

ANÁLISE DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS EM AÇOS API-5L, EM
MEIO CONTENDO H₂S SOB CARREGAMENTO TRATIVO
CONSTANTE

Leandro Silva Mazzei

Projeto de fim de curso submetido ao corpo docente da coordenação do curso de graduação em engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção da graduação em Engenharia Metalúrgica.

Aprovado por:

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Eng. Rafael Oliveira Mota, M. Sc.

Rio de janeiro, RJ – Brasil.
Agosto 2009.

Mazzei, Leandro Silva

Análise de propagação de trincas em aços API-5L, em meio contendo H₂S sob carregamento trativo constante

[Rio de Janeiro] 2009

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009)

Projeto de Fim de Curso

– Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. H₂S

2. Fragilização por hidrogênio

3. Propagação de trincas

I. COPPE/ UFRJ

Aos meus pais, Jorge Luiz Mazzei e Leila Carvalho Mazzei, que
com amor e dedicação sempre me apoiaram e
incentivaram.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos:

A Deus, por tudo que consegui na minha vida;

Ao meu orientador João Marcos Rebello e ao professor Oscar Mattos pela oportunidade de fazer parte da sua equipe do LNDC;

Ao departamento de Engenharia Metalúrgica da UFRJ;

Aos meus grandes amigos e companheiros do LNDC: Rafael Mota, Kioshy, Rafael Gama, Flávio Vasques. Muito obrigado pela amizade verdadeira e pela ajuda na parte técnica;

Obrigado Merlin e Rogaciano pela amizade e ensinamento na parte prática do meu projeto;

Obrigado Jeferson, Walter, Ingryd, Susaninha, Susana, Michele, Isabel, Richarda, Ediléia, Frederico, Diego, Felipe e Marcelo e todos amigos do LNDC;

Aos meus avós;

Ao meu irmão Leonardo Silva Mazzei;

Aos meus familiares;

À minha companheira Bruna pelo amor, carinho e incentivo de sempre;

Aos meus grandes amigos: Roberto Bueno, Daniel Barcellos, Pedro Müri, Ricardo Cordeiro, Alessandro Oliveira, Thiago Fassarella e todos os amigos de turma;

Obrigado por tudo.

Sumário

I.	Introdução.....	1
II.	Revisão Bibliográfica.....	2
1.	Aços API Para Tubulações.....	2
2.	Hidrogênio.....	4
2.1-	Fontes de hidrogênio.....	6
2.2-	Reações de geração de hidrogênio.....	7
2.3-	Interação do hidrogênio com as heterogeneidades da rede cristalina.....	8
2.4-	Fatores que afetam a severidade e o tipo de dano causado pelo hidrogênio.....	11
2.5-	Classificação dos danos causados pelo hidrogênio;.....	12
3.	Teorias de fragilização por hidrogênio.....	12
3.1-	Interação do hidrogênio com as armadilhas.....	12
3.2-	Teoria da adsorção ou da energia superficial.....	12
3.3-	Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina.....	12
3.4-	Teoria da pressão.....	13
3.5-	Teoria da decoesão.....	13
3.6-	Teorias considerando alterações nas ligações entre átomos.....	14
3.7-	Teorias baseadas em interações hidrogênio – discordâncias.....	14
4.	Tipos de danos relacionados ao hidrogênio.....	15
4.1-	Empolamento (<i>Hydrogen Blistering</i> – HB).....	16
4.2-	Trincas induzidas por hidrogênio (<i>Hydrogen Induced Cracking</i> - HIC).....	16
4.3-	Trincas induzidas por sulfetos (<i>Sulfide Stress Cracking</i> – SSC).....	17
4.4-	Trincas induzida por hidrogênio orientadas por tensão (<i>Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking</i> – SOHIC).....	17
5.	Permeação de Hidrogênio.....	18
5.1-	Fatores metalúrgicos.....	18
5.1.1-	Microestrutura.....	19
5.1.2-	Soldagem.....	19
5.1.3-	Proteção Catódica.....	19
5.1.4-	Propriedades Mecânicas.....	20
5.1.5-	Presença de Inclusões Não Metálicas.....	20
5.2-	Fatores ambientais.....	21
5.2.1-	Presença de H ₂ S / CO ₂	21
III.	Materiais e métodos.....	22
1-	Descrição e análise do ensaio NACE TM 0177 – método A.....	23
2-	Análise microscópio ótico.....	29
3-	Análise no MEV.....	34
4-	Contagem de inclusão.....	61
IV.	Conclusão.....	62
V.	Bibliografia.....	62

Índice de Figuras

Figura 1: Tensão limite de escoamento mínimo para classes de aço API (Disponível em http://www.usiminas.com.br/produtos (último acesso em 10/04/2009).....	3
Figura 3: (a) discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. (b) Ao passar por um aprisionador irreversível, IH, uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. (c) Outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, RH. (d) Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado.....	11
Figura 4: Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio (A) Corrosão Inter-granular; (B) Teoria da Pressão; (C) Reação Catódica (D) Teoria da Decoação.....	15
Figura 5: Tipos de danos causados por hidrogênio. SOHIC – Trincas Induzidas por Hidrogênio e Orientadas sob , HIC – Trincas Induzidas por; SSC – Trincas Induzidas por Sulfetos; ZTA – Zonas Termicamente Afetada [SILVA, 2002]	15
Figura 6: Trinca induzida por hidrogênio.....	16
Figura 7: Trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão.	18
Figura 8: Exemplo de decoação da interface matriz-inclusão de MnS.	21
Figura 9: Desenho esquemático do cp utilizado no ensaio NACE TM0177– método A.....	23
Figura 10: cp’s A antes dos ensaios NACE TM 0177 – método A.....	25
Figura 11: cp’s B antes dos ensaios NACE TM 0177 – método A.....	25
Figura 12: cp’s C antes dos ensaios NACE TM 0177 – método A.....	26
Figura 13: sistema de teste utilizado para realizar ensaios NACE TM 0177 – método A....	27
Figura 14: cp’s A após ruptura de ensaio NACE TM 0177 – método A.	28
Figura 15: cp’s B após ruptura (B3) ou após 30 dias (B1 e B2) de ensaio NACE TM 0177 – método A.	28
Figura 16: cp’s C após 30 dias de ensaio N.....	29
Figura 17: Microscópio ótico cp A, corte longitudinal aumento 50x.....	30
Figura 18: Microscópio ótico cp A, corte longitudinal aumento 50x.....	30
Figura 19: Microscópio ótico cp A, corte longitudinal aumento 50x.....	31
Figura 20: Microscópio ótico cp A, corte longitudinal aumento 50x.....	31
Figura 21: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x.....	31
Figura 22: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x.....	32
Figura 23: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x.....	32
Figura 24: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x.....	32
Figura 25: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x.....	33
Figura 26: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x.....	33
Figura 27: Microscópio ótico cp C, corte longitudinal aumento 50x.....	33
Figura 28: Microscópio ótico cp C, corte longitudinal aumento 50x.....	34
Figura 29: trinca 1 –MEV- aumento 100x	34

Figura 29.1: trinca 1 – região superior- MEV- aumento 500x	35
Figura 29.1: trinca 1 – região superior - EDS- aumento 500x	35
Figura 29.2: trinca 1 – região superior - EDS- pontos 1 e 2.....	35
Figura 29.3: trinca 1 – região superior - EDS- ponto 3	35
Figura 29.4: trinca 1 – região inferior- MEV- aumento 500x	36
Figura 29.5: trinca 1 – região inferior - EDS- aumento 500x.....	36
Figura 29.6: trinca 1 – região inferior - EDS- pontos 1 e 2.....	36
Figura 30: trinca 4,3 e 2 - MEV- aumento 200x	37
Figura 31: trinca 2- MEV- aumento 500x	37
Figura 31.1: trinca 2 - EDS- aumento 500x	37
Figura 31.2: trinca 2 - EDS- pontos 1 e 2.....	38
Figura 31.3: trinca 2 - EDS- ponto 3	38
Figura 32: trinca 3- MEV- aumento 500x	38
Figura 32.1: trinca 3 - EDS- aumento 500x	39
Figura 32.2: trinca 3 - EDS - pontos 1 e 2.....	39
Figura 33: trinca 4- MEV- aumento 5000x	39
Figura 33.1: trinca 4 - EDS- aumento 5000x	40
Figura 33.2: trinca 4 - EDS - pontos 1 e 2.....	40
Figura 34: trinca 6- MEV- aumento 1000x	40
Figura 34.1: trinca 6 - EDS- aumento 1000x	41
Figura 34.2: trinca 6 - EDS - pontos 1 e 2.....	41
Figura 35: trinca 7- MEV- aumento 150x	41
Figura 35.1: trinca 7 - EDS- aumento 500x	42
Figura 35.2: trinca 7 - EDS - pontos 1 e 2.....	42
Figura 35.3: trinca 7 - EDS - pontos 3.....	42
Figura 36: trinca 8 e 9- MEV- aumento 60x	43
Figura 37: trinca 8- região superior- MEV- aumento 250x.....	43
Figura 37.1: trinca 8 -região superior- EDS- aumento 500x	43
Figura 37.2: trinca 8 -região superior- EDS - pontos 1 e 2	44
Figura 37.3: trinca 8- região inferior- MEV- aumento 500x.....	44
Figura 37.4: trinca 8 -região inferior- EDS- aumento 500x	44
Figura 37.5: trinca 8 -região inferior- EDS - pontos 1 e 2.....	44
Figura 38: trinca 8 e 9- MEV- aumento 200x	45
Figura 39: trinca 9 -EDS- aumento 500x.....	45
Figura 39.1: trinca 9 - EDS - pontos 1 e 2.....	45
Figura 40: trinca 1- MEV- aumento 370x	46
Figura 40.1: trinca 1 -região 1- EDS- aumento 1000x	46
Figura 40.2: trinca 9 -região 1 -EDS - pontos 1 e 2	46
Figura 40.3: trinca 9 –região 2- EDS- aumento 1000x.....	47
Figura 40.4: trinca 1 -região 2 -EDS - pontos 1 e 2	47
Figura 41: trinca 2- MEV- aumento 700x	47

Figura 41.1: trinca 2-região 1- MEV- aumento 2.000x	48
Figura 41.2: trinca 2 -região 1- EDS- aumento 2.000x	48
Figura 41.3: trinca 2 -região 1 -EDS - pontos 1 e 2	48
Figura 41.4: trinca 2-região 2- MEV- aumento 2.000x	49
Figura 41.5: trinca 2 -região 2- EDS- aumento 2.000x	49
Figura 41.6: trinca 2 -região 2 -EDS - pontos 1 e 2	49
Figura 42: trinca 3- MEV- aumento 330x	50
Figura 42.1: trinca 3- MEV- aumento 2.000x	50
Figura 42.2: trinca 3- EDS- aumento 2.000x.....	50
Figura 42.3: trinca 3 -EDS - pontos 1 e 2.....	51
Figura 43: trinca 4- MEV- aumento 300x	51
Figura 43.1: trinca 4- MEV- aumento 2.000x	51
Figura 43.2: trinca 4- EDS- aumento 2.000x.....	52
Figura 43.3: trinca 4- EDS- ponto 1	52
Figura 44: trinca 5- MEV- aumento 500x	52
Figura 44.1: trinca 5-região 1- EDS- aumento 2.000x	53
Figura 44.2: trinca 5-região 1- EDS- ponto1	53
Figura 44.3: trinca 5-região 2- EDS- aumento 2.000x	53
Figura 44.4: trinca 5-região 2- EDS- ponto1	54
Figura 45: trinca 6- MEV- aumento 900x	54
Figura 45.1: trinca 6- MEV- aumento 1.400x	54
Figura 45.2: trinca 6-região 1- EDS- aumento 2.000x	55
Figura 45.3: trinca 6-região 1- EDS- ponto1	55
Figura 45.4: trinca 6-região 2- EDS- aumento 1.400x	55
Figura 45.5: trinca 6-região 2- EDS- ponto1	55
Figura 46: trinca 7- MEV- aumento 5.000x	56
Figura 46.1: trinca 7- EDS- aumento 5.000x.....	56
Figura 46.2: trinca 7- EDS- ponto 1	56
Figura 47: trinca 8- MEV- aumento 6.500x	57
Figura 47.1: trinca 8- EDS- aumento 6.500x.....	57
Figura 47.2: trinca 8- EDS- pontos 1 e 2.....	57
Figura 48: trinca 9- MEV- aumento 2.000x	58
Figura 48.1: trinca 9- EDS- aumento 6.500x.....	58
Figura 48.2: trinca 9- EDS- ponto 1	58
Figura 49: inclusão 1- MEV- aumento 2.000x	59
Figura 49.1: inclusão 1- EDS- aumento 2.000x	59
Figura 49.2: inclusão 1- EDS- pontos 1 e 2.....	59
Figura 50: inclusão 2- MEV- aumento 2.000x	60
Figura 50.1: inclusão 2- EDS- aumento 2.000x	60
Figura 50.2: inclusão 2- EDS- ponto 1	60
Figura 51: inclusões- MEV- aumento 300x	61

Introdução

A estrutura brasileira de abastecimento de petróleo, gás e derivados, interligando as fontes de produção, refinarias e centros de consumo, baseia-se principalmente na malha dutoviária do país. A extensão total desta malha ao final de 1997, incluindo oleodutos, polidutos e gasodutos, era de cerca de 12.000 km, recentemente aumentada sensivelmente com a inauguração do gasoduto Brasil/Bolívia. Toda esta malha é até o momento operada pela Petrobrás, sendo que uma parcela altamente significativa (77 %) de sua extensão é constituída por dutos com mais de 10 anos de operação.

Estudos realizados pela Petrobrás têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionadas ao tipo de produto transportado, condições de operação e localização, implicando em manutenção periódica dos mesmos e causando sérios prejuízos, tanto do ponto de vista do processo em si, como pela necessidade de interrupção de atividade. Embora os procedimentos para inibir processos corrosivos sejam amplamente utilizados, observa-se em alguns casos, que os processos convencionais não são suficientes para prolongar a vida útil do tubo.

Os oleodutos são o meio de transporte preferencial tanto para atender o abastecimento das refinarias como para suprir a necessidade dos grandes centros consumidores de derivados.

A necessidade de desenvolver novas tecnologias para exploração e retirada de petróleo em águas profundas e ultras profundas nos levam cada vez mais a novos desafios. No cenário mundial altamente competitivo, as empresas químicas e petroquímicas estão cada vez mais investindo em formas de aumento de produtividade operando em condições cada vez mais severas. Neste sentido, há intensa busca por novos materiais que sejam capazes de suportar as adversidades encontradas, ou mesmo avaliar os materiais já existentes associados a medidas mitigadoras que aumentam sua durabilidade.

Os dutos normalmente apresentam descontinuidades e/ou outros defeitos introduzidos durante o processo de fabricação ou durante sua utilização, associado com um ambiente severo podem reduzir drasticamente sua vida útil, levando-os à fratura. Esse tipo

de falha pode significar elevados prejuízos financeiros e ambientais, causando sérios danos à população local, perdendo a confiabilidade do mercado.

O petróleo e o gás natural são contaminados com H_2S , que é muito agressivo aos aços usados no transporte e no processamento desses produtos. Programas de inspeção indicam que 25% dos equipamentos que falham na indústria de refino do petróleo estão associados a danos causados pelo hidrogênio [CARNEIRO, 2002]. A reação entre H_2S úmido e o aço gera hidrogênio atômico, sendo uma parte desse hidrogênio absorvida pelo aço. Na ausência de carga a difusão do hidrogênio pode causar bolha (*blistering*) ou induzir trincas (HIC) iniciadas em fases duras ou em inclusões não metálicas [CARNEIRO, 2002].

Na presença de carga aplicada ou tensão residual, o processo de falha pode ocorrer por corrosão sob tensão assistida pelo sulfeto (*sulfide stress corrosion cracking* - SSCC) ou por trincas induzidas pelo hidrogênio e orientadas por tensão (*stress oriented hydrogen induced cracking* - SOHIC). Essa última ocorre principalmente em aços de menor resistência, tais como os aços API para *linepipe* de baixo grau [CARNEIRO, 2002].

Algumas medidas têm sido tomadas durante o processo de produção dos aços para redução desses efeitos, como o tratamento com cálcio que aumenta a dureza da inclusão não metálica de sulfeto de manganês durante o processo de laminação produzindo uma inclusão arredondada ao invés de alongada, minimizando o efeito do hidrogênio. As medidas pós-produção, tais como o uso de inibidores de corrosão, desumidificantes e aplicação de revestimentos tem se mostrado bem mais caras [TAKAHASHI, 1995].

I. Revisão Bibliográfica

1. Aços API Para Tubulações

A ascensão do setor petrolífero acarretou no aumento significativo da demanda mundial por dutos para transporte de petróleo e seus derivados. Isso originou uma busca cada vez maior por aços com propriedades mecânicas elevadas para aplicação em dutos sujeitos a elevados valores de pressão.

Os aços microligados são aços constituídos por baixos teores de carbono e elementos de liga tais como titânio (Ti), nióbio (Nb) e vanádio (V), resultando nos chamados aços de alta resistência e baixa liga, conhecidos como ARBL. O elevado grau de desenvolvimento dos aços microligados para a indústria petrolífera, na maioria dos casos da

classe API de graus mais elevados, possibilitou a obtenção de aços com características de boa soldabilidade, resistência mecânica e tenacidade elevada tornando-os aptos para a fabricação de dutos [HIPPERT Jr. , 2003].

A API (*American Petroleum Institute*) classifica os aços empregados na fabricação de dutos em função de sua composição química e resistência mecânica, seguindo a norma API-5L. De acordo com a norma, os algarismos identificam o aço em função do limite de escoamento mínimo aceitável, em ksi (lb/in²), [HIPPERT Jr., 2003], assim como pode ser observado pela figura 1.

