto de ferro foi prejudicada.
2. O filme de sulfeto na forma de mackinawita se apresentou como o filme com melhor efeito barreira à permeação de hidrogênio, resultando em menores correntes de permeação, entretanto, pelos valores de R_p constatou-se que tais filmes não apresentam proteção contra a corrosão do material.
3. Pelos ensaios de permeação obteve-se que a maior corrente de permeação na solução 10^{-3}M . Conjuntamente com os resultados observa-se que essa solução é a mais fragilizante para o material. Também pelos ensaios de permeação, foi observado que a formação de filmes de sulfeto de ferro afeta diretamente na corrente de permeação, dificultando ou não a entrada de hidrogênio no aço.
4. O processamento das imagens fractográficas confirmaram que a fratura foi decorrente da fragilização pelo hidrogênio devido à entrada de hidrogênio no material, diminuindo o tamanho e quantidade dos dímplies. Deve-se atentar ao fato que após a quebra do filme de sulfeto na superfície do material, a maior concentração de H_2S resulta em maior quantidade de hidrogênio absorvido na amostra.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Análise dos filmes formados nas soluções sem cloreto através de EDS e DRX;
- Verificação da espessura dos filmes de FeS formados através de MEV;
- Maior amostragem para análise estatística do processamento de imagens;
- Ensaio comparativo em potencial catódico (sem formação de filme) para melhor analisar a influência da formação de sulfeto de ferro na fragilização pelo hidrogênio;
- Ensaio comparativo com juntas soldadas para comparar o comportamento em relação à fragilização pelo hidrogênio e formação de filmes de sulfeto de ferro do metal de base e da junta soldada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAURRE, L. A. C., 2013. **Caracterização Dos Ciclos Térmicos Em Soldagem Circunferencial De Aços Da Classe API 5L**. Relatório de Iniciação Científica. Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio.

AGUILAR, A., SAGÜÉS, A. A., e POWERS, R. G. Corrosion measurements of reinforcing steel in partially submerged concrete slabs. In: **Corrosion Rates of Steel in Concrete**. ASTM International, 1990.

API SPECIFICATION 5L, 2000 – “API Specification for Line Pipe”, *American Petroleum Institute, Forty-Second Edition, July, 2000*.

API SPECIFICATION 5L, 2007 – “API Specification for Line Pipe”, *American Petroleum Institute, – Forty-fourth Edition, October, 2007*.

ARZOLA, S.; GENESCA, J. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 4, p. 197-200, 2005.

BALLESTEROS, A. F., 2009. **Avaliação da resistência à corrosão sob tensão e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de juntas soldadas circunferenciais de aço API X80**. Tese de Doutorado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio.

BALLESTEROS, A. F., PONCIANO, J. A. C. e BOTT, I. S., 2010. “Study of the susceptibility of API 5L X80 girth welds to sulphides stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement”. In: *Proceedings of the 8th International Pipeline Conference IPC-2010. IPC2010 31243. Calgary, Alberta, Canada*.

BARCIA, O. E., e MATTOS, O. R., “The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements”. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 6, p. 1003-1009, 1990.

BARKER, R. J, 2012. **Erosion-Corrosion of Carbon Steel Pipework on an Offshore Oil and Gas Facility**. Doctoral Thesis – School of Mechanical Engineering, Institute of Engineering Thermofluids, Surfaces and Interfaces. The University of Leeds.

