JANETH MARLENE QUISPE AVILÉS

INVESTIGAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A SUSCETIBILIDADE AO
TRINCAMENTO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO (HIC) E PARÂMETROS DE
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE TUBOS DE AÇOS ARBL GRAUS API 5L
X65 E X80

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo

2017

JANETH MARLENE QUISPE AVILÉS

INVESTIGAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A SUSCETIBILIDADE AO TRINCAMENTO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO (HIC) E PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE TUBOS DE AÇOS ARBL GRAUS API 5L X65 E X80

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, ____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Janeth Marlene Quispe Avilés

INVESTIGAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A SUSCETIBILIDADE AO TRINCAMENTO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO (HIC) E PARÂMETROS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE TUBOS DE AÇOS ARBL GRAUS API 5L X65 E X80 / J. M. Q. A.
-- versão corr. -- São Paulo, 2017, 173p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço Microligado 2.Trincamento Induzido pelo Hidrogênio 3.Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 4.Corrosão 5.Acido Sulfídrico

Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades.

Agradeço a meu orientador Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo pelo apoio, pela confiança e pelo constante apoio durante a realização da pesquisa, transmitindo os conhecimentos fundamentais para a elaboração deste trabalho.

Agradeço à Dra. Neusa Alonso- Falleiros, pela paciência e dedicação durante esta etapa, pela confiança e apoio sendo possível a realização deste trabalho.

Agradeço e dedico este trabalho a minha família, a meus pais Rafael A. Quispe Allca, minha mãe Juana Avilés Villalta, minhas irmãs Milagros Katherine Quispe Avilés e Lady Elizabeth Quispe Avilés pelo apoio e motivação durante estes anos, pelo fortalecimento e apoio na realização de meus objetivos.

Ao Dr. Duberney Hincapie-Ladino, por todo o auxílio prestado na realização deste trabalho, pela disponibilidade e amizade que sempre me brindou e a meus amigos do laboratório LPE da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP, pela amizade, sendo uma companhia sempre agradável.

A meu amigo Víctor Hugo L. Solis pela amizade e apoio incondicional durante esta etapa da minha vida,

Aos técnicos do Departamento de Metalurgia da USP, em especial Antônio Lívio da Silva Nunes pelo grande auxílio e gentileza durante a realização das práticas laboratoriais deste trabalho.

À CBMM, pelo suporte à pesquisa através do “Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento de Aços Alta Resistência Baixa Liga - ARBL desenvolvido pela FUSP com o apoio da CBMM”, projeto número 2125.

RESUMO

Atualmente a maior parte da energia consumida no mundo provém de fontes como carvão, petróleo e gás natural. Nas últimas décadas, o aumento na demanda por petróleo e gás natural teve como resultado um grande aumento no uso de tubos de aço para transportar estes produtos por longas distâncias.

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) produzidos de acordo com a norma API 5L são atrativos para estas aplicações por apresentarem boas propriedades mecânicas e soldabilidade aliadas a baixos custos. Entretanto, nestas aplicações os materiais são expostos a meios corrosivos com altos teores de H_2S , tornando-os susceptíveis aos danos provocados pelo hidrogênio. Dentre estes um dos mais importantes é o trincamento induzido pelo hidrogênio (*hydrogen induced cracking* – HIC).

Neste trabalho a resistência à corrosão e ao HIC de dois aços API 5L X65, cujas composições diferem principalmente com relação aos teores de Mn e de Nb, e de um aço API 5L X80 comercial foi investigada na solução A da norma NACE TM0284-2011. A avaliação da resistência à corrosão foi realizada em solução naturalmente aerada ou desaerada sem e com saturação com H_2S por meio de ensaios de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Análises microestruturais por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para correlacionar a microestrutura com os dois parâmetros investigados.

As análises por MO e MEV mostraram que os dois aços API 5L X65 possuem inclusões uniformemente distribuídas em uma matriz ferrítica com ilhas de perlita degenerada e microconstituintes M/A (martensita/ austenita) nos contornos de grão da ferrita. Por sua vez, o aço API 5L X80 apresentou matriz ferrítica com microconstituintes M/A, e inclusões de formas arredondadas e irregulares em maior número e distribuídas de forma irregular.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que, para os três aços, a resistência à corrosão diminui sensivelmente na presença de H_2S . Por outro lado, os ensaios de impedância evidenciaram aumento da resistência à corrosão com o tempo de imersão em todos os meios, provavelmente associado à formação de produtos de corrosão insolúveis e que precipitam sobre a superfície dos aços. Todos os ensaios mostraram que os dois aços API 5L X65 são mais resistentes à corrosão que o aço API 5L X80.