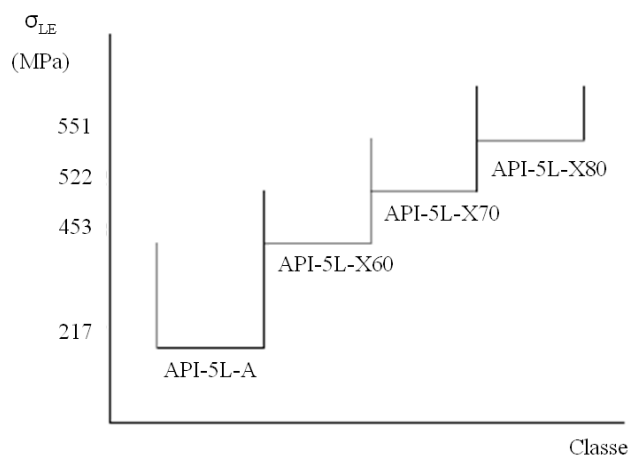


Figura 1: Tensão limite de escoamento mínimo para classes de aço API (Disponível em <http://www.usiminas.com.br/produtos> (último acesso em 10/04/2009)).

Na tabela 1, são apresentadas as composições químicas de alguns aços API.

Tabela 1: Composições químicas de alguns aços fabricados pela USIMINAS (Disponível em <http://www.usiminas.com.br/produtos> (último acesso em 10/04/2009)).

Grau API 5L	Espessura (mm)	Composição Química (%)											
		C	Mn	Si	P	S	Nb	Ti	Mo	V	Ni	Cu	Cr
A	6,00~38,10	0,20	0,90	0,35	0,025	0,025	0,065	0,030	0,25	0,070	0,35	0,40	0,25
B			1,15										
X42		0,16	1,25										
X46			1,35										
X52			1,25										
X56			1,35										
X60			1,35										
X65			1,25										
X70	6,00~25,40	0,15	1,35			0,075		0,25	0,070	0,35	0,40	0,25	

A composição química do aço determina as características para sua aplicação. Temos a seguir uma listagem dos principais elementos de liga e a influência deles no aço [CHIAVERINI, 2002]:

Carbono (C): O aumento do teor de carbono é a maneira mais econômica de obtenção de resistência mecânica, principalmente quanto ao limite de escoamento; no entanto, é prejudicial à tenacidade do material. Teores elevados comprometem a soldabilidade do aço. Assim, limita-se o teor de carbono em 0,015% em peso;

- **Manganês (Mn):** o aumento do teor de manganês aumenta seguramente a resistência mecânica e resistência à fadiga. Em contrapartida prejudica a soldabilidade, contudo é menos prejudicial que o carbono;
- **Silício (Si):** Favorece a resistência mecânica (limite de escoamento) e a resistência à corrosão, mas como os anteriores reduzem a soldabilidade;
- **Enxofre (S):** Muito prejudicial aos aços. Diminui a ductilidade, tenacidade à fratura e soldabilidade. Contudo, melhora a usinabilidade.
- **Fósforo (P):** Aumenta o limite de resistência, favorece a resistência à corrosão. Diminui a ductilidade e a tenacidade à fratura. Torna o aço frágil se acima de certos teores;
- **Cobre (Cu):** Aumenta a resistência à fadiga e à corrosão, mas reduz a soldabilidade;
- **Níquel (Ni):** Aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão;
- **Nióbio (Nb):** É um dos principais elementos de liga dos aços microligados, sendo quase obrigatório nos aços ARBL (aços de alta resistência e baixa liga). Pequenos teores desse elemento aumentam concomitantemente o limite de resistência e o limite de escoamento. Permite diminuir os teores de carbono e manganês;
- **Titânio (Ti):** Aumenta o limite de resistência e melhora o desempenho mecânico em temperaturas elevadas.

2. Hidrogênio

A partir da década de 80, com avanço da tecnologia ocorreu uma melhoria na prospecção e refino de petróleo pesados e mais agressivos, provocando um aumento num

dos mecanismos de corrosão mais severos: os por hidrogênio em meios úmidos contendo H₂S. O processo de fragilização por hidrogênio é um dos mais severos tipos de fratura [GOUVEIA, 2007].

As fraturas associadas com o hidrogênio constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de óleo e gás. A análise de fraturas realizadas nos anos de 1980 em uma ampla diversidade de indústrias mostrou o grau de problemas causados por corrosão e outros tipos de degradação dos materiais, como indicado na Tabela 1. Este demonstrativo também é aplicado à indústria de petróleo [KERMANI, 1995].

Tabela 2 – Análise de um Número Seleto de Falhas na Indústria de Petróleo [KERMANI, 1995].

Tipo de falha Ocorrências (%)	
Corrosão (todos os tipos)	33
Fadiga	18
Falhas mecânicas/sobrecargas	14
Fraturas frágeis	9
Defeitos de fabricação	9
Defeitos de soldagem	7
Outros	10

Quando o hidrogênio está presente em um material, este pode falhar quando submetido a uma tensão muito menor do que a verificada com materiais que não possuem hidrogênio em solução sólida. A fragilização por hidrogênio leva à limitação de vários metais e ligas em ambientes aquosos e à degradação das propriedades mecânicas, como resultado da penetração do hidrogênio no material. Isto possui maior relevância em ligas de alta resistência, pois a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio é maior [ELIAZ, 2002].

O hidrogênio não precisa estar presente em concentrações acima do limite de solubilidade da estrutura cristalina, para que a fragilização ocorra [ELIAZ, 2002]. Pequenas quantidades de átomos de hidrogênio presente em um material, pouca parte por milhão,

podem causar uma perda importante nas propriedades mecânicas dos materiais [PRONSATO, 2001].

O átomo de hidrogênio, após ser adsorvido, é absorvido e se difunde rapidamente na rede cristalina (em temperaturas próximas à ambiente), em função de ser um elemento químico de diâmetro muito pequeno e de grande mobilidade através de difusão no estado sólido [VIANNA, 2005].

2.1- Fontes de hidrogênio

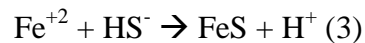
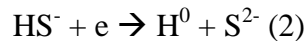
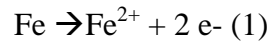
Um equipamento pode ser contaminado com hidrogênio em diversas etapas de sua utilização. Desde processos metalúrgicos, como em processos de soldagem ou ainda outros processos a altas temperaturas, por causa da solubilidade do hidrogênio no metal fundido ser muito alta [WOODTLI, 1999].

As principais fontes são os processos eletroquímicos, como decapagem ácida, eletrodeposição e um super dimensionamento da proteção catódica, nesses o hidrogênio é gerado pela semi-reação catódica [ROBINSON, 1990]. O hidrogênio que se difunde pelo metal pode ser gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (H^+), por processos químicos que conduzam à formação de prótons, pela formação de hidrogênio atômico (H_0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), absorvido pela estrutura metálica [GOUVEIA, 2007].

Estas condições são freqüentemente encontradas nos processos líquidos e gasosos que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica [CORREA, 1999]. Como resultado, o hidrogênio atômico eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na parede do aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular (H_2), gerando tensões que provocam trincas e corrosão [SILVA, 2000].

2.2- Reações de geração de hidrogênio

Nas indústrias de petróleo, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto e água estão presentes. A corrosão do aço em meios alcalinos em refinarias é representada pela seguinte seqüência:

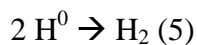


Onde: H^0 = hidrogênio atômico formado na superfície do aço;

H_m^0 = hidrogênio absorvido pelo aço.

Na seqüência de reações, o ferro é removido da superfície do aço e o sulfeto férrico é formado. Eletroquimicamente, o HS^- é reduzido para hidrogênio atômico e sulfeto de ferro não estequiométrico (Fe_xS_y) é formado na superfície do metal. A evolução de hidrogênio gasoso, a partir de recombinação superficial de hidrogênio atômico, é retardada pela presença do íon sulfeto. Isso resulta no aumento da concentração superficial de hidrogênio atômico e possibilita a absorção do hidrogênio pelo aço [SILVA, 2002].

O hidrogênio atômico, H^0 , que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular (H_2) conforme [CORRTEC, 1991]:



Nestas condições, o hidrogênio atômico que penetra o aço pode ficar retido em inclusões ou descontinuidades, onde pode reagir formando hidrogênio molecular, de acordo com a Equação 4, gerando tensões que podem provocar trincas.

Outras substâncias também podem causar a difusão de hidrogênio, mas o H_2S é o mais comum nas indústrias que tratam hidrocarbonetos [GOUVEIA, 2007].

2.3- Interação do hidrogênio com as heterogeneidades da rede cristalina

A interação do hidrogênio com as heterogeneidades da rede cristalina de um metal influencia fortemente na susceptibilidade à fragilização [POUND, 1991]. As heterogeneidades estruturais são sítios aprisionadores em potencial para o hidrogênio difusivo. Esses sítios são chamados de *traps* ou armadilhas, em português. A natureza da interação do hidrogênio com estes sítios afeta a resistência do metal à fragilização por hidrogênio. Interações entre hidrogênio e heterogeneidades podem iniciar uma série de eventos que levam à fratura e por isso há a necessidade do conhecimento destas interações. O acúmulo de hidrogênio em partículas de segunda fase e precipitados é, geralmente, considerado por promover a iniciação de micro-trincas via fratura das partículas ou via enfraquecimento das interfaces partícula-matriz. O hidrogênio é solubilizado no metal sólido em sítios intersticiais através dos quais se difunde. Além disso, os átomos de hidrogênio também podem encontrar-se em solução sólida e aprisionados em armadilhas da microestrutura [LUKITO, 2002].

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pela presença de aprisionadores de hidrogênio, tais como: contornos de grão, discordâncias, carbonetos e partículas não metálicas. Estes sítios podem agir como aprisionadores de hidrogênio, devido à probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão [VIANNA, 2005].

A conseqüência do aprisionamento do hidrogênio é a diminuição da taxa de transporte deste átomo através do metal. Desde que esses locais de aprisionamento agem essencialmente como fontes ou sumidouros de átomos de hidrogênio, a 2ª Lei de Fick não é mais válida. Efeito semelhante de alteração da taxa de transporte de hidrogênio no material ocorre quando aprisionadores de hidrogênio estão acumulados em uma camada na superfície do material [VIANNA, 2005].

Os aprisionadores com alta energia de ligação e alta saturabilidade específica (máximo número de átomos de hidrogênio que podem ser aprisionados por defeito) são aqueles que têm a maior ocupação, em razão da alta taxa de captura e baixa taxa de liberação de átomos de hidrogênio, e são tidos como os que devem contribuir mais para a fragilização por hidrogênio. Em contraste, metais contendo uma alta densidade de

aprisionadores bem distribuídos (alta energia de ligação) e que têm uma baixa saturabilidade específica devem exibir pequena susceptibilidade à fratura. Então, identificar os tipos dominantes de aprisionadores é crucial para a determinação da susceptibilidade à fragilização [LUKITO, 2002].

Um aprisionador de hidrogênio é bem caracterizado se são conhecidos: a energia de ativação para o escape do hidrogênio (E_{at}), a energia de ligação do hidrogênio (E_l), a densidade do aprisionador e a fração de ocupação do aprisionador. Também, o conhecimento dos fatores que determinam a solubilidade e as propriedades de transporte do hidrogênio é importante para o entendimento do mecanismo de fragilização [VIANNA, 2005].

A figura mostra uma representação esquemática dos níveis de energia em torno de um aprisionador [LEE, 1986].

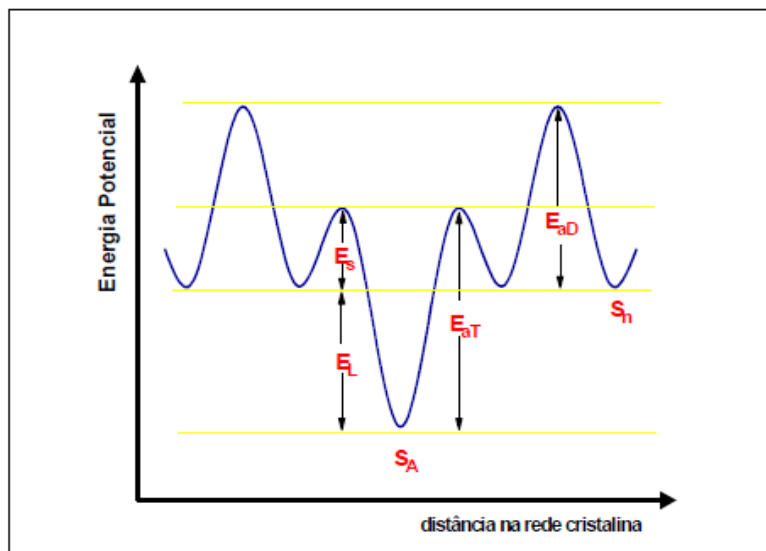


Figura 2: Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador, sendo: S_n , sítio normal na rede cristalina; S_A , sítio aprisionador; E_d , energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina; E_s , energia do ponto de sela; E_l , energia de ligação do átomo difusível com o sítio aprisionador e E_{at} , energia de ativação do sítio aprisionador.

A energia de ligação dos aprisionadores de hidrogênio, a uma dada temperatura, determina as suas características reversíveis ou irreversíveis: reversível, quando a ativação

térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando o átomo de hidrogênio para difundir-se (servem de fontes de hidrogênio), ou irreversível no caso contrário, situação em que o átomo de hidrogênio é mantido aprisionado (são sumidouros por definição), deixando de contribuir para o processo difusivo [TURNBULL, 1997]. Exemplos de energias de ligação de aprisionadores de hidrogênio em ferro. São exemplos de aprisionadores reversíveis em ferro, à temperatura ambiente: solutos intersticiais (C, N), átomos de titânio, contornos de baixo ângulo, discordâncias, campos de tensão elásticos, maclas. Exemplos de aprisionadores irreversíveis são: contornos de alto ângulo, lacunas, poros, micro trincas, interfaces de AlN, TiC, MnS, Al₂O₃, TiN e a interface entre placas de martensita [HIRTH, 1980]. Em adição à composição química, uma grande variedade de parâmetros metalúrgicos pode influenciar a susceptibilidade; eles incluem: tipo, tamanho e distribuição de partículas de segundas fases, o tamanho de grão do aço e o grau de trabalho a frio [GOJIC, 2003].

O aprisionamento do hidrogênio tem sido examinado por meio de diversas técnicas experimentais incluindo medidas de permeação, autoradiografia, e métodos de análises térmicas [VIANNA, 2005].

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca. A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a atmosferas ricas neste átomo. Se esta quantidade exceder a concentração crítica, então uma microtrinca será nucleada [PRESSOUYRE, 1979].

A figura 3 mostra um exemplo de transporte de hidrogênio, através de discordâncias, no interior de um material com uma trinca pré-existente no seu volume [PRESSOUYRE, 1979].

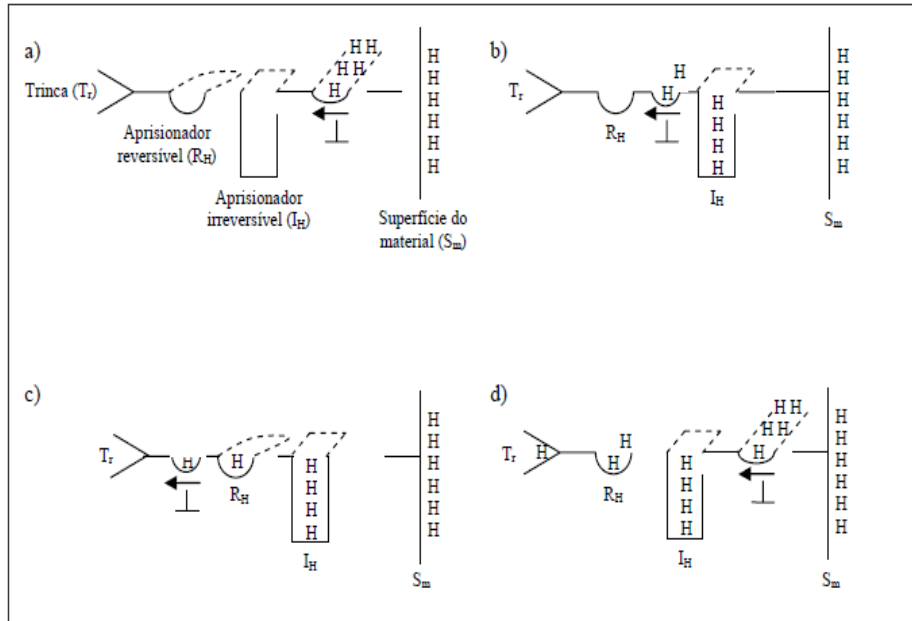


Figura 3: (a) discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha. (b) Ao passar por um aprisionador irreversível, I_H , uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida. (c) Outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, R_H . (d) Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado.

2.4- Fatores que afetam a severidade e o tipo de dano causado pelo hidrogênio

- _ Fonte de hidrogênio - externa (gasoso)/interna (dissolvido);
- _ Tempo de exposição;
- _ Temperatura e pressão;
- _ Presença de soluções ou solventes que podem sofrer alguma reação com metais (por exemplo, soluções ácidas);
- _ Tipos de ligas e seu método de produção;
- _ Descontinuidades no metal;
- _ Tratamento das superfícies expostas (camadas protetoras, por exemplo, camadas de óxido como barreira para a permeação de hidrogênio sobre os metais);
- _ Acabamento superficial do metal (por exemplo, níquel galvanizado);
- _ Método de tratamento térmico;
- _ Nível de tensão residual aplicada [KOT, 2001].

2.5- Classificação dos danos causados pelo hidrogênio

- _ Fragilização por hidrogênio;
- _ Fragilização por formação de hidretos;
- _ Endurecimento por formação de solução sólida;
- _ Criação de defeitos internos [KOT, 2001]

3. Teorias de fragilização por hidrogênio

Muitos autores têm realizado revisões sobre os mecanismos de fragilização por hidrogênio e têm mostrado que não existe apenas um mecanismo que explica o fenômeno de degradação [HIRTH, 1984]. Dentre as principais teorias encontradas a respeito da fragilização por hidrogênio podemos citar:

3.1- Interação do hidrogênio com as armadilhas

Teoria sugere que a nucleação da trinca ocorre quando a concentração de hidrogênio aprisionado em armadilhas irreversíveis pode exceder um valor crítico. A concentração crítica é uma característica de cada aço e é determinada pelo fluxo de entrada de hidrogênio e pela taxa de aprisionamento constante [LUKITO e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2002].

3.2- Teoria da adsorção ou da energia superficial

Os átomos de hidrogênio em solução sólida no material se difundem para a ponta da trinca, causando a diminuição da energia de superfície das faces desta trinca. Esta diminuição da energia de superfície seria responsável pela diminuição da resistência do material à clivagem ou à fratura intercrystalina [PETCH e STABLES, 1994].