- BAXTER, D. P.; MADDOX, S. J.; PARGETER, R. J., “Corrosion fatigue behaviour of welded risers pipelines”.In: **International Conference on Offshore Mechanics and Artic Engineering**. American Society of Mechanical Engineers, pp. 117-124, 2007.
- BERNSTEIN, I. M., “The Role of Hydrogen in the Embrittlement of Iron and Steel”, **Materials Science and Engineering**, v. 6, n. 1, pp. 1-19, 1969.
- BRITTO, V. L. O., NUNES, C. A., BARBOSA, C. H., RATNAPULI, R. C. e ALÍPIO, P. H., “Evolução dos aços para tubos API utilizados no transporte de óleo e gás”. In:**Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Anais do 14º CBECM**,pp. 45801-45813, São Pedro–SP, 2000.
- BUENO, A. H. S., 2007.**Avaliação Integrada de Mecanismos de Falha por Corrosão em Dutos**. Tese de Doutorado. COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- BULGER, J. LOU, J. “Effect of Microstructure on Near-Neutral pH SCC”. **International Pipeline Conference**, v. 2. ASME, 2000.
- CABRAL, H. L. D., 2007.**Desenvolvimento de ferramentas computacionais para modelagem e análise automática de defeitos de corrosão em dutos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
- CALDEIRA, E. A., 2006.**Processamento de um Aço ARBL no Laminador de Tiras a Quente da CST visando atender a Norma API 5L, Grau X70**.Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- CARNEIRO, R. A., RATNAPULI R. C. e DE FREITAS,C. L. V. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulphide stress corrosion cracking. **Materials Science and Engineering: A**, v. 357, n. 1, p. 104-110, 2003.
- CARREÑO, J.A.V., 2007. **Interação do Hidrogênio com Filmes Passivos na Célula Eletroquímica de Permeação**. Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAYARD, M. S., JOIA, J. B. M., BEZERRA, P. S. and ASSUNÇÃO F. C. R., 1999. “Fracture Toughness and Mechanical Properties of C-Mn Steels Exposed to Wet H₂S Environments”. **NACE CORROSION/99, paper**, v. 384, 1999.

- CAYARD, M. S., JOIA, J. B. M., BEZERRA, P. S. and ASSUNÇÃO F. C. R., 1999. "Fracture Toughness and Mechanical Properties of C-Mn Steels Exposed to Wet H₂S Environments". *Corrosion 99, paper n. 384, USA*.
- CHAN, S. L. I. AND CHARLES, J. A., Effect of carbon content on hydrogen occlusivity and embrittlement of ferrite-pearlite steels. *Mat. Sci. Technol.*, v. 2, pp. 956-96, 1986.
- CHAN, S.L.I., LEE, H.L., e YANG, J.R., Effect of Retained Austenite on the Hydrogen Content and Effective Diffusivity of Martensitic Structure (1991)
- CHAVLA, K. K., RIGSBEE, J. M., AND WOODHOUSE, J. B., Hydrogen-induced cracking in two pipe line steels, *J. Mat. Sci.*, v. 21, pp. 3777-3782, 1986.
- CHENG Y. F. "Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking". *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 1269 -1276, 2007.
- CHENG, X. L., MA, H. Y., CHEN, S. H., YU, R., CHEN, X. e YAO, Z. M. "Corrosion of stainless steels in acid solutions with organic sulfur-containing compounds". *Corrosion Science*, v. 41, n. 2, pp. 321-333, 1998.
- CODD, I. e PETCH, N. J., "Dislocation-locking by carbon, nitrogen and boron in α -iron". *Philosophical Magazine*, v. 5, n. 49, pp. 30-42, 1960.
- CONFAB INDUSTRIAL S.A. Fluxograma do Processo de Fabricação SAW Longitudinal para Tubos de Aço com Costura. Disponível em: http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/files/proc_saw_long.pdf. Acesso em: 25/10/2014.
- DANIELSON, M. J., "Use of the Devanathan–Stachurski cell to measure hydrogen permeation in aluminum alloys". *Corrosion Science*, v. 44, n. 4, p. 829-840, 2002.
- DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z., "The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates". *Journal of the electrochemical society*, v. 111, n. 5, p. 619-623, 1964.
- DURAND, R. Z. S., 2007. **Avaliação da Microestrutura e Propriedades Mecânicas da Soldagem Circunferencial do Aço API 5L X80 por Processos de Soldagem Semi-Automática com Proteção Gasosa**. Dissertação de Mestrado – PUC - Rio.

FRAUCHES-SANTOS, C., ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A., “A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos”. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, pp. 293-309, 2014.

GARET, M., BRASS, A. M., HAUT, C., e GUTTIEREZ-SOLANA, F., “Hydrogen trapping on non metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels”. **Corrosion Science**, v. 40, n. 7, pp. 1073-1086, 1998.

GENTIL, V. Corrosão. 4 ed.. **LTC: Rio de Janeiro**, 2003.

GLADMAN, T. “The Physical Metallurgy of Microalloyed Steel”, First Edition, **The Institute of Materials, University of Leeds, London, England**, 1999.