Os ensaios de HIC mostraram que os dois aços API 5L X65 não são suscetíveis a este tipo de falha, contrariamente ao aço API 5L X80. Neste último houve formação de trincas da parte central e inferior (interna) da amostra fornecida em forma de tubo. A análise do caminho de propagação da trinca mostrou a presença de inclusões ricas em Mn e S, indicando que elas têm um papel relevante no mecanismo de trincamento.

Os resultados de todos os ensaios de corrosão mostraram que o aço experimental API 5L X65 produzido pela CBMM com baixos teores de Mn e altos teores de Nb apresentou resistência à corrosão ligeiramente superior ao aço API 5L X65 comercial, indicando ser esta composição promissora para aplicações em meios *sour*.

Palavras-chave: Aço Microligado, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Corrosão, Trincamento Induzido pelo Hidrogênio, Ácido Sulfídrico.

ABSTRACT

Currently most of the energy consumed in the world comes from sources such as coal, oil and natural gas. In recent decades the increase in demand for oil and natural gas has resulted in a large increase in the use of steel tubes to transport these products over long distances.

High strength low alloy (HSLA) steels produced according to the API 5L standard are attractive for these applications because they have good mechanical properties and weldability combined with low costs. However, in these applications the materials are exposed to corrosive media with high levels of H_2S , making them susceptible to damage caused by hydrogen. Among them, one of the most important is hydrogen-induced cracking (HIC).

In this work the resistance to corrosion and HIC of two API 5L X65 steels, whose compositions differ mainly with respect to their Mn and Nb contents, and a commercial API 5L X80 steel were investigated in solution A of the NACE standard TM0284-2011. The evaluation of the corrosion resistance was carried out in naturally aerated or in deaerated solution without and with saturation with H_2S by means of open circuit potential tests, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Microstructural analysis by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were performed to correlate the microstructure with the two investigated parameters.

OM and SEM analyzes showed that the two API 5L X65 steels have inclusions evenly distributed in a ferritic matrix with degenerated perlite islands and M/A (martensite/austenite) microconstituents at the perlite grain boundaries. In turn, the API 5L X80 steel presented a ferritic matrix with M/A microconstituents and round-shaped and irregular-shaped inclusions in greater number and irregularly distributed.

The results of the electrochemical tests showed that, for all three steels, the corrosion resistance decreases significantly in the presence of H_2S . On the other hand, the EIS tests showed an increase in corrosion resistance with immersion time in all media, which is probably due to the formation of insoluble corrosion products that precipitate on the steels surfaces. All assays showed that the two API 5L X65 steels are more resistant to corrosion than the API 5L X80 steel.

The HIC assays showed that the two API 5L X65 steels are not susceptible to this type of failure, unlike the API 5L X80 steel. In the latter there was cracks formation in the central and lower (inner) part of the sample supplied as a tube. The analysis of the crack propagation path showed the presence of Mn and S-rich inclusions, indicating that they play a key role in the cracking mechanism.

The results of all corrosion tests showed that the experimental steel API 5L X65 produced by CBMM with low Mn contents and high levels of Nb exhibited slightly higher corrosion resistance than the API 5L X65 commercial steel, indicating that this composition is promising for sour media applications.

Keywords: Microalloyed Steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion, Hydrogen Induced Cracking, Hydrogen Sulfide.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 AÇOS ARBL - INTRODUÇÃO	4
3.2 HISTÓRICOS DOS AÇOS ARBL	5
3.3-ESPECIFICAÇÕES PARA TUBULAÇÕES DE ACORDO COM A MERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API)	7
3.4 METALURGIA- FÍSICA DE AÇOS MICROLIGADOS	13
3.4.1 AÇOS LAMINADOS TERMOMECHANICAMENTE COM RESFRIAMENTO CONTROLADO (TMCP)	17
3.4.2 ELEMENTOS DE LIGA DOS AÇOS ARBL	20
3.5 DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO	26
3.5.1 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	28
3.5.2 FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO(HIC)	29
3.6 AÇOS ARBL PARA APLICAÇÃO SOUR	31
3.6.1 A INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A ESTRUTURA CRISTALINA DOS AÇOS ARBL	33
3.7 CORROSÃO DE AÇOS ARBL EM MEIO CONTENDO H ₂ S	38
3.8-ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY – EIS) APLICADA AO ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇOS ARBL	40
4.- MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1- MATERIAIS	44
4.2 MÉTODOS	45
4.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	46
4.2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	51
4.2.4 MORFOLOGIA DA CORROSÃO	56