3.3- Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina

Para os casos em que a interação total dos átomos de hidrogênio dissolvidos na rede cristalina é repulsiva, eles irão viajar pela rede até que sejam localizados em poços de potenciais profundos, em contornos de grão, regiões trativas em discordâncias, em micro

trincas e na superfície de cavidades e na forma de moléculas. A captura dos átomos de hidrogênio carregados na superfície da trinca dá origem a forças repulsivas entre os lados opostos da trinca. Estas forças levam ao crescimento de micro-trincas e outros defeitos, originando a diminuição da resistência e da plasticidade [SMIRNOV, 2002].

3.4- Teoria da pressão

O hidrogênio atômico pode encontrar uma descontinuidade no filme protetor e se difundir até que o mesmo encontre um espaço vazio ou uma descontinuidade, aonde irá se combinar com outro hidrogênio atômico, formando hidrogênio gasoso ou molecular (H_2), o qual devido ao maior raio atômico, ele não irá se difundir através do metal ficando retido neste vazio, causando, assim, aumento de sua concentração criando uma pressão interna podendo causar a propagação de trincas [HIRTH, 1984].

A fragilização provocada por hidrogênio seria resultado da segregação de átomos de hidrogênio formando atmosferas de *Cottrell* ao redor de discordâncias durante a deformação plástica. Logo as discordâncias teriam papel fundamental no transporte de hidrogênio para regiões propícias ao acúmulo de hidrogênio, onde teria a combinação dos mesmos, gerando hidrogênio gasoso, que acarretariam em tensões internas, promovendo a iniciação de trincas [BASTIEN e AZOU, 1994]. A ausência de fragilização por hidrogênio em baixas temperaturas e altas taxas de deformações deve-se ao fato da impossibilidade de transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias, visto que este é um processo dependente da difusão [VIANNA, 2005].

3.5- Teoria da decoesão

Essa teoria foi baseada nos aspectos mais submicroscópicos do hidrogênio com a rede cristalina. O fragilizante não seria mais o gás e passaria a ser o átomo de hidrogênio. Onde a camada 3 d incompleta do ferro seria ocupada por elétrons fornecidos pelos átomos de hidrogênio presentes no material. O aumento da concentração eletrônica nestas bandas resultaria no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro, e conseqüentemente, na diminuição das forças interatômicas de coesão [TROIANO, 2001].

3.6- Teorias considerando alterações nas ligações entre átomos

A transferência de carga do átomo do metal para o átomo da impureza acarreta na ligação covalente entre metal-impureza (MI). Com isso, a força de ligação entre átomos vizinhos a esta ligação covalente é reduzida e a fratura irá ocorrer preferencialmente, entre os átomos da rede próximos à impureza [LOSH, 1994].

3.7- Teorias baseadas em interações hidrogênio – discordâncias

A fragilização por hidrogênio seria resultado da interação discordâncias/átomos de hidrogênio, na qual seriam responsáveis pela iniciação da trinca. Os átomos de hidrogênio formariam um aglomerado em locais preferenciais como: imperfeições da rede cristalina, inclusões ou concentradores de tensão. Estes aglomerados expandem a rede cristalina, o que gera a repulsão dos elétrons de condução dos átomos da rede para um local mais afastado dos aglomerados. A repulsão dos elétrons causaria a diminuição da força de ligação entre os átomos de ferro mais próximos e, para a acomodação das tensões resultantes, dar-se-ia a iniciação de discordâncias e vazios. Os átomos de hidrogênio se combinariam nestes vazios, formando hidrogênio gasoso. A pressão exercida pelo hidrogênio gasoso acumulado em um vazio favoreceria o enfraquecimento das ligações atômicas dos átomos da rede, resultando na criação de uma micro-trinca [FUJITA, 1994].

Pelas teorias descritas pode-se observar não existe apenas um mecanismo para descrever este processo, mas pode ser possível que a fragilização ocorre devido ao conjunto de todas estas teorias [GOUVEIA, 2007].

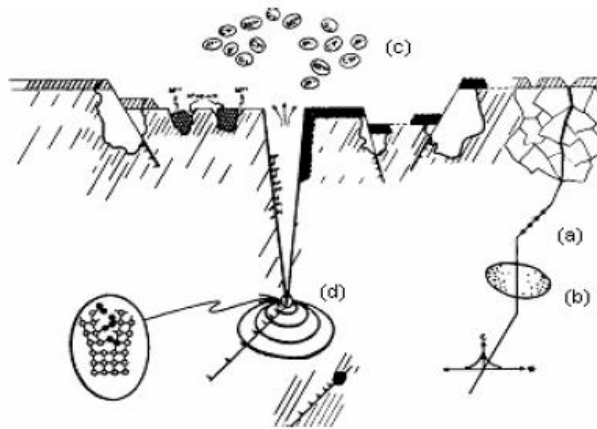


Figura 4: Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio (A) Corrosão Inter-granular; (B) Teoria da Pressão; (C) Reação Catódica (D) Teoria da Decoação.

4. Tipos de danos relacionados ao hidrogênio

Existem várias formas de ocorrer os danos por hidrogênio, dentre elas pode-se citar o empolamento (HB), trincas induzidas por sulfeto (SSC), trincas induzidas por hidrogênio (HIC) e ainda trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensão (SOHIC). Na Figura 13 é possível observar, de forma esquemática, os tipos de danos por hidrogênio. [GOUVEIA, 2007].

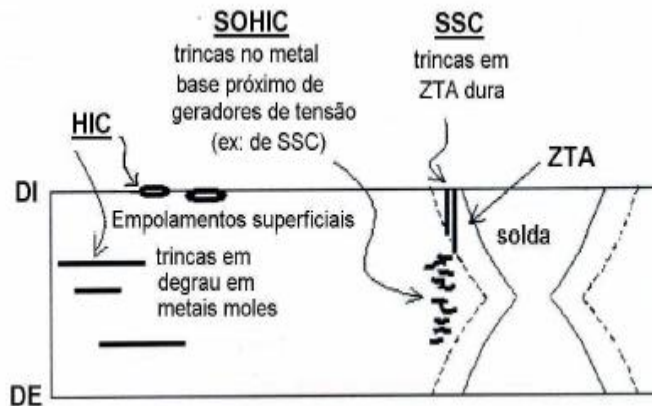


Figura 5: Tipos de danos causados por hidrogênio. SOHIC – Trincas Induzidas por Hidrogênio e Orientadas sob tensão, HIC – Trincas Induzidas por; SSC – Trincas Induzidas por Sulfetos; ZTA – Zonas Termicamente Afetada [SILVA, 2002]

4.1- Empolamento (*Hydrogen Blistering* – HB)

Neste tipo de dano por hidrogênio, devido ao seu pequeno raio atômico, o hidrogênio atômico (H^0) se difunde através do metal, até o mesmo encontrar um vazio, ou uma descontinuidade, onde o mesmo pode se combinar com outro (H^0) formando o hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio (H_2), o qual devido ao seu tamanho, não consegue se difundir em alguns metais aumentando a sua concentração neste local, o que aumentará a pressão causando tensões, que levará a formação de bolhas até chegar à geração de trincas [CARTER, 2001].

4.2- Trincas induzidas por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC)

As trincas induzidas por hidrogênio é uma das mais prováveis conseqüências de aprisionamento de hidrogênio. Este tipo de dano é causado na ausência de carga externa, no qual a difusão do hidrogênio pode causar bolhas ou induzir trinca (HIC), iniciado em constituintes de fase dura e inclusões não metálicas [CARNEIRO, 2002].

Esta forma de trincamento é paralela à superfície da chapa de aço, é causada pela acumulação de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico absorvido em inclusões não metálicas e outras descontinuidades dentro do aço. O hidrogênio molecular, diferentemente do hidrogênio atômico não consegue atravessar o aço, e à medida que a concentração de hidrogênio aumenta a pressão no interior das descontinuidades também cresce [MERRICK, 1989], conforme demonstra a Figura 6.



Figura 6: Trinca induzida por hidrogênio

4.3- Trincas induzidas por sulfetos (*Sulfide Stress Cracking* – SSC)

Na presença de uma carga externa ou uma tensão residual, a falha pode ocorrer por *Sulfide Stress Cracking*. As (SSC) ou por trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (SOHIC) [CARNEIRO, 2002]. Nas (SSC) O hidrogênio atômico (H^0) concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura. Estas trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície, sendo que em aços de baixa resistência as trincas são transgranulares e em aços de alta resistência ocorrem trincas intergranulares [STRONG, 1991].

4.4- Trincas induzida por hidrogênio orientadas por tensão (*Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking* – SOHIC)

É caracterizada pela formação de pequenas fissuras por hidrogênio, as quais são perpendiculares à direção da tensão aplicada, como se observa a Figura 7. Essas fissuras podem ligar-se, formando uma trinca que atravessa toda a espessura da parede. Esse tipo de trincamento pode ocorrer se o aço estiver submetido a uma tensão maior que 30% do seu módulo de resistência [MERRICK, 1989]. É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca em degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas normalmente perto do final de uma trinca HIC maior [STRONG, 1991], como mostra a Figura 7.



Figura 7: Trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão.

5. Permeação de Hidrogênio

A suscetibilidade dos metais a permeação e fragilização ao hidrogênio dependem tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais. Dentre os fatores metalúrgicos estão à presença de elementos de liga, a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas. Já os fatores ambientais podem citar a presença de H_2S e CO_2 , a temperatura, pH do meio e a presença de íons agressivos como o Cl^- [ELBOUJDANI, 1994].

5.1- Fatores metalúrgicos

Segundo Parvathavarthini (1998), a análise da influência da microestrutura na permeabilidade, difusividade e solubilidade do hidrogênio em aço ferrítico 9%Cr - 1%Mo, o qual tem sido muito utilizado na indústria de petróleo. Os resultados obtidos sugeriram que os defeitos agiam como armadilhas para o hidrogênio. A estrutura martensítica obtida em têmpera em água oferece uma resistência máxima de permeação do hidrogênio e alta solubilidade do hidrogênio devido a sua complexa microestrutura. [Brass, 1996] avaliaram a influência da quantidade de contornos de grão. Segundo ele, a permeação do hidrogênio ocorre preferencialmente pelos contornos de grão. Ele analisou amostras com alta pureza de níquel com tamanhos de grão de 25 e 150 nm e um níquel monocristalino. A temperatura

ambiente foi observada que a permeabilidade do hidrogênio era maior na amostra de menor tamanho de grão, o que se verifica a influência da densidade de contornos de grão, ou seja, quanto maior a densidade de grãos, maior a quantidade de caminhos preferenciais para a permeação do hidrogênio.

5.1.1- Microestrutura

Microestruturas de elevada dureza, particularmente a martensita, são, em geral, mais sensíveis à fissuração pelo hidrogênio. Neste contexto, fórmulas de carbono-equivalente, que representam o efeito dos diversos elementos de liga, na temperabilidade, em termos de seu teor equivalente de carbono, servem para avaliar a sensibilidade do metal base à fissuração pelo hidrogênio. Uma fórmula de carbono-equivalente muito utilizada é:

$$CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Mo}{4} + \frac{\%Cr}{5} + \frac{\%Ni}{15} + \frac{\%Cu}{15} + \frac{\%P}{3} \quad (\% \text{ em peso})$$

Um critério simples, baseado nesta fórmula, considera que, se $CE < 0,4$, o aço é insensível à fissuração e, se $CE > 0,6$, o material é fortemente sensível, exigindo técnicas especiais de soldagem, por exemplo, o uso de processos de baixo nível de hidrogênio e de pré-aquecimento [MODENESI, 2006].

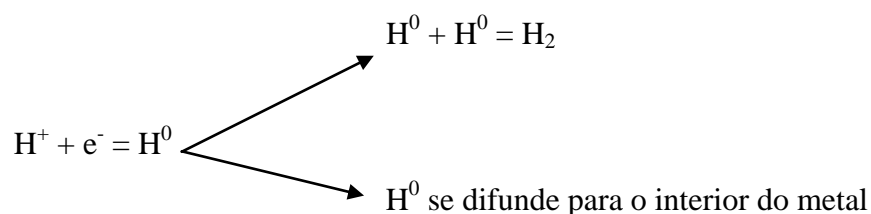
5.1.2- Soldagem

Durante a soldagem, o hidrogênio proveniente de moléculas de material orgânico e umidade que são dissociadas no arco é absorvido pela poça de fusão, ficando em solução na solda após a solidificação. O hidrogênio difunde-se rapidamente no aço, atingindo regiões da zona fundida e, principalmente, da zona termicamente afetada cuja microestrutura é fortemente fragilizada pela sua presença. Com a ocorrência de tensões de tração (residuais e externas), fissuras podem ser formadas [MODENESI, 2006].

5.1.3-Proteção Catódica

A proteção catódica reduz ou elimina a corrosão sob tensão, mas não a fragilização pelo hidrogênio, ou seja, uma corrente catódica impressa provê proteção contra CST, mas o material pode ser fragilizado pela absorção de hidrogênio.

Como mencionado anteriormente, a proteção catódica é projetada para manter a estrutura em um potencial que evite a dissolução anódica do aço e a evolução de hidrogênio na superfície do duto, no entanto, na prática as condições do meio podem ser alteradas, ocorrendo a redução de hidrogênio na superfície do metal. Parte do hidrogênio reduzido se combina com outro átomo de hidrogênio e deixa a superfície na forma de bolha. No entanto, a outra parte se difunde para o interior do material, atuando de diferentes formas na deterioração do mesmo. O mecanismo de evolução de hidrogênio pode ser resumido pelo esquema abaixo [BAKER JR, 2005]:



5.1.4- Propriedades Mecânicas

Segundo Gu (1999), o trabalho a frio contribui para a corrosão sob tensão, desde que resulta em um material com maior resistência e menor ductilidade, além de aumentar a solubilidade do hidrogênio no metal. O hidrogênio quando absorvido na forma atômica pelo metal, tende a migrar e ficar aprisionado em discordâncias. O trabalho a frio aumenta a densidade de discordâncias e, desta forma, é capaz de aumentar substancialmente a solubilidade do hidrogênio no metal.

A relação inversa entre (dureza ou resistência mecânica) e resistência à fragilização pelo hidrogênio é bastante conhecida. Uma medida sugerida pela recomendação NACE MR0175 (2001) é limitar a dureza de soldas em contato com meios aquosos contendo H_2S a 22 HR_C (248 H_V).

5.1.5- Presença de Inclusões Não Metálicas

A presença de inclusões não metálicas em aços, em especial sulfetos, é deletéria à resistência a todos os tipos de corrosão, além de contribuir para a fragilização pelo

hidrogênio. Essas inclusões são encontradas em teores mais elevados em aços de fabricação antiga, atualmente os teores de inclusões são mais facilmente controlados, devido à evolução dos processos de refino [MOTA, 2006].

Um exemplo de inclusão não metálica encontrada em aços C-Mn para tubulações é o sulfeto de manganês (MnS). Este, quando em contato com meio corrosivo, se dissolve preferencialmente à matriz metálica dando origem a pites, sendo facilitadores do processo de iniciação da corrosão sob tensão [MOTA, 2006].

As inclusões de MnS são locais particularmente favoráveis à formação de hidrogênio molecular no aço. O hidrogênio é armazenado preferencialmente em inclusões de MnS alongadas, que são responsáveis tanto pelo trincamento induzido pelo hidrogênio devido a pressão interna, quanto pela decoesão na interface matriz-inclusão. Um exemplo de decoesão da interface matriz-inclusão pode ser observado na figura 8 [MOTA, 2006].

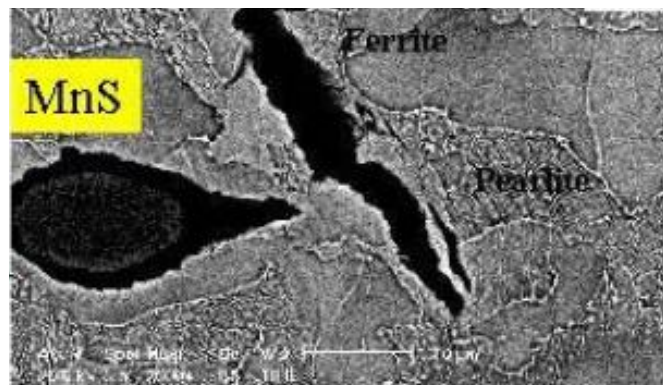


Figura 8: Exemplo de decoesão da interface matriz-inclusão de MnS.

5.2- Fatores ambientais

5.2.1- Presença de H₂S / CO₂

A presença de H₂S no fluido sendo transportado exerce influência significativa dissolução de ferro e na entrada de hidrogênio no metal, seja pela redução do pH ($H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$) ou pela inibição da reação de recombinação do hidrogênio na superfície do metal ($H^0 + H^0 \rightarrow H_2$) pela presença do íon HS^- , considerado o inibidor efetivo do processo. Desta forma, grande parte do hidrogênio que deixaria rapidamente a superfície do metal na forma de bolhas, permanece mais tempo na superfície, aumentando a entrada do mesmo no

material. Além desse aspecto, o H_2S pode atuar diretamente como fonte de H^0 ao corroer o metal.

Segundo Kermani e colaboradores (2006), o anion HS^- se dissocia a S^{2-} e H^+ . O íon S^{2-} reage com o ferro formando um produto de corrosão escuro (FeS), comumente encontrado em serviço.

Todos os fatores que afetam a corrosão em meio de CO_2 estão, geralmente, relacionados com a formação de um filme protetor de $FeCO_3$, todavia este é instável e rapidamente se decompõe em Fe_2O_3 na presença de oxigênio. A formação deste filme é favorecida em temperaturas e pHs elevados e na ausência de turbulência [López, 2003].

Na presença de H_2S e CO_2 , o processo de corrosão é governado pelo gás ácido dominante [KERMANI, 2006].

II. Materiais e métodos

-Norma NACE TM0177-2005

Os ensaios foram realizados utilizando a solução A, a qual foi preparada adicionando-se 5,0% em peso de $NaCl$ + 0,50% em peso de ácido acético em água destilada. Foram utilizados apenas reagentes P.A. (pro análise).

O pH foi medido após o preparo da solução, após a saturação da solução com H_2S e após o término do ensaio.

A solução foi desaerada com nitrogênio (5.0 – grau analítico – 99,999%) antes de ser transferida para as células de teste.