GORNI, A. A., SILVEIRA, J. H. D. e REIS, J. S. de S., “Metalurgia dos aços microligados usados em tubos soldados de grande diâmetro”. **Corte & Conformação de Metais**, Pp. 50-63, 2010.

GRAY, M.J. “A guide for Understanding e Specifying Chemical Composition of High-Strength Linepipe Steels”. In: **62º Congresso Anual da ABM**, 2007.

HARA, T.; ASAH, H.; OGAWA, H. “Conditions of hydrogen-induced corrosion occurrence of X65 grade line pipe steels in sour environments”. **Corrosion**, v. 60, n. 12, pp. 1113-1121, 2004.

HERNÁNDEZ-ESPEJEL, A., PALOMAR-PARDAVÉ, M., CABRERA-SIERRA, R., ROMERO-ROMO, M., RAMÍREZ-SILVA, M. T., e ARCE-ESTRADA, E. M., “Kinetics and mechanism of the electrochemical formation of iron oxidation products on steel immersed in sour acid media”. **The Journal of Physical Chemistry: B**, v. 115, n. 8, pp. 1833-1841, 2011.

HONEYCOMBE, R. W. K e FORTES, M. A. FERRO, A. C., **Aços: microestruturas e propriedades**, 1982.

HUANG, J. Y., QIU, Y. B. e GUO, X. P.. “Analysis of eletrochemical noise of X70 steel in Ku’erle soil by cluster analysis”. **Materials and Corrosion**,v. 60, n.7, pp. 527 – 535, 2011.

INFOMET, Informe Metalúrgico., **Aços e ligas Handbook**. Disponível em: <http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas.php>. Acesso em: 25/01/2016.

KASHKOVSKIY, R. V.; KUZNETSOV, Yu I.; KAZANSKY, L. P. “Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine”. **Corrosion Science**, v. 64, pp. 126-136, 2012.

KIM, W. K., KOH, S. U., YANG, B. Y., and KIM, K. Y. (2008). Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, pp. 3336-3342.

KITTEL, J., SMANIO, V., FREGONESE, M., GARNIER, L., and LEFEBVRE, X. (2010). Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, v. 52, n. 4, pp. 1386-1392.

KLOK, S. M., 2013. **Aplicação da técnica de ruído eletroquímico no estudo da corrosão do aço carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono**. Dissertação de mestrado, UFPR. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação, Curitiba, PR, Brasil, 2013.

KOBAYASHI, Y., UME, K., HYODO T. e TAIRA T., “The resistance of welded linepipes to sulphide stress cracking”. **Corrosion Science**, v. 27, pp.1117, 1987.

KRAUSSE, P. B., 2010. **Estudo de alternativa de transporte de CO2 em dutos**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PUC – Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

LAN, L., KONG, X., HU, Z., QIU, C., ZHAO, D., e DU, L.. “Hydrogen permeation behavior in relation to microstructural evolution of low carbon bainitic steel weldments”. **Corrosion Science**, v. 112, pp. 180-193, 2016.

LANGFORD, P.; BROOMFIELD, J., “Monitoring the corrosion of reinforcing steel”. **Construction Repair**, v. 1, n. 2, 1987.

LEMOS, M. F., 2009. **Avaliação da vida em fadiga de juntas soldadas do aço API 5L X65 em meios aquosos salinos saturados com diferentes pressões parciais de CO₂**. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia/PPGEM – UFRS, RS, Brasil.

LOPES, A. R. et al. Desenvolvimento de tubo API 5L X80. In: **2º SEMINÁRIO Brasileiro de Dutos.**, Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 1999.

LOUTHAN, Jr., M.R. CASKEY, G.R., DONOVAN, J.A., RAWL, D.E., “Hydrogen Embrittlement of Metals”. **Materials Science Engineer**. v. 10. pp. 357-368. 1972.

MA, H. Y., CHENG, X., LI, G., CHEN, S., QUAN, Z., ZHAO, S., e NIU, L., "The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions", **Corrosion science**, v. 42, n. 10, pP. 1669-1683, 2000.

MA, H.Y., CHENG, X.L., CHEN, S.H., WANG, C., ZHANG J.P., YANG, H.Q., "An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide". **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 451, n. 1, pp. 11-17, 1998.