4.2.5 ENSAIOS DE TRINCAMENTO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO (HIC)	56
5. RESULTADOS	62
5.1 ANÁLISES E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES	62
5.1.1 AÇO API 5L X65LMn	62
5.1.2 AÇO API 5L X65 E	64
5.1.3 AÇO API 5L X 80	66
5.2 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS	70
5.2.1 AÇO API 5L X65 LMn	70
5.2.2 AÇO I 5L X65 E	73
5.2.3 AÇO API 5L X 80	75
5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	78
5.3.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO	78
5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	80
5.3.3 COMPORTAMENTO DE IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO PARA OS AÇOS API 5L X65LMn, X65E e X80 NA SOLUÇÃO A (NACE TM0284-11) DESAERADA E SATURADA COM H ₂ S.	90
5.3.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	106
5.4. TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO (HIC)	109
5.4.1 ENSAIOS DE HIC PARA O AÇO API 5L X65LMn	110
5.4.2 ENSAIOS DE HIC PARA O AÇO API 5L X65E	111
5.4.3 ENSAIOS DE HIC PARA O AÇO API 5L X80	113
6 DISCUSSÃO	119
6.1 MICROESTRUTURA	119
6.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLOGIA DA CORROSÃO	122
6.3 TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO	126
7 CONCLUSÕES	128
8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	130
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
APENDICE	154

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a laminação controlada.	16
Figura 3.2- Variação do tamanho de grão da austenita e da nucleação posterior de ferrita a partir desta em função da temperatura aplicada durante o processo.	16
Figura 3.3- Evolução dos aços usados na fabricação de tubos com grande diâmetro. L.C (Laminação Controlada), R.A. (Resfriamento Acelerado).	18
Figura 3.4- Constituintes microestruturais predominantes em aços API. L.C.C (Laminação Controlada), R.A. (Resfriamento Acelerado).	19
Figura 3.5- Classificação dos danos devido ao hidrogênio	27
Figura 3.6- Exemplo de bolhas e trinca produzidas pelo hidrogênio em aço baixo carbono exposto ao meio contendo H ₂ S	30
Figura 3.7- Representação esquemática da formação de H atômico e da nucleação e propagação de trincas na microestrutura de um aço.	35
Figura 3.8-- Micrografia por MEV da seção transversal de uma amostra de aço ARBL X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. A micrografia evidencia a presença de uma inclusão de óxido de alumínio no caminho de propagação da trinca	36
Figura 4.1 - Máquina de corte Isomet 100 da Buehler, modelo: Precision Saw, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.	48
Figura 4.2- Máquina com controlador eletrônico de embutimento metalográfico TECLAGO EM30D, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.	48
Figura 4.3- Lixadeira Arotec Aropol 2V, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT	49
Figura 4.4- Máquina de polimento Sultrade, Struers, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.	49
Figura 4.5- Microscópio óptico Olympus BX60M, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.	50
Figura 4.6- Microscópio eletrônico de varredura Olympus <i>Phillips</i> XL -30, pertencente ao Laboratório de Microscopia e de Força atômica do PMT.	50
Figura 4.7- Amostras embutidas para os exames microestruturais e análises das inclusões.	51

Figura 4.8-- Amostra embutida e provida de contato elétrico com haste de aço inoxidável para os ensaios eletroquímicos.	52
Figura 4.9- Célula eletroquímica pronta para a realização dos ensaios, com mangueiras para desaeração e indicação dos eletrodos.	53
Figura 4.10- Sistema de desaeração do eletrólito; (b) Eletrólito transferido até a célula eletroquímica.	54
Figura 4.11- Potenciostato μ AUTOLAB type II utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos, pertencente ao LPE-PMT.	56
Figura 4.12- Indicação da posição dos corpos de prova extraídos para os ensaios de HIC.	57
Figura 4.13-. Esquema do arranjo experimental para ensaios de HIC, com detalhes dos fluxômetros para introdução de gases e solução de NaOH para lavagem do excesso de gases. Ensaios foram realizados no interior de uma capela.	59
Figura 4.14- Disposição dos corpos-de-prova dentro da célula, sugerida pela norma NACE TM 0284-2011.	59
Figura 4.15-(a) Recipiente de purga; (b) Célula de ensaio de HIC.	60
Figura 4.16- Célula com os corpos-de-prova durante o período de realização do ensaio de HIC.	60
Figura 4.17- Amostras obtidas dos corpos de provas do ensaio HIC prontas para as práticas metalográficas.	61
Figura 5.1-- Imagem por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65LMn. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção longitudinal à direção de laminação.	62
Figura 5.2-(a) Imagem de elétrons retroespalhados de inclusão encontrada no aço X65LMn. (b) Análise química por EDS da região mostrando tratar-se de inclusão de Ca, Al, Ti e Mn.	63
Figura 5.3- Imagem por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65E. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção longitudinal à direção de laminação.	64
Figura 5.4-- (a) Imagem de elétrons retroespalhados de uma inclusão para o aço X65E. (b) Análise química por EDS da inclusão indicando a presença de Ca, Al e Mg.	65