Tensão Aplicada

O valor de tensão aplicada (S) definido para estes ensaios foi de 90% do limite de escoamento do material.

Cálculo da deflexão

A carga é aplicada via anéis de sustentação de carga – “*proof rings*”, os quais foram calibrados e testados de acordo com as instruções da norma NACE TM 0177. Baseando-se nas curvas de calibração de cada anel foi calculado o nível de deflexão a ser aplicado para

se obter a carga desejada. A deflexão foi mensurada por um relógio comparador devidamente calibrado. A deflexão em cada corpo-de-prova, cp., foi calculada de acordo com as equações abaixo:

$$P = S.A \quad \text{eq. 1}$$

P = carga (N)

S = tensão aplicada

A = área da seção A-A do cp ($\pi d^2/4$) em mm^2 (ver fig.9)

$$D = P/i \quad \text{eq. 2}$$

D = deflexão

P = carga

i = coeficiente angular obtido a partir da curva de calibração de cada anel.

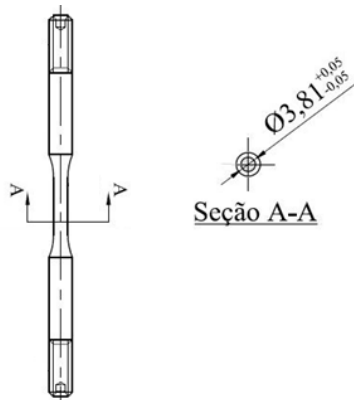


Figura 9: Desenho esquemático do cp utilizado no ensaio NACE TM0177 – método A.

1-Descrição e análise do ensaio NACE TM 0177 – método A.

Materiais:

A tabela 3 apresenta o resultado das análises químicas dos três tubos avaliados no presente projeto, utilizando a técnica de absorção atômica.

Tabela 3: Análise da composição química dos aços API-5L

Tubo	Análise química							
	C	S	P	Mn	Si	Al	Ti	V
A	0,172	0,010	0,018	1,440	0,230	0,042	0,0008	<0,01
B	0,260	0,035	0,015	1,320	0,130	0,007	0,0002	<0,01
C	0,107	0,010	0,015	1,150	0,190	0,039	0,0350	<0,01

Os cp's foram usinados de acordo com as especificações previstas na norma. O relatório de verificação das dimensões encontra-se na tabela 1.

As tabelas 4, 5 e 6 apresentam, respectivamente, as dimensões dos cp's utilizados nos ensaios dos tubos A, B e C. Estes ensaios foram realizados em triplicada, seguindo recomendação da norma.

O preparo dos cp's para a realização dos ensaios, constou do polimento até lixa ¼ µm, limpeza e posterior lavagem em acetona P.A.. As figuras 10, 11 e 12 são fotos dos cp's antes da realização dos ensaios.

Tabela 4: Dimensões dos cp's A para ensaios NACE TM 0177.

CP A1	d [mm]	D [mm]	CP A2	d [mm]	D [mm]	CP A3	d [mm]	D [mm]
		3,766		6,347			3,772	6,329
	3,774	6,348		3,776	6,335		3,750	6,339
	3,783	6,347		3,776	6,328		3,747	6,336
Média	3,7747	6,347	Média	3,774	6,331	Média	3,775	6,338
Tolerância	Ok	Ok	Tolerância	Ok	Ok	Tolerância	Ok	Ok



Figura 10: cp's A antes dos ensaios NACE TM 0177 – método A.

Tabela 5: Dimensões dos cp's B para ensaios NACE TM 0177.

CP B1	d [mm]	D [mm]	CP B2	d [mm]	D [mm]	CP B3	d [mm]	D [mm]
	3,799	6,347		3,797	6,329		3,809	6,338
	3,798	6,348		3,811	6,335		3,809	6,339
	3,797	6,347		3,807	6,328		3,809	6,336
Média	3,798	6,347	Média	3,805	6,331	Média	3,809	6,338
Tolerância	Ok	Ok	Tolerância	Ok	Ok	Tolerância	Ok	Ok



Figura 11: cp's B antes dos ensaios NACE TM 0177 – método A.

Tabela 6: Dimensões dos cp's C para ensaios NACE TM 0177.

CP C1	d [mm]	D [mm]	CP C2	d [mm]	D [mm]	CP C3	d [mm]	D [mm]
	3,780	6,347		3,783	6,329		3,771	6,338
	3,780	6,348		3,784	6,335		3,780	6,339
	3,781	6,347		3,788	6,328		3,769	6,336
Média	3,780	6,347	Média	3,785	6,331	Média	3,773	6,338
Tolerância	Ok	Ok	Tolerância	Ok	Ok	Tolerância	Ok	Ok



Figura 12: cp's C antes dos ensaios NACE TM 0177 – método A.

Após o preparo, os cp's foram colocados nas células de teste e o sistema completo foi desaerado com nitrogênio. Vale ressaltar que a solução é desaerada previamente, ou seja, a solução só entra em contato com o cp após ser desaerada. Na sequência, a solução é vertida para a célula de teste e saturada com H₂S e posteriormente a carga é aplicada. O fluxo de H₂S (99,5% H₂S) foi mantido constante durante todo o ensaio. Foi mantida uma razão de 30 ± 10 mL/cm² de área exposta do corpo-de-prova por solução de ensaio. A duração prevista do ensaio é de 30 dias (720h) ou até a ruptura do cp. Após este período os cp's foram inspecionados visualmente em estereoscópio com aumento de 10x, microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura (MEV). A figura 13 ilustra o sistema de teste utilizado nos ensaios.

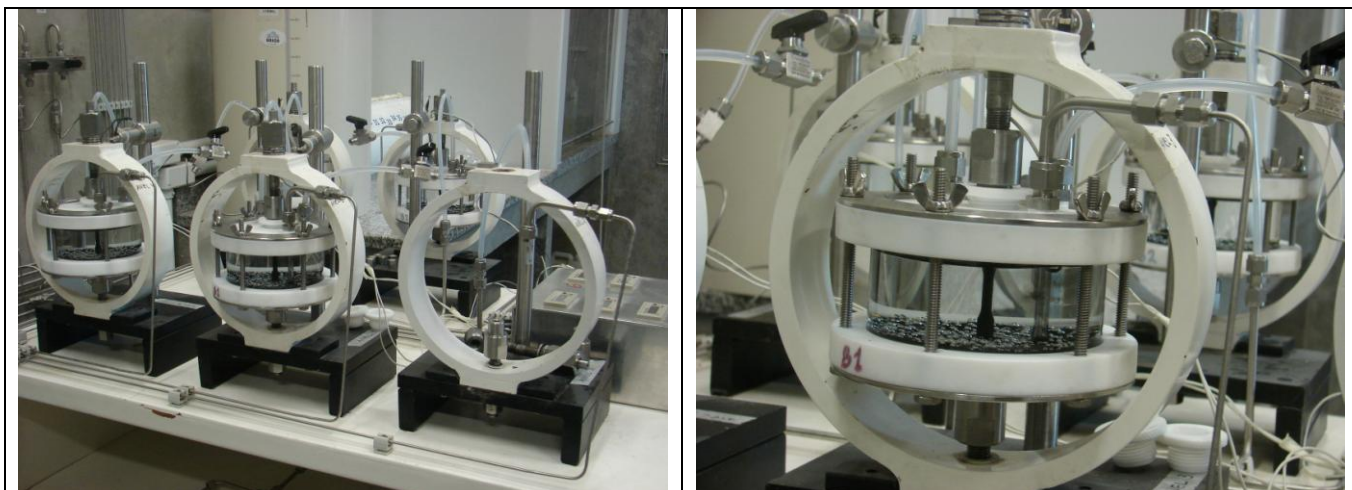


Figura 13: sistema de teste utilizado para realizar ensaios NACE TM 0177 – método A

A norma NACE TM 0177 – método A estabelece como critério de falha/reprovação a ruptura completa do cp na região chamada de “*gage length*” ou a ainda a presença de trincas que evidenciam corrosão sob tensão. Contudo, no último caso é necessário comprovar a natureza dessas trincas realizando uma análise metalográfica e/ou MEV. Verificou-se que o ph da solução não variou durante o tempo de ensaio, visto que o mesmo foi medido no início (após saturação com H₂S) e no final do teste apresentando valor de 3,47.

Conforme ilustra a figura 14, o cp A1 rompeu após 540h de ensaio e 20h para o A2, o cp A3 foi descartado devido as condições que se apresentava.

Conforme ilustra a figura 15, os cp’s B1 e B2 não romperam após os 30 dias de ensaios, mas se observou trincas na inspeção visual realizada em aumento de 10x.,o cp B3 rompeu após 10h de ensaio

Conforme ilustra a figura 16, os cp’s não romperam após os 30 dias de ensaio, mas se observou trincas na inspeção visual realizada em aumento de 10x.



Figura 14: cp's A após ruptura de ensaio NACE TM 0177 – método A.



Figura 15: cp's B após ruptura (B3) ou após 30 dias (B1 e B2) de ensaio NACE TM 0177 – método A.

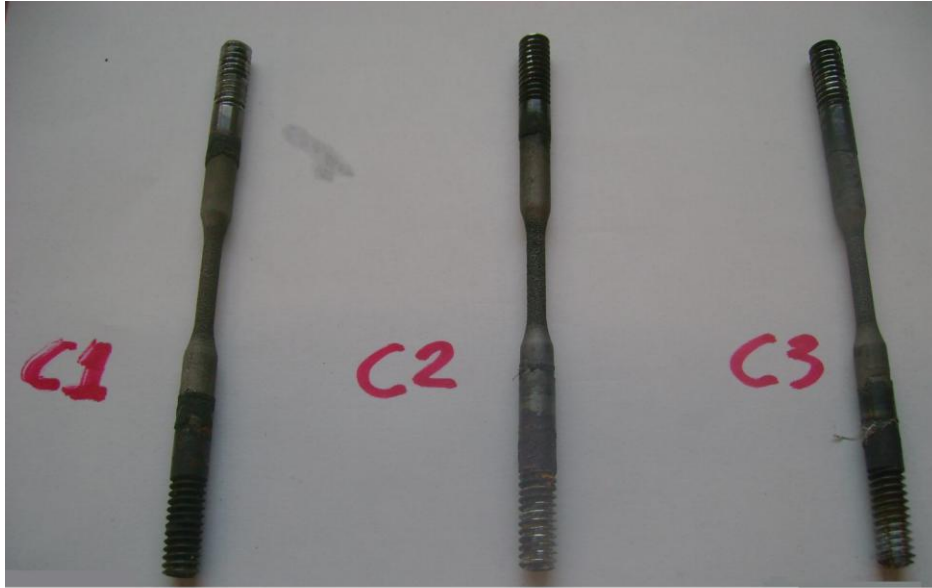


Figura 16: cp's C após 30 dias de ensaio

De acordo com os critérios da norma NACE TM 0177 – método A, os materiais identificados como tubo A, tubo B e tubo C, foram considerados reprovados, visto que romperam com menos 720 horas de teste ou apresentaram trincas visíveis em aumento de 10x.

2-Análise microscópio ótico

Após os ensaios, os cp's foram analisados no microscópio ótico com o objetivo de observar a propagação de trincas secundárias, para isso, foi feito um corte longitudinal da sua secção útil de teste, depois as amostras foram embutidas em resina, lixadas e polidas até pasta de diamante $\frac{1}{4}$ μm , de maneira que a largura dessa secção útil não ultrapassasse 2mm de largura, para evitar um desgaste excessivo do material, removendo as trincas de interesse. As figuras 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 mostram a análise das trincas no microscópio ótico com aumento de 50x para os três materiais em questão. Pelas micrografias podemos observar que o cp A apresenta trincas secundárias apenas na direção paralela a aplicação da carga, o cp B apresenta trincas secundária na direção da aplicação

da carga e perpendicular a carga e o cp C não apresentou trincas secundárias visíveis nesse aumento.

Corpo de prova A:

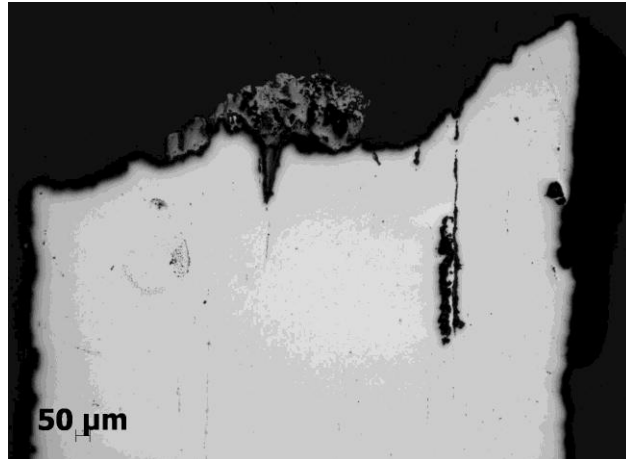


Figura 17: Microscópio óptico cp A, corte longitudinal aumento 50x

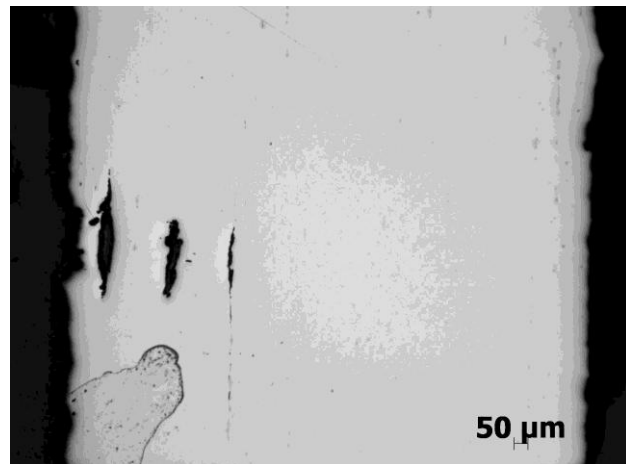


Figura 18: Microscópio óptico cp A, corte longitudinal aumento 50x

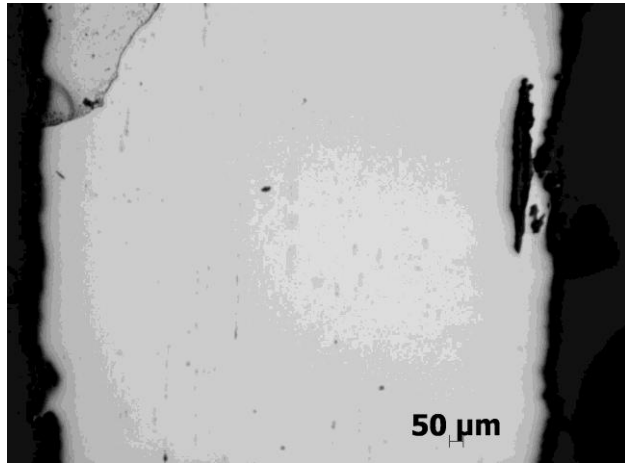


Figura 19: Microscópio ótico cp A, corte longitudinal aumento 50x

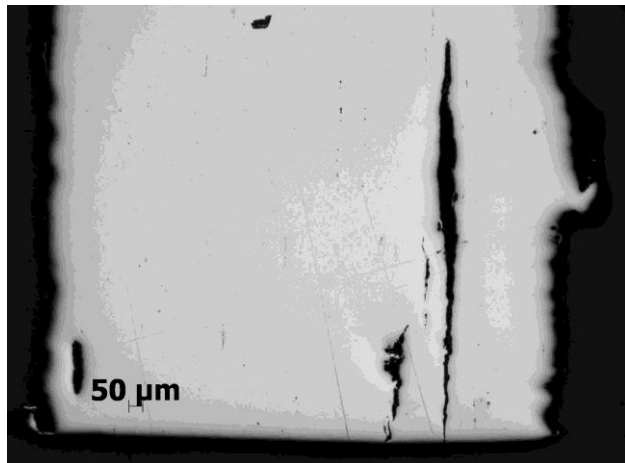


Figura 20: Microscópio ótico cp A, corte longitudinal aumento 50x

Corpo de prova B:

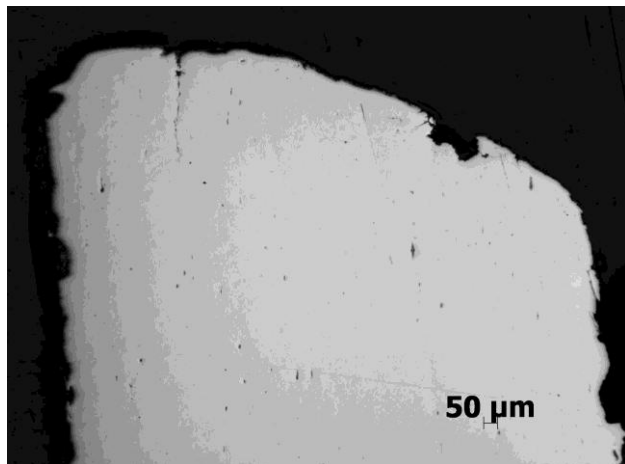


Figura 21: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x

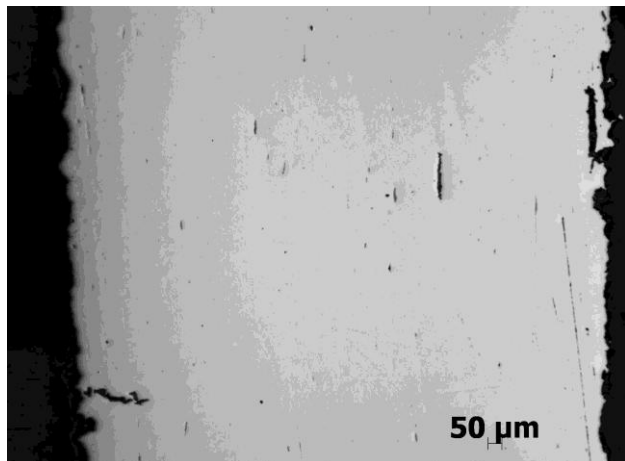


Figura 22: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x

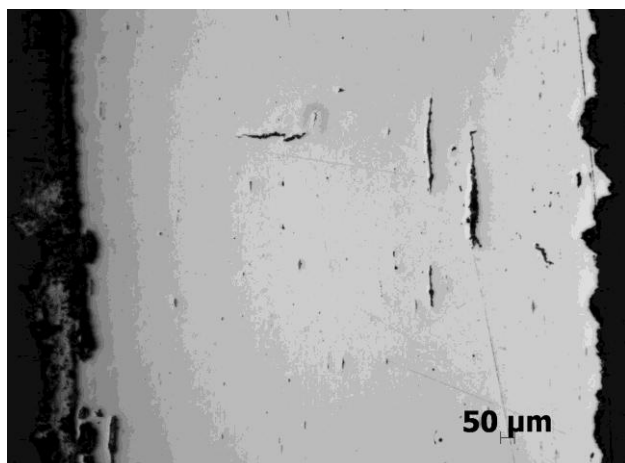


Figura 23: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x

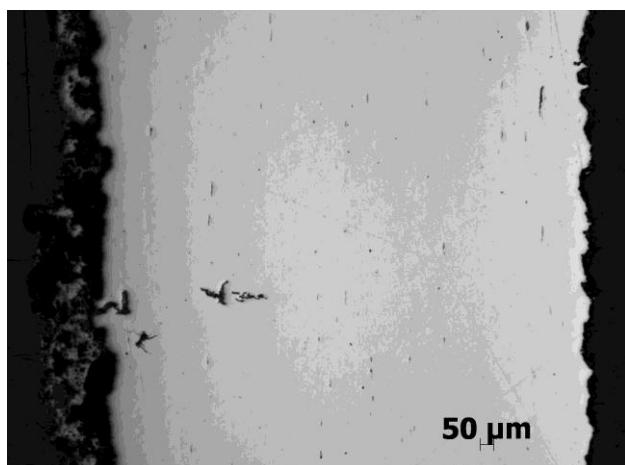


Figura 24: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x

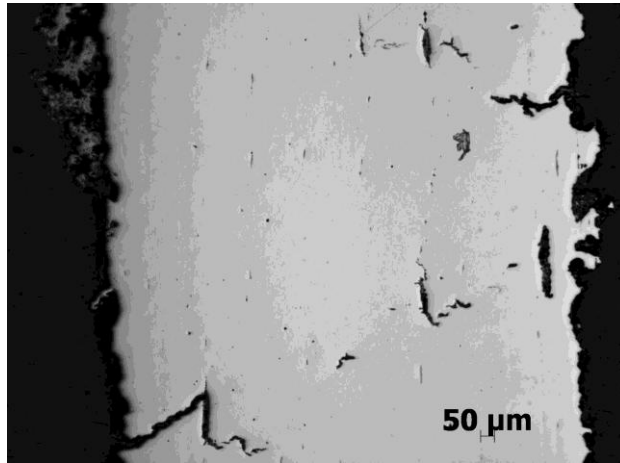


Figura 25: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x

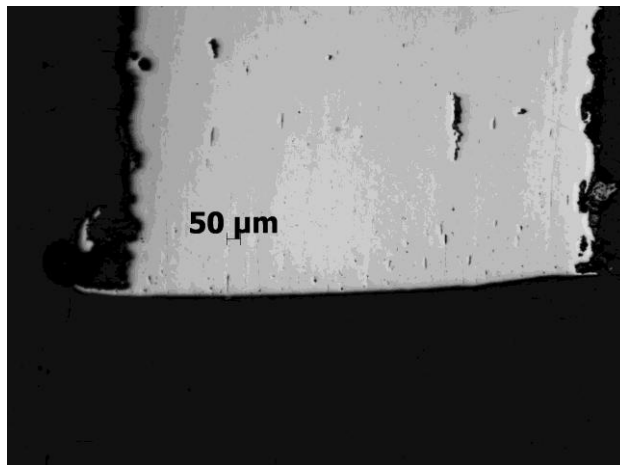


Figura 26: Microscópio ótico cp B, corte longitudinal aumento 50x

Corpo de prova C:

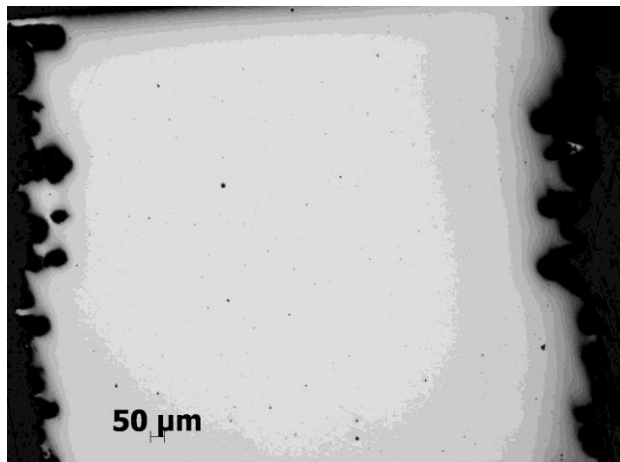


Figura 27: Microscópio ótico cp C, corte longitudinal aumento 50x

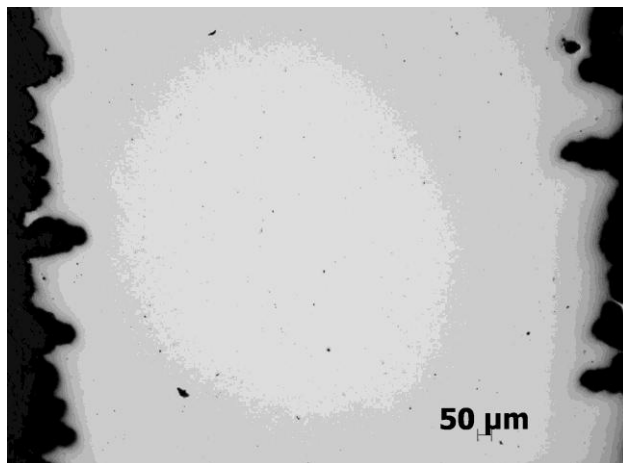


Figura 28: Microscópio óptico cp C, corte longitudinal aumento 50x

3-Análise no MEV

Foram feitas análises no MEV, a fim de observar o efeito das inclusões na propagação dessas trincas. As imagens foram obtidas com feixe de elétrons secundários, para observar a diferença topográfica e feito o EDS, a fim de identificar a composição química das possíveis inclusões no interior das trincas, conforme mostram as figuras 29 a 58.

Corpo de prova A:

Trinca 1:

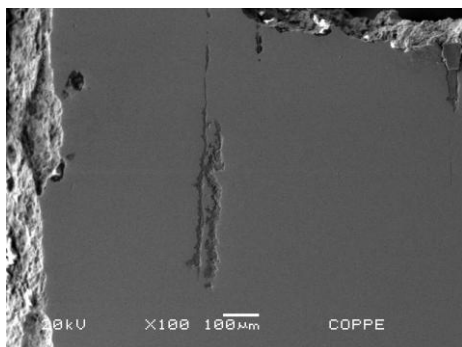


Figura 29: trinca 1 –MEV- aumento 100x

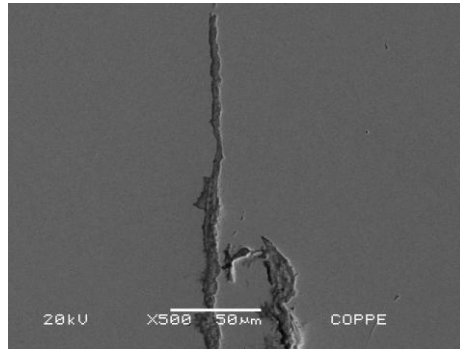


Figura 29.1: trinca 1 – região superior- MEV- aumento 500x

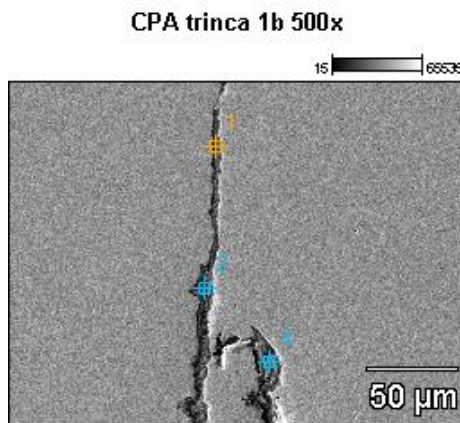


Figura 29.1: trinca 1 – região superior - EDS- aumento 500x

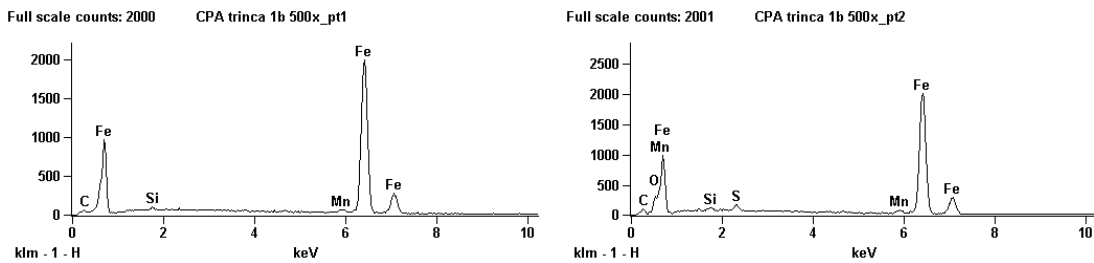


Figura 29.2: trinca 1 – região superior - EDS- pontos 1 e 2

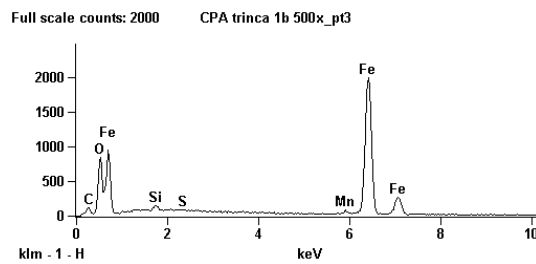


Figura 29.3: trinca 1 – região superior - EDS- ponto 3

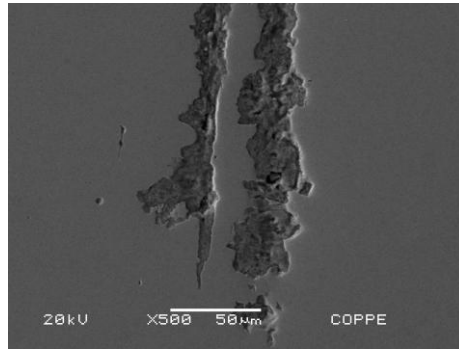


Figura 29.4: trinca 1 – região inferior- MEV- aumento 500x

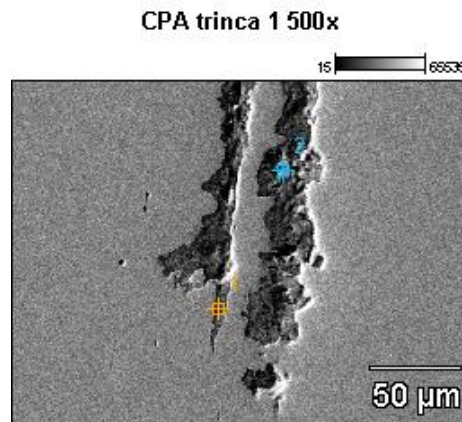


Figura 29.5: trinca 1 – região inferior - EDS- aumento 500x

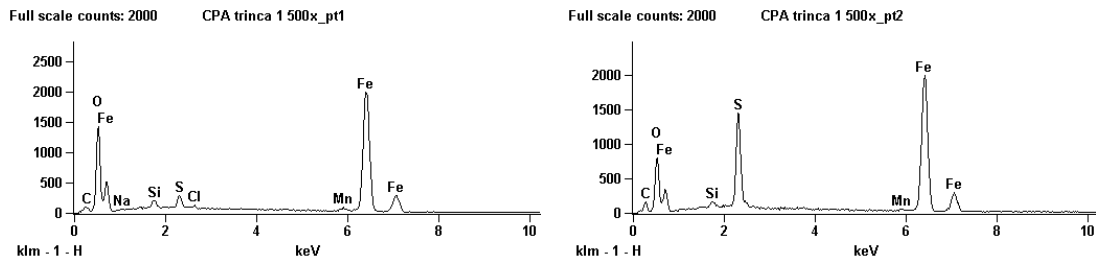


Figura 29.6: trinca 1 – região inferior - EDS- pontos 1 e 2

Trincas sequênciais:

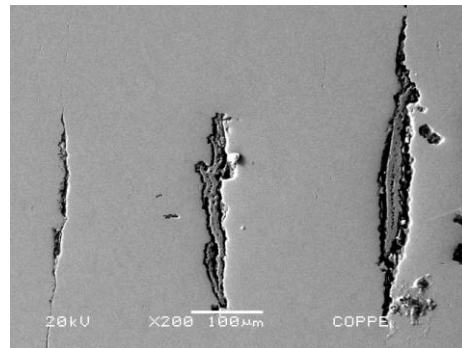


Figura 30: trinca 6,3 e 2 - MEV- aumento 200x

Trinca 2:

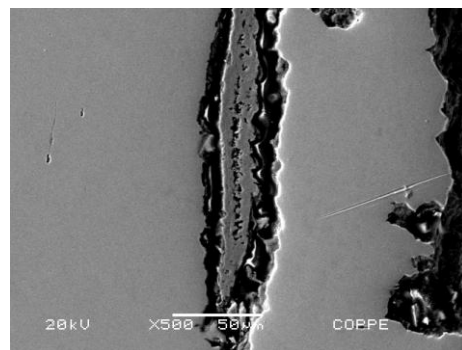


Figura 31: trinca 2- MEV- aumento 500x

CPA trinca 2 500x

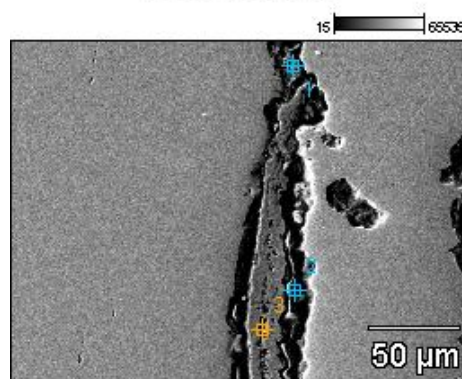


Figura 31.1: trinca 2 - EDS- aumento 500x

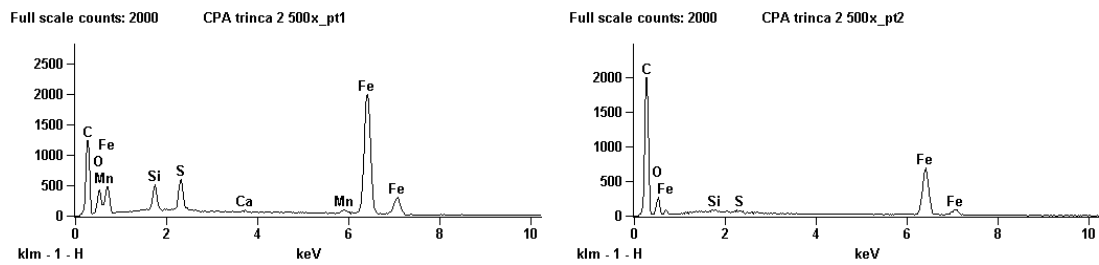


Figura 31.2: trinca 2 - EDS- pontos 1 e 2

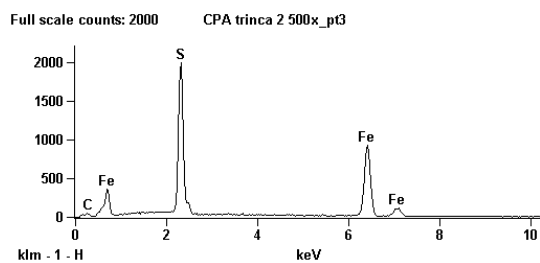


Figura 31.3: trinca 2 - EDS- ponto 3

Trinca 3:

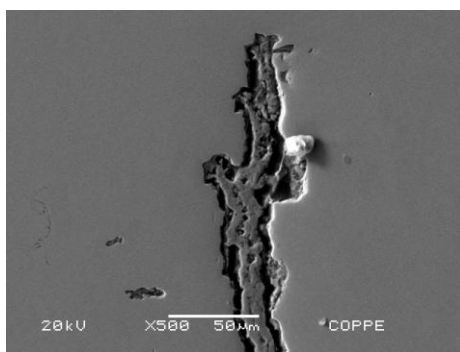


Figura 32: trinca 3- MEV- aumento 500x

CPA trinca 3 500x

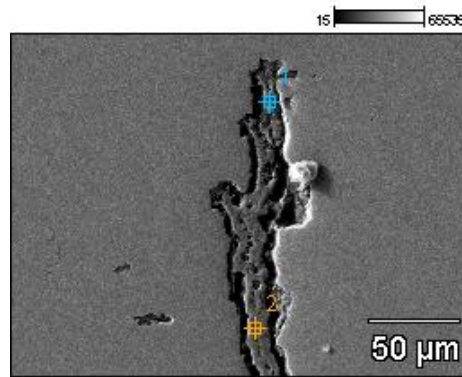


Figura 32.1: trinca 3 - EDS- aumento 500x

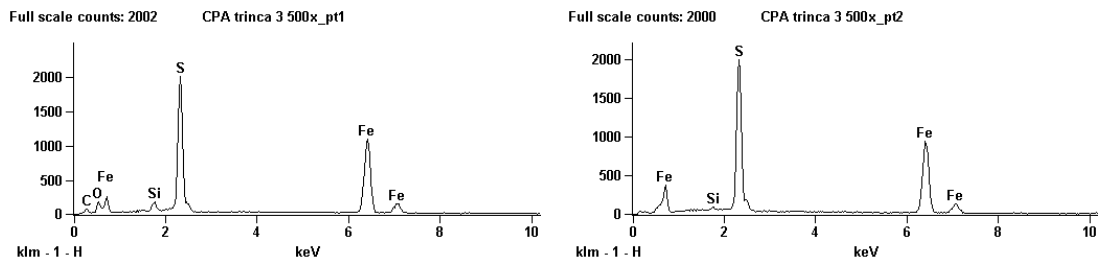


Figura 32.2: trinca 3 - EDS - pontos 1 e 2

Trinca 4:

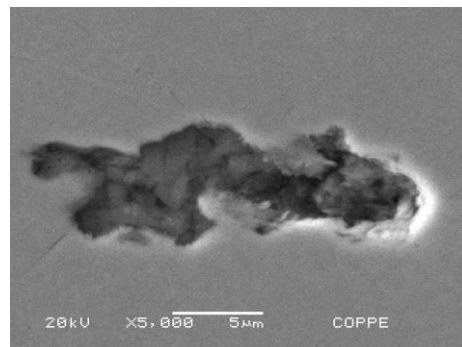


Figura 33: trinca 4- MEV- aumento 5000x

CPA trinca 4 5k

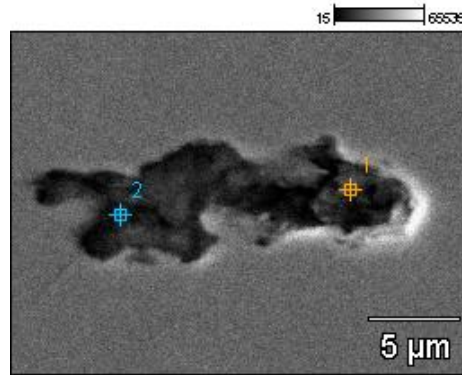


Figura 33.1: trinca 4 - EDS- aumento 5000x

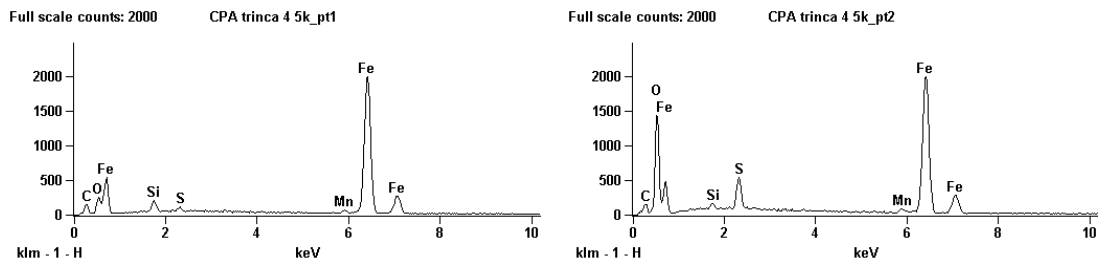


Figura 33.2: trinca 4 - EDS - pontos 1 e 2

Trinca 6:

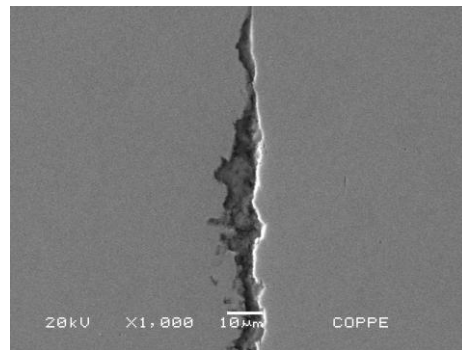


Figura 34: trinca 6- MEV- aumento 1000x

CPA trinca 6 1k

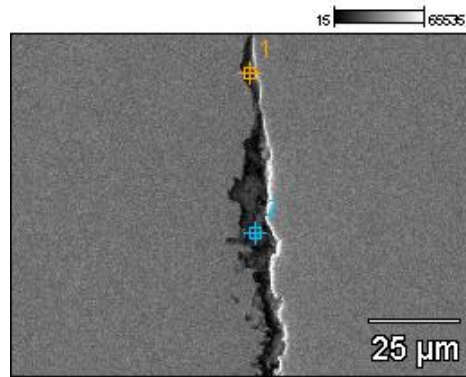


Figura 34.1: trinca 6 - EDS- aumento 1000x

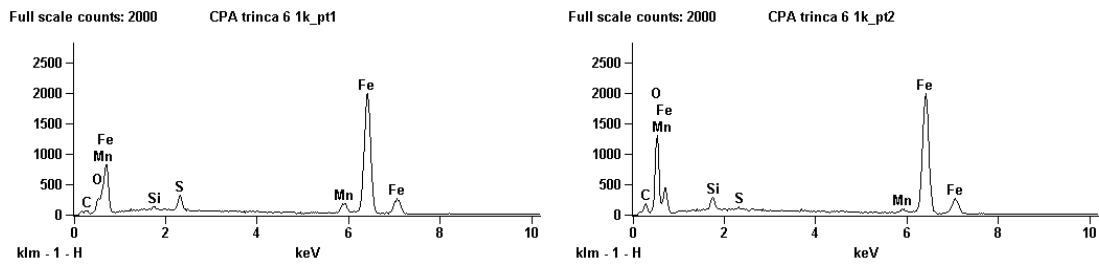


Figura 34.2: trinca 6 - EDS - pontos 1 e 2

Trinca 7:

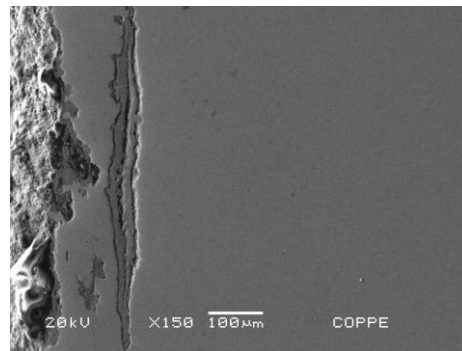


Figura 35: trinca 7- MEV- aumento 150x

CPA trinca 7 500x

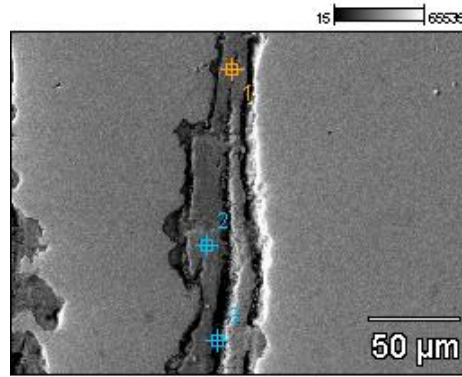


Figura 35.1: trinca 7 - EDS- aumento 500x

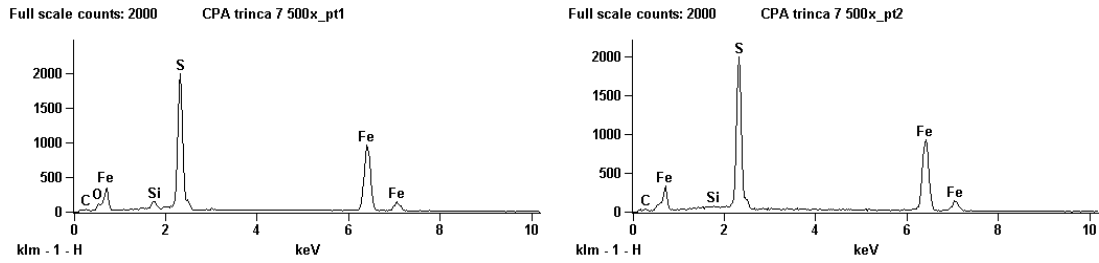


Figura 35.2: trinca 7 - EDS - pontos 1 e 2

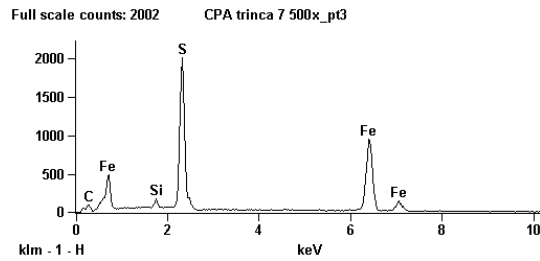


Figura 35.3: trinca 7 - EDS - pontos 3

Trinca 8:

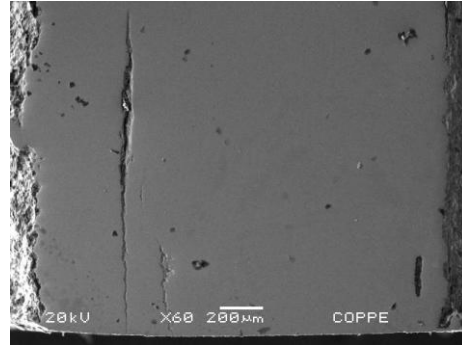


Figura 36: trinca 8 e 9- MEV- aumento 60x

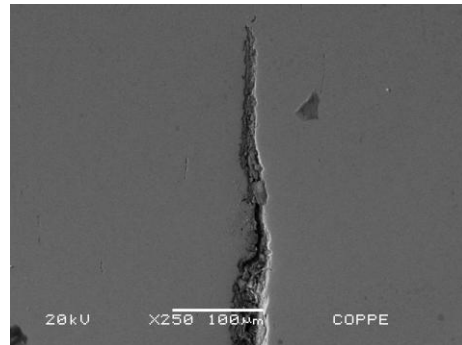


Figura 37: trinca 8- região superior- MEV- aumento 250x

CPA trinca 8 500x

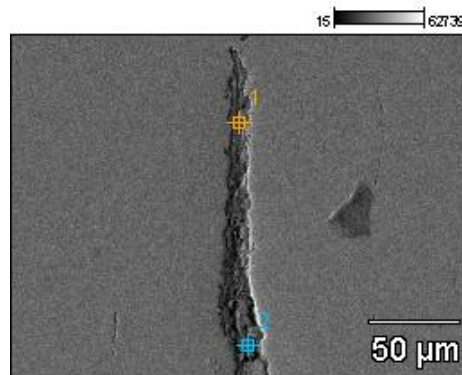


Figura 37.1: trinca 8 -região superior- EDS- aumento 500x

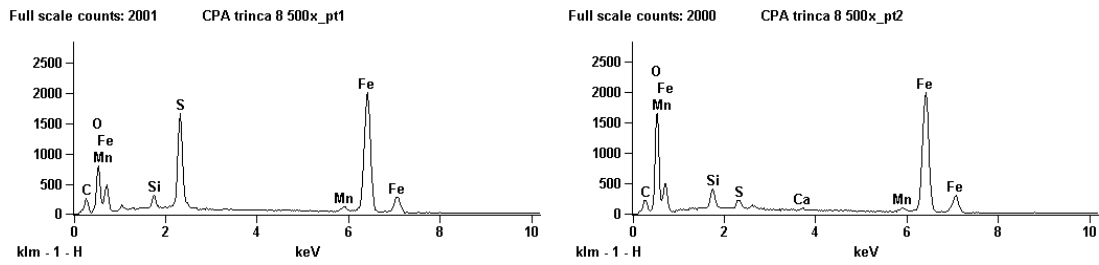


Figura 37.2: trinca 8 -região superior- EDS - pontos 1 e 2

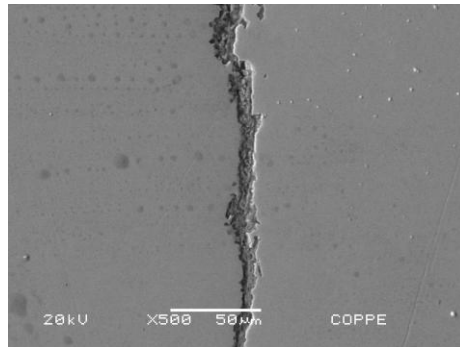


Figura 37.3: trinca 8- região inferior- MEV- aumento 500x

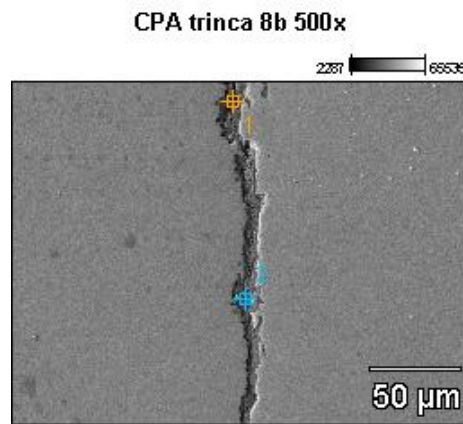


Figura 37.4: trinca 8 -região inferior- EDS- aumento 500x

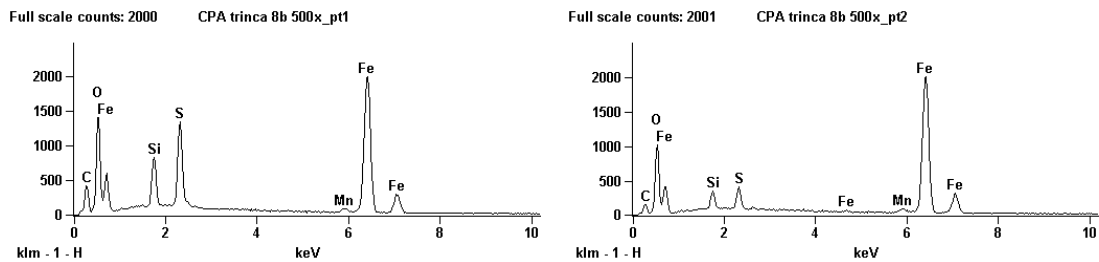


Figura 37.5: trinca 8 -região inferior- EDS - pontos 1 e 2

Trinca 9:

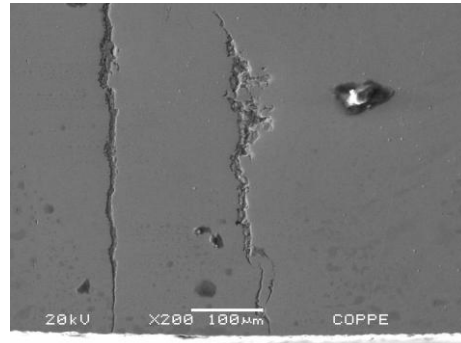


Figura 38: trinca 8 e 9- MEV- aumento 200x

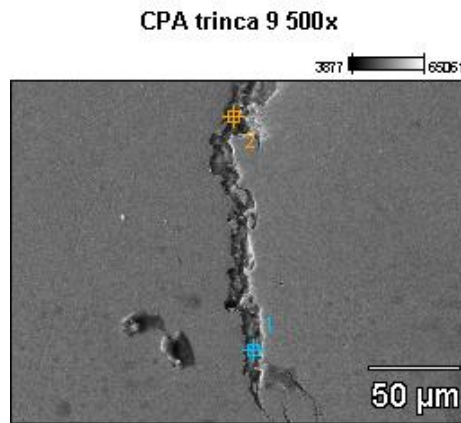


Figura 39: trinca 9 -EDS- aumento 500x

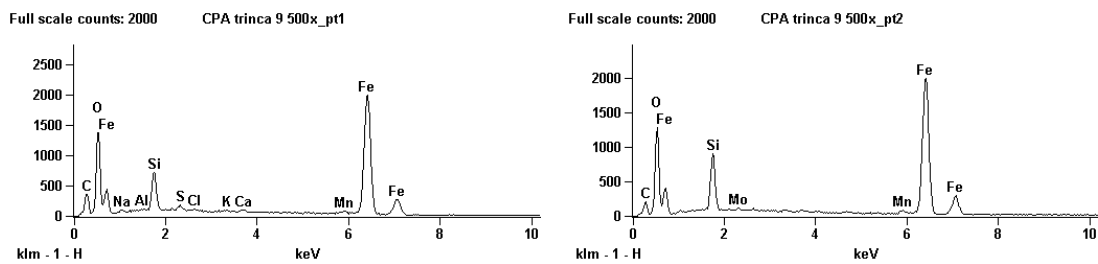


Figura 39.1: trinca 9 - EDS - pontos 1 e 2

Corpo de prova B:

Trinca1:

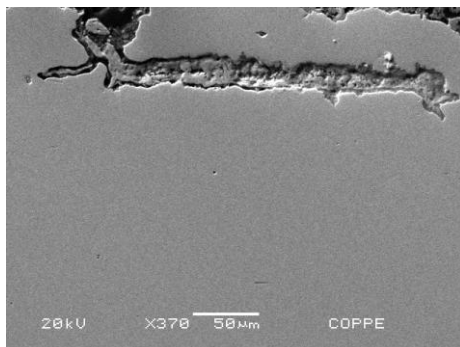


Figura 40: trinca 1- MEV- aumento 370x

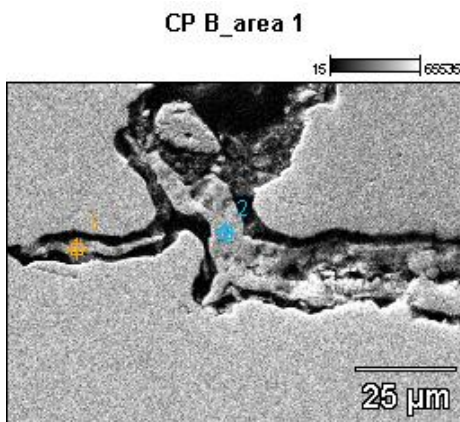


Figura 40.1: trinca 1 -região 1- EDS- aumento 1000x

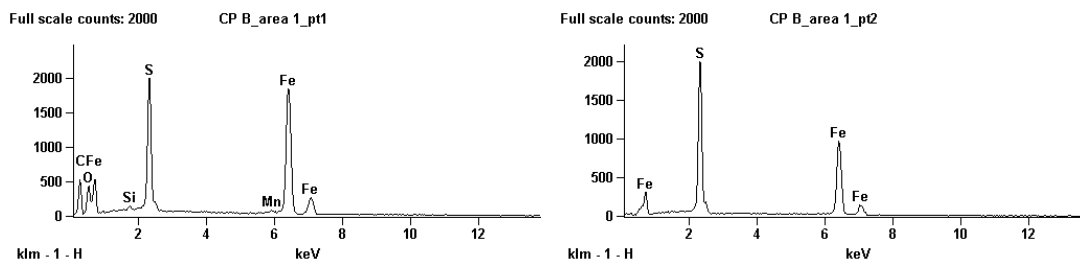


Figura 40.2: trinca 9 -região 1-EDS - pontos 1 e 2

CP B_area 2

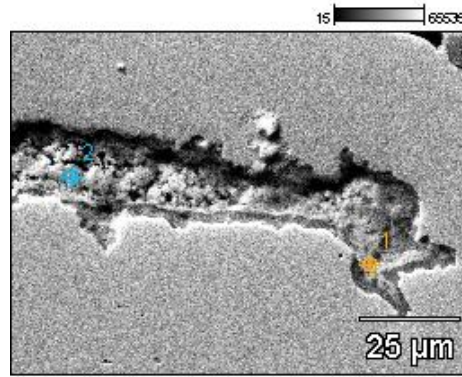


Figura 40.3: trinca 9 –região 2- EDS- aumento 1000x

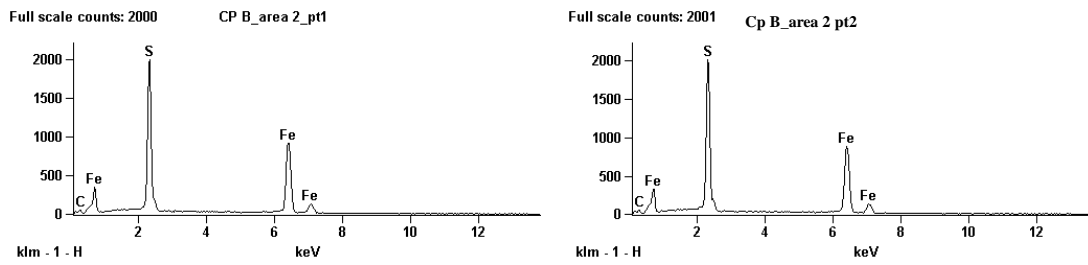


Figura 40.4: trinca 1 -região 2 -EDS - pontos 1 e 2

Trinca2:

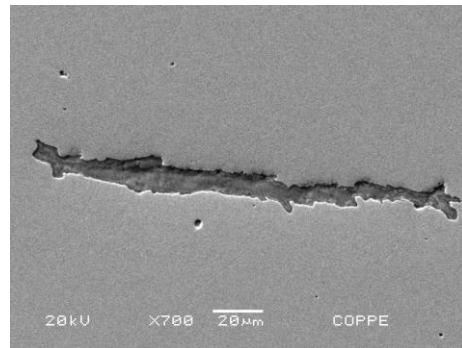


Figura 41: trinca 2- MEV- aumento 700x

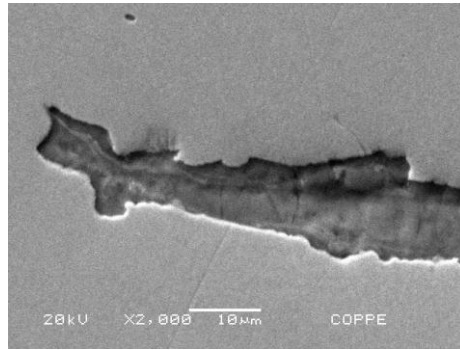


Figura 41.1: trinca 2-região 1- MEV- aumento 2.000x

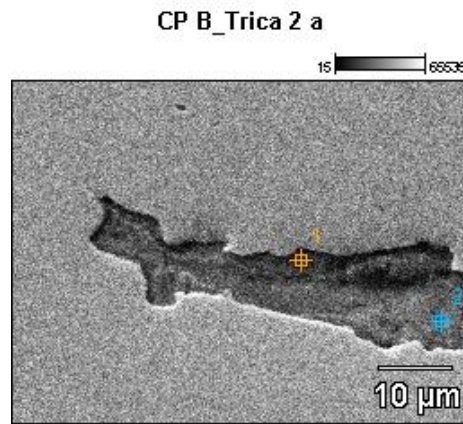


Figura 41.2: trinca 2 -região 1- EDS- aumento 2.000x

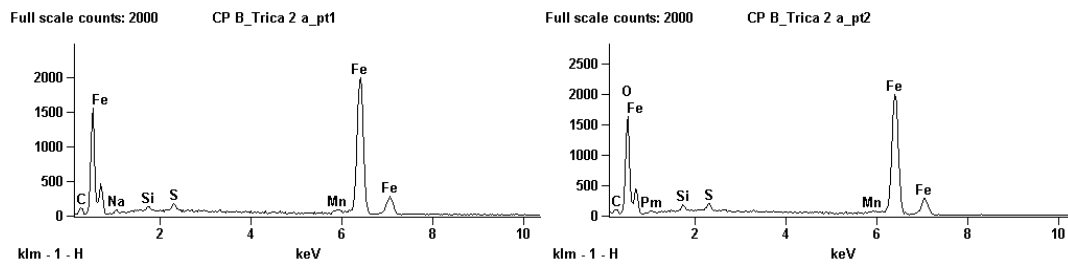


Figura 41.3: trinca 2 -região 1-EDS - pontos 1 e 2

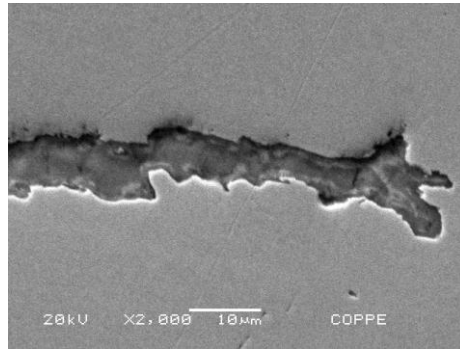


Figura 41.4: trinca 2-região 2- MEV- aumento 2.000x

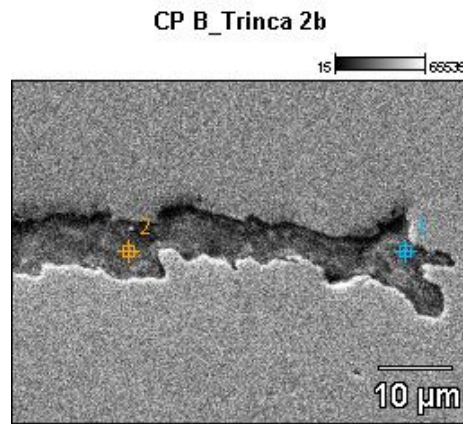


Figura 41.5: trinca 2 -região 2- EDS- aumento 2.000x

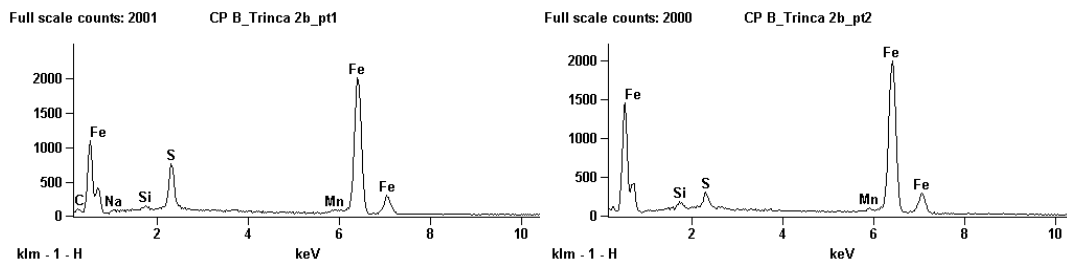


Figura 41.6: trinca 2 -região 2 -EDS - pontos 1 e 2

Trinca 3 :

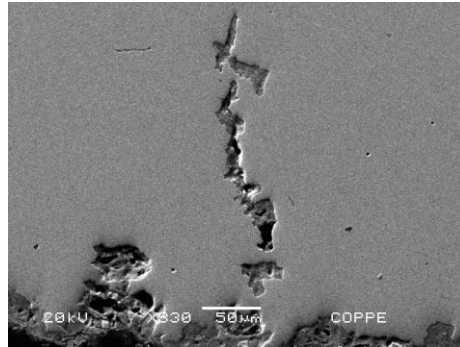


Figura 42: trinca 3- MEV- aumento 330x

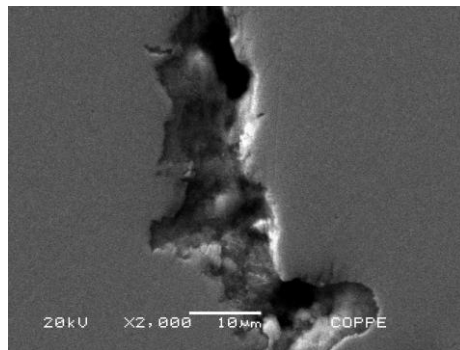


Figura 42.1: trinca 3- MEV- aumento 2.000x

CP B_Trinca 3

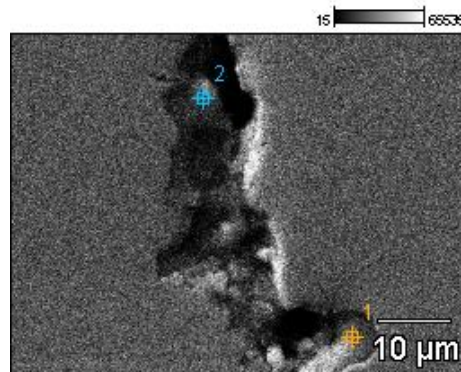


Figura 42.2: trinca 3- EDS- aumento 2.000x

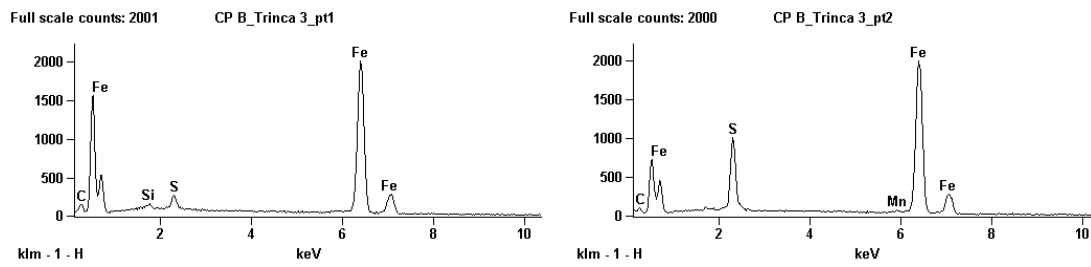


Figura 42.3: trinca 3 -EDS - pontos 1 e 2

Trinca 4 :

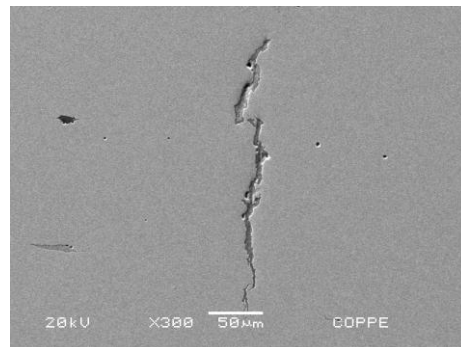


Figura 43: trinca 4- MEV- aumento 300x

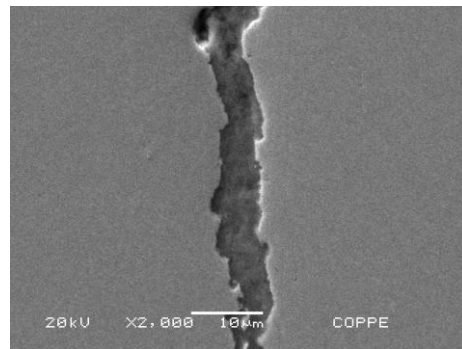


Figura 43.1: trinca 4- MEV- aumento 2.000x

CP B_Trinca 4

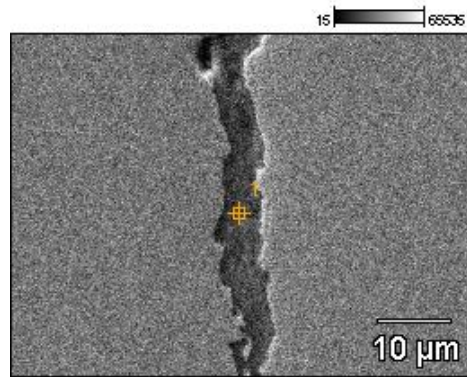


Figura 43.2: trinca 4- EDS- aumento 2.000x

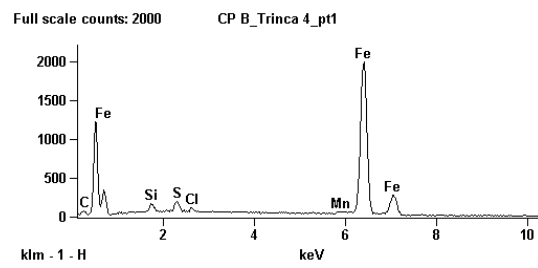


Figura 43.3: trinca 4- EDS- ponto 1

Trinca 5:

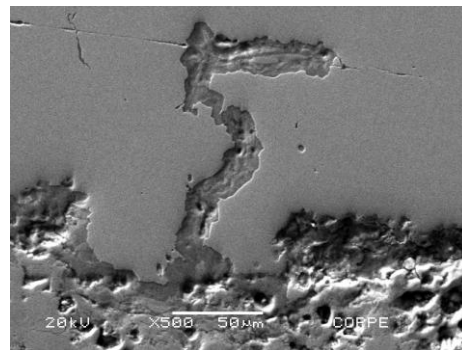


Figura 44: trinca 5- MEV- aumento 500x

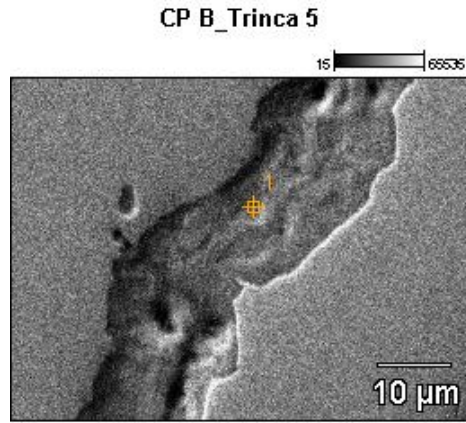


Figura 44.1: trinca 5-região 1- EDS- aumento 2.000x

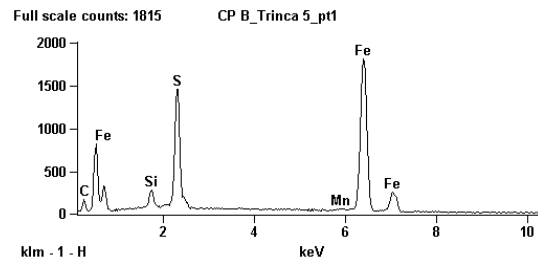


Figura 44.2: trinca 5-região 1- EDS- ponto 1

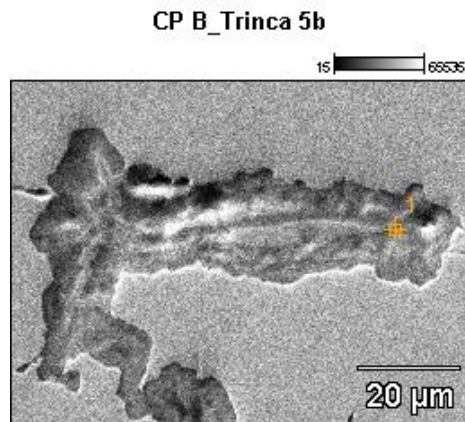


Figura 44.3: trinca 5-região 2- EDS- aumento 2.000x

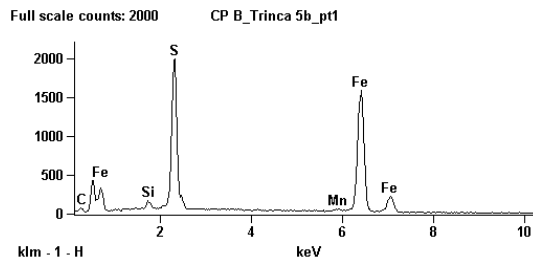


Figura 44.4: trinca 5-região 2- EDS- ponto 1

Trinca 6:

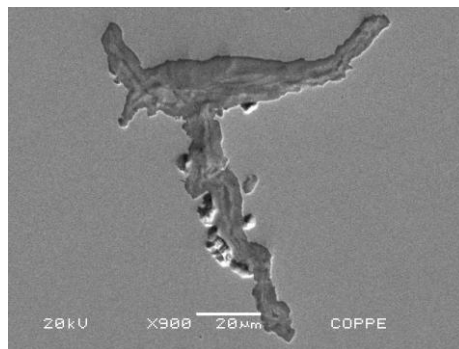


Figura 45: trinca 6- MEV- aumento 900x

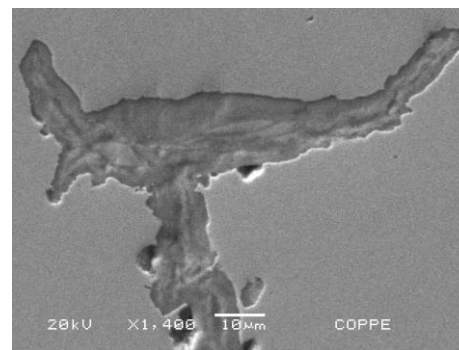


Figura 45.1: trinca 6- MEV- aumento 1.400x

CP B_Trinca 6

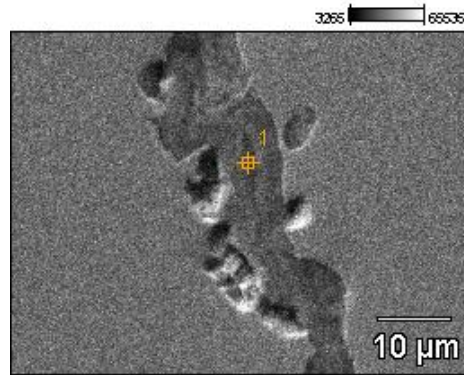


Figura 45.2: trinca 6-região 1- EDS- aumento 2.000x

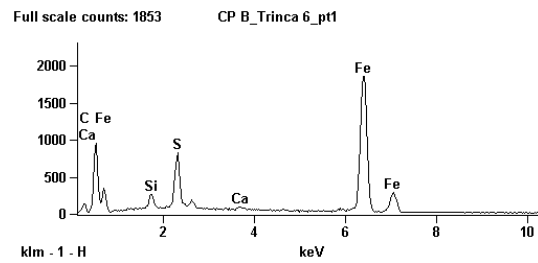


Figura 45.3: trinca 6-região 1- EDS- ponto 1

CP B_Trinca 6b

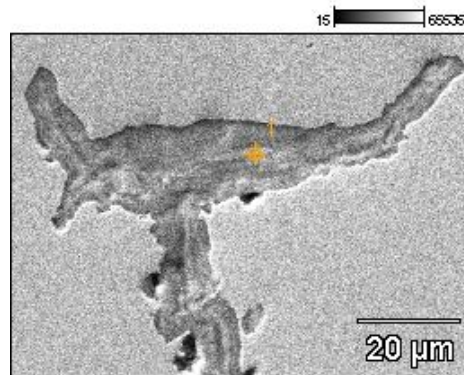


Figura 45.4: trinca 6-região 2- EDS- aumento 1.400x

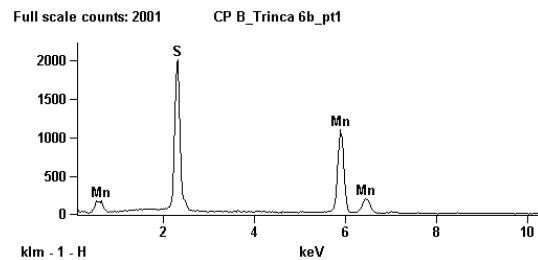


Figura 45.5: trinca 6-região 2- EDS- ponto 1

Trinca 7:

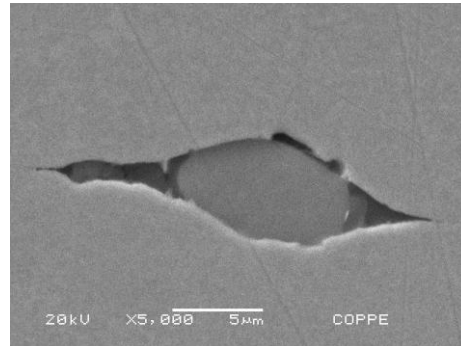


Figura 46: trinca 7- MEV- aumento 5.000x

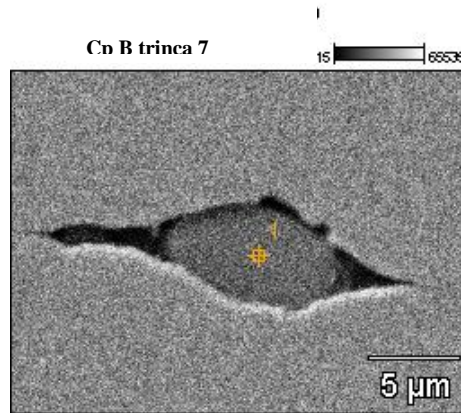


Figura 46.1: trinca 7- EDS- aumento 5.000x

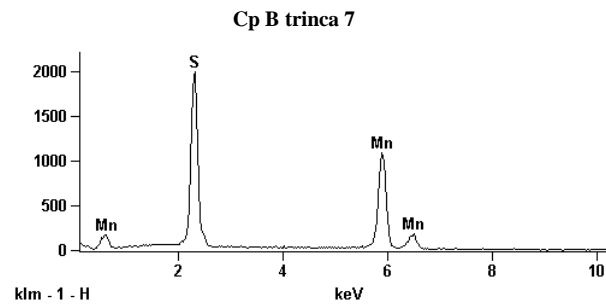


Figura 46.2: trinca 7- EDS- ponto 1

Trinca 8:

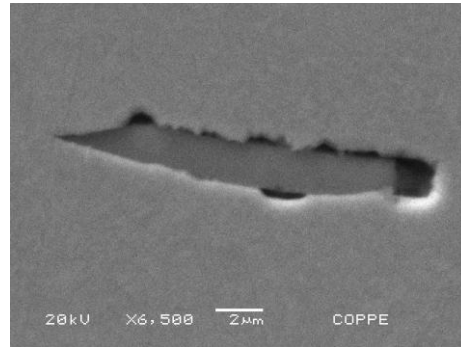


Figura 47: trinca 8- MEV- aumento 6.500x

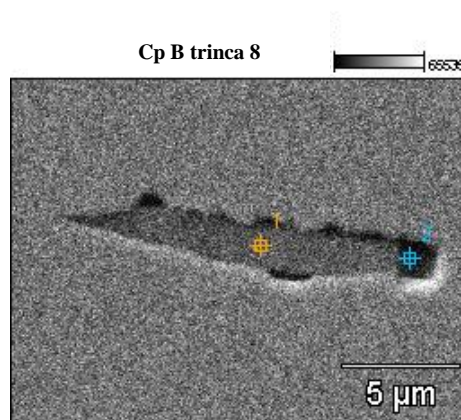


Figura 47.1: trinca 8- EDS- aumento 6.500x

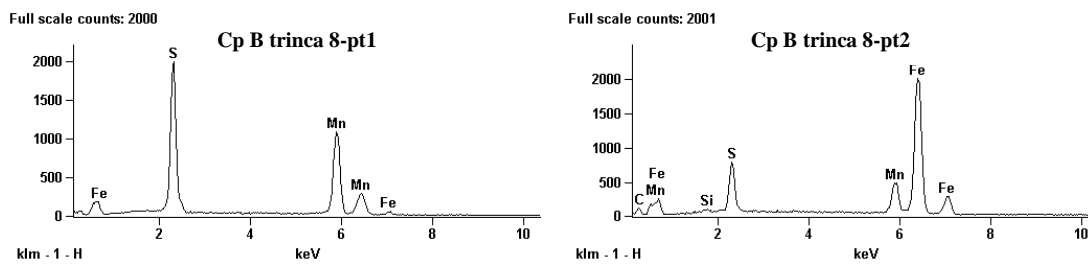


Figura 47.2: trinca 8- EDS- pontos 1 e 2

Trinca 9:

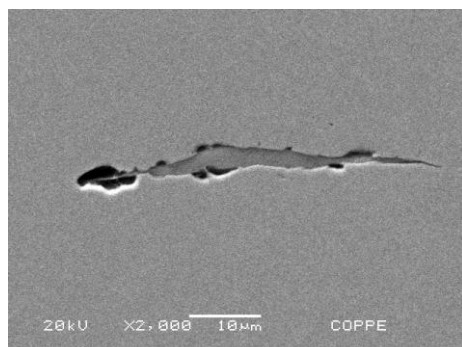


Figura 48: trinca 9- MEV- aumento 2.000x

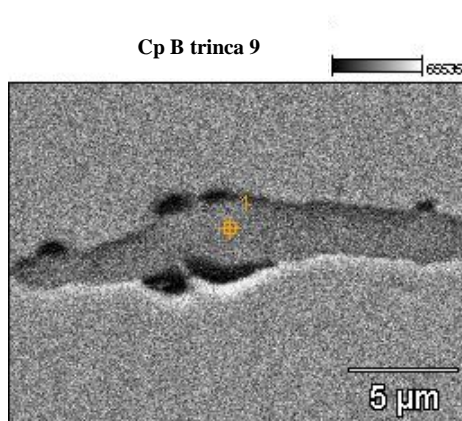


Figura 48.1: trinca 9- EDS- aumento 6.500x

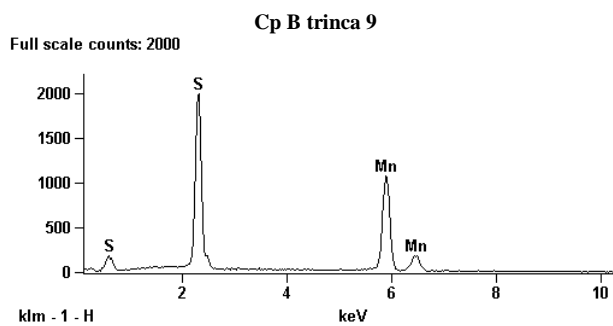


Figura 48.2: trinca 9- EDS- ponto 1

Corpo de prova C:

Inclusão 1:

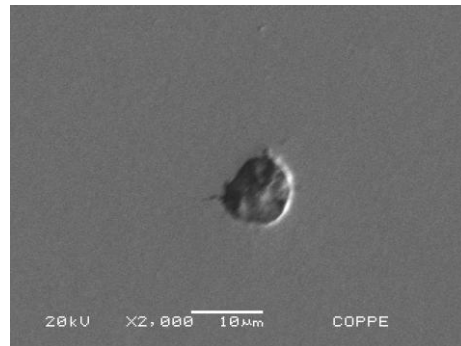


Figura 49: inclusão 1- MEV- aumento 2.000x

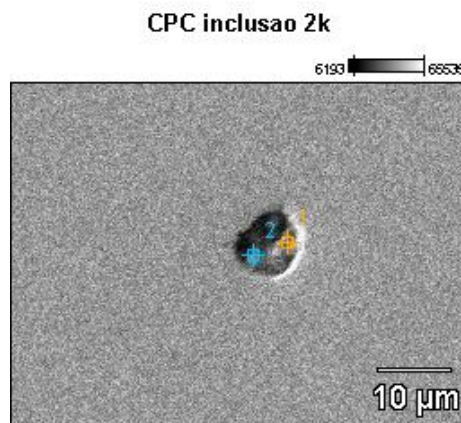


Figura 49.1: inclusão 1- EDS- aumento 2.000x

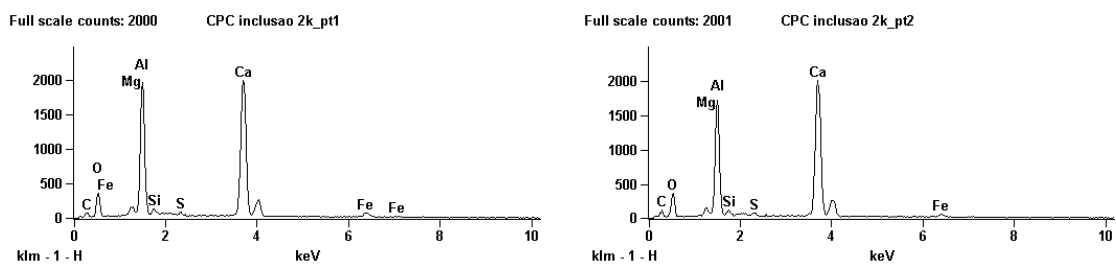


Figura 49.2: inclusão 1- EDS- pontos 1 e 2

Inclusão 2:

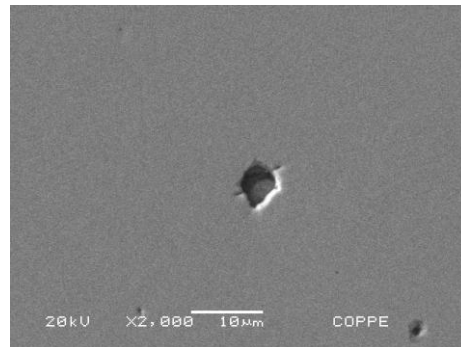


Figura 50: inclusão 2- MEV- aumento 2.000x

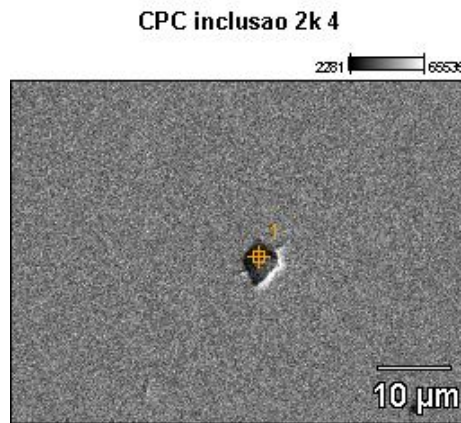


Figura 50.1: inclusão 2- EDS- aumento 2.000x

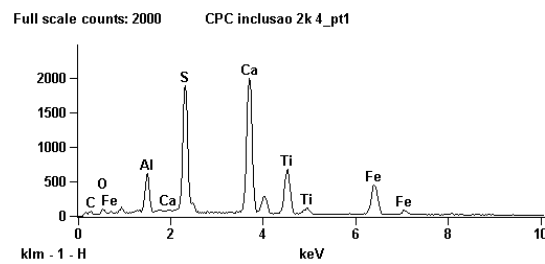


Figura 50.2: inclusão 2- EDS- ponto 1

Inclusões:

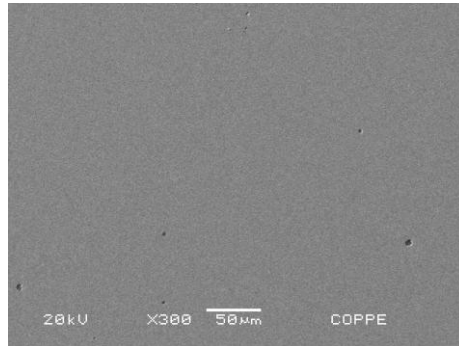


Figura 51: inclusões- MEV- aumento 300x

4-Contagem de inclusão

Foram feitas as contagens de inclusões das amostras transversais, dos tubos A e B, através da qual se pôde observar, que a amostra do tubo B apresentou uma quantidade mais elevada de inclusões distribuída ao longo da amostra, do que a do tubo A, conforme mostram as tabelas 7 e 8 :

Tabela 7: Contagem de inclusões do tubo A transversal

Tubo A	% Inclusões
Média	0,06880500
Desvio padrão	0,03206232
95%CI	0,00671064

Tabela 8: Contagem de inclusões do tubo B transversal

Tubo B	% Inclusões
Média	0,30507947
Desvio padrão	0,09679856
95%CI	0,02025994

III. Conclusão

Foi evidenciado que o cp B apresentou uma quantidade de inclusões mais elevada de MnS, essas inclusões alongadas funcionam como núcleo para a propagação de trincas, ocasionando um pior desempenho quando este submetido ao meio contendo H₂S sob carregamento constante, com o aparecimento de uma quantidade de trincas secundárias muito superior ao do cp A. O cp C no qual foi submetido a um tratamento de esferoidização das inclusões com a adição de cálcio não apresentou trincas.

IV. Bibliografia

BAKER JR., M. (2005) Stress Corrosion Cracking Study.

BASTIEN, P. e AZOU, P. , “Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension”, Proceedings First World Metallurgical Congress, ASM, Cleveland, Ohio, U.S.A., pp 535-552, 1951.

Carneiro, R.A, “The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking”, Research and Development Center, USIMINAS Steelworks, Brazil, janeiro 2002.

CARTER, T. J.; CORNISH, L. A. Hydrogen in metals. **Engineering Fracture Analysis**. N.8, p. 113-121, 2001.

CHIAVERINI, V., “ Aços e Ferros Fundidos”, ABM, 7^a edição, 2002.

CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **FileCRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99**. 1999

CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.

ELBOUJDANI, M.; SASTRI, V. S.; RENIE, R. W. Field Measurement of Hydrogen in Sour Gás Pipelines. **Corrosion engineering**. v.50, n.8, p. 636-640, 1994.

EG&G Princeton Applied Research. **Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**, AC-1

ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D., “Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-Strength Steels”, *Engineering Failure Analysis*, v. 9, pp.167-184, 2002.

FUJITA, F. E., “Theory of Hydrogen Induced Delayed Fracture of Steel”, Proceedings Second International Congress on Hydrogen in Metals, 2B10, Paris, França, pp. 1-8, junho 1977.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003

GIBALA, R.; KUMNICH, A. J. Hydrogen trapping in iron and steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 61-76. Ohio, 1984.

GOJIC, M., KOSEC, L., MATKOVIC, P., “Embrittlement Damage of Low Alloy Mn–V Steel”, *Engineering Failure Analysis*, v. 10, pp. 93–102, 2003.

Gouveia, A.S., 2007, Estudo do comportamento do Nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio. Tese de mestrado, Engenharia e Ciências dos materiais., UFRP., Paraná, Brasil.

GU, B. (1999) Mechanistic Studies on Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Near-neutral pH Environments, A Dissertation submitted to the Faculty of Graduate Studies in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, The University of Calgary, Alberta, Canadá.

HIPPERT Jr., E., “Avaliação de defeitos Planares em dutos Através de Metodologia Micromecânica”, Boletim Técnico Petrobras, Rio de Janeiro, 46 (1/2), PP. 1-20, jan./jun. 2003.

HIRTH, J. P. Theories of Hydrogen induced cracking of steels. **Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking**. Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann. p 29-39. Ohio, 1984.

KERMANI, B., MARTIN, J., ESAKLUL, K. (2006) Materials Design Strategy: Effects of H₂S/CO₂ Corrosion on Materials Selection, **Corrosion NACE Expo 2006** – Paper No. 06121.

KERMANI, M. B. Hydrogen cracking and its mitigation in the Petroleum Industry. **Hydrogen transport & cracking in metals**. Edited by Alan Turnbull. Proceedings of a Conference held at The National Physical Laboratory Teddington, UK, 1994. BRASS, A.M.; CHANFREAU, A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. **Acta mater.** v.44, n.9, p 3823-3831, 1996

KOT, R. Hydrogen Attack, Detection, Assessment and Evaluation, **10th Asia-Pacific Conference on Non-Destructive Testing**, 17-21 September 2001, Brisbane.

LÓPEZ, D. A., PÉREZ, T., SIMISON, S. N. “The Influence of Microstructure and Chemical Composition of Carbon and Low Alloy Steels in CO₂ Corrosion. A State-of-the-Art Appraisal”, *Materials and Design*, v. 24, pp. 561-575, 2003.

LUKITO, H. e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., “Susceptibility of Medium-Strength Steels to Hydrogen-Induced Cracking”, *Corrosion Science*, v. 39, pp. 2151-2169, 1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

MERRICK, R.D. An overview of hydrogen damage to steels at low temperatures. **Materials Performance and Design**, v. 28, n. 2, p. 53-55. 1989.

MODENESI, P.J. (2004) Soldabilidade dos Aços Transformáveis, UFMG. *Nature*, v. 169, pp. 842-843, 1952.

PARVATHAVARTHINI, N; SAROJA, S.; DAYAL, R. K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability 9%Cr – 1%Mo ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**. 264, p. 35-47, 1999.

PETCH, N. J. e STABLES, P., “Delayed Fracture of Metals under Static Load”, POUND, B. G., “Hydrogen Trapping In Work-Hardened Alloys”, *Acta Metallurgical Materials*, v. 39, n. 9, pp. 2099-2105, 1991. pp. 378 – 379, 2001.

PRONSATO, M. E., BRIZUELA, G., JUAN, A., “The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation”, *Applied Surface Science*, v. 173,

ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS 4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe. **British**

SILVA, P.R. Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de

petróleo, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás (PRH-24)**, Curitiba. pp. 28. 2000.

SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002

SMIRNOV, L. I., “Effect of Interaction of Dissolved Hydrogen Atoms Upon Metals Strength and Plasticity”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 22, n°2/3, pp. 229-302, 1997. Citado em OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, RJ Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.

TAKAHASHI, A., HARA, T., “Comparison between Full Scale Tests using the Cracking Susceptibility of and Small Scale Tests in Eval- “Line Pipe in Sour Environment”, *ISIJ International*, Vol. 36 (1996). No. 2, pp. 229-234, Japan, junho 1995

TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B. e FERRIS, D. H., “Modelling of Thermal Desorption of Hydrogen from Metals”, *Materials Science and Engineering*, v. A238, pp. 317-328, 1997

VIANNA, C., 2005, Comportamento mecânico do aço API 5L X-60 com e sem hidrogênio. Tese de mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering Fracture Mechanics**, n. 7, p. 427-450, 2000