MADDOX, S. J.; PARGETER, R. J.; WOOLIN, P., Corrosion fatigue of welded C-Mn steel risers for deepwater applications: a state of the art review. In: **ASME 2005 24th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. American Society of Mechanical Engineers**, pp. 245-251, 2005.

MAREK, M. I. Fundamentals of Corrosion–Introduction. **ASM Handbook**, 4^a, 1992.

MARQUES, W., "Aplicações Internacionais da Galvanização Contra Corrosão em Pontes e Viadutos". In: **3ª Edição Bridges Brazil: USP/ICZ/IZA**, São Paulo, 2012.

MARTINS, F.A. PONCIANO, J.A. BOTT, I.S. Saw Welded Joins of two API Steels subject to SCC Laboratory Test. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications, pp. 4440-4445, 2006.

MARTINS, J. I, F. P., "Corrosão: a outra perspectiva de abordagem".In: **Corrosão Proteção de Materiais**, v. 31, n. 3/4, p. 59, 2012.

MCHENRY, H. I., PURTSCHER, E. T. e SHIVES T. R., "Observations of hydrogen damage in a failed pressure vessel". **Corrosion Science**, v. 27, pp. 1041-1057, 1987.

MENG, G. Z.; ZHANG, C.; CHENG, Y. F., "Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution". **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, pp. 3116-3122, 2008.

MEYER, F. H., RIGGS, O. L., MCGLASSON, R. L., e SUDBURY, J. D., "Corrosion Products of Mild Steel In Hydrogen Sulfide Environments". **Corrosion**, v. 14, n. 2, pp. 69-75, 1958.

MIRANDA, P.E. V. e RODRIGUES A. J. Gases em metais e ligas. Fundamento e aplicações na Engenharia. **EDC, Rio de Janeiro**, 1994.

MISHRA, B., AL-HASSAN, S., OLSON, D. L. and SALAMA, M. M., 1997. "Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide". **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, pp. 852-859, 1997.

MMS.Appraisal and Development of Pipeline Defect Assessment Methodologies. Minerals Management Service Contract No.1435-01-CT-99-50001, Final Report, Washington, 172p. (<http://www.mms.gov/mms/home.htm>). Acesso em: 20/05/2015.

NACE Standard TM0177-96, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments, NACE International, 1996.

NORMA N-2458: Água – Determinação de Sulfeto e Mercaptans por Potenciometria, Norma Petrobras, 2003.

NOZARI, L. H. S., 2002.**Influência da temperatura e da presença de H₂S no comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT grau P110 em água do mar sintética.** Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia/PPGEM – UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil.

NUÑEZ, M. M. G., 2006. **Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e API 5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises superficiais e eletroquímicas.** Dissertação de mestrado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ORIANI, R. A. "The diffusion and trapping of hydrogen in steel". **Acta Metallurgica**, v. 18, n. 1, p. 147-157, 1970.

PARGETER, R.; HOLMES, B.; BAXTER, D., "Corrosion fatigue of steel catenary risers in sweet production". In: **ASME 2008 27th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering.** American Society of Mechanical Engineers, pp. 63-74, 2008.

PARK, G. T., KOH, S. U., JUNG, H. G., e KIM, K. Y., Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. **Corrosion science**, v. 50, n. 7, pp.1865-1871, 2008.

PARKINS,R. N. HENTHORNE, M.,"Some Aspects of Stress Corrosion Crack Propagation in Mild Steel".**Corrosion**,v. 6, n. 5, pp. 357-369, 1966.

POPOV, B. N. and WHITE, R. E., “Electrochemical and Corrosion Experimental Techniques,” **Notes USC**, 1995.

QIN, Z., DEMKO, B., NOEL, J., SHOESMITH, D., KING, F., WORTHINGHAM, R., e KEITH, K., “Localized dissolution of mill scale-covered pipeline steel surfaces”. **Corrosion**, v. 60, n. 10, pp. 906-914, 2004.

RIBEIRO, D. V., SOUZA, C. A. C. e ABRANTES, J. C. C., “Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado”. **RIEM-Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, 2015.

SÁ, J. S., 2015. **Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni**. Projeto de Final de Curso. DEMM/COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SABINO-NETTO, A. C., SALMORIA, G. V., AHRENS, C. H., e POUZADA, A. S., “Mechanical properties of epoxy composites filled with short steel fibres for hybrid injection moulds”. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, p. 222-226, 2008.

SHOESMITH, D. TAYLOR, W., P., BAILEY, M.G., OWEN, D.G., “The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 °C”. **Journal of Electrochemical Society**, v. 127, pp. 1007–1015, 1980.

SILVA, S. C., 2015. **Mecanismo de Trincamento de aços API 5LX em presença de CO₂ e H₂S**. Qualificação de Doutorado. DEMM/COPPE-UFRJ e School of Mechanical Engineering – University of Leeds, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SINGER, M., BROWN, B., CAMACHO, A., & NEŠIĆ, S. (2011). Combined effect of carbon dioxide, hydrogen sulfide, and acetic acid on bottom-of-the-line corrosion. **Corrosion**, v. 67, n. 1, pp. 015004-1-015004-16.

SIQUEIRA, P. T., BUENO, A. H. S, PONCIANO, J. A. C. G, 2005, “Effect of cathodic potential on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution”, in: ICC – International Corrosion Congress, China.

SMITH, S. N., BROWN, B. N., & SUN, W. N. (2011). Corrosion at higher H₂S concentrations and moderate temperatures. **CORROSION 2011**.

SOLEHUDIN, A., NURDIN, I., SURATNO, W., & AGMA, M., “EIS Study of Temperature and H₂S Concentration Effect on API 5LX65 Carbon Steel Corrosion in

Chloride Solution”. **Journal of Materials Science and Engineering. A**, v. 1, n. 4A, p. 496, 2011.

TANAKA, T. – “Controlled Rolling of Steel Plate and Strip”, **International Metals Review**, v. 4, pp. 185-212, 1981

TELLES, P. C. S.. **Tubulações Industriais, Materiais, Projeto, Montagem**. Rio de Janeiro, RJ: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2000.

TSAY, L. W., CHEN, Y. C. e CHAN, S. L. I., “Sulfide stress corrosion cracking and fatigue crack growth of welded TMCP API 5L X65 pipe-line steel”. **International Journal of Fatigue**, v. 23, pp. 103-113, 2001.

TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., “Analysis of hydrogen atom transport in a twophase alloy”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 177, n. 1, pp. 161-171, 1994.

UHLIG, H.H., 2000. **Uhlig’s Corrosion Handbook**. Ottawa, Ontario, Canada. Edited by R. Winston Revie. Editora John Wiley Sons, Inc - 2000.

VEDAGE, H., RAMANARAYANAN, T. A., MUMFORD, J. D., e SMITH, S. N., “Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media”. **Corrosion**, v. 49, n. 2, pp. 114-121, 1993.

VELOZ, M. A., GONZÁLEZ, I., “Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S. **Electrochimica Acta**, v. 48, pp. 135–144, 2002.

ZAPFFE, C. A.; HASLEM, M. E., “Acid Composition, Concentration Temperature and Pickling Time as Factors in the Hydrogen Embrittlement of Mild Steel and Stainless Steel Wire”. **Trans. ASM**, v. 39, pp. 213-236, 1947.

ZHAO, M. C., TANG, B., SHAN, Y. Y. e YANG, K., “Role of microstructure on sulfide stress cracking of oil and gas pipeline steels”**Metallurgical and Materials Transactions: A**, v. 34, n. 5, pp. 1089-1096, 2003.

ZHENG, S., ZHOU, C., CHEN, X., ZHANG, L., ZHENG, J., e ZHAO, Y., “Dependence of the abnormal protective property on the corrosion product film formed on H₂S-adjacent API-X52 pipeline steel”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, pp. 13919-13925, 2014.

ZHIYONG L., GUOLI Z., XIAOGANG L., e CUIWEI D., “Effect of deteriorated microstructures on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in acidic soil environment”. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.15, n.6, pp.707 – 713, 2008.

ZHOU, C., CHEN, X., WANG, Z., ZHENG, S., LI, X., e ZHANG, L.. “Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions”. **Corrosion Science**, v. 89, pp. 30-37, 2014.