Figura 5.5- Imagem por MO com a distribuição das inclusões do aço API 5L X80 comercial. Duas regiões: (a) inclusões arredondadas e (b) inclusões irregulares. Polimento 1µm sem ataque. Seção longitudinal à direção de laminação. 67

Figura 5.6-(a) Imagem de elétrons retroespalhados de uma inclusão para o aço API 5L X80 comercial. (b) Análise química por EDS da inclusão indicando a presença de Al e Ca. 68

Figura 5.7-(a) Imagem de elétrons retroespalhados de duas inclusões com formato não-arredondado para o aço API 5L X80 comercial. (b) e (c) Análise química por EDS das inclusões indicando a presença de Al, O, S e Mn. 69

Figura 5.8- Microestrutura da região central da seção transversal do aço API 5L X65 LMn. Ataque: Nital 2%. MO. 71

Figura 5.9- Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65 LMn- região transversal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%. 70

Figura 5.10- Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65 LMn. Nital 2Ataque: %. Seção longitudinal à direção da laminação. 72

Figura 5.11- Microestrutura da região central da seção transversal do aço API 5L X65E. Ataque: Nital 2%. MO. 74

Figura 5.12-- Imagem por elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65E. Ataque: Nital 2%. Seção transversal à direção de laminação. 74

Figura 5.13- Imagem por elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65E. Ataque: Nital 2%. Seção longitudinal à direção de laminação. 75

Figura 5.14- Microestrutura da região central da seção transversal do aço API 5L X80 comercial. Ataque: Nital 2%. MO. 76

Figura 5.15-- Imagem por elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X80 comercial. Ataque: Nital 2%. Seção transversal à direção da laminação. 77

Figura 5.16-- Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X80 comercial. Ataque: Nital 2%. Seção longitudinal à direção da laminação. 77

Figura 5.17- Variação do OCP em função do tempo de imersão em solução A (NACE TM0284-11) aerada, desaerada sem e com saturação de H₂S para os três aços. Tempo de imersão total de 24h. 79

Figura 5.18— Gráfico de barras do valor do OCP após 24 horas de imersão dos aços em solução A (NACE TM0284-11) aerada, desaerada sem e com saturação de H₂S. 80

Figura 5.19- Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 1 h de imersão na solução A (NACE TM0284-11) naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H₂S para os aços a) X65LMn; b) X65E; c) X80. 82

Figura 5.20-- Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 12 h de imersão na solução A (NACE TM0284-11) naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H₂S para os aços a) X65LMn; b) X65E; c) X80. 83

Figura 5.21- Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 24 h de imersão na solução A (NACE TM0284-11) naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H₂S para os aços a) X65LMn; b) X65E; c) X80. 84

Figura 5.22- Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 24 h de imersão dos aços X65LMn, X65E e X80 na solução A da NACE TM0284-11: a) naturalmente aerada; b) desaerada com N₂; c) desaerada com N₂ e saturada com H₂S. 86

Figura 5.24- Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases em função do tempo de imersão na solução A da NACE TM0284-11 desaerada com N₂ para o aço: a) X65LMn; b) X65E; c) X80. 89

Figura 5.25-. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) em função do tempo de imersão do aço X65LMn na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação de H₂S. Tempo total de imersão 24h. 91

Figura 5.26- Imagem por MO da superfície do aço API 5L X65LMn após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. Tempo de imersão de 24h. 92

Figura 5.27-(a) Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X65LMn após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. (b) Análise química por EDS de toda a região apresentada em (a), nota-se a presença de Fe, Mn, Na, Cl, O e S. (c) Detalhe de corrosão em torno de inclusões, imagem por elétrons retroespalhados. (d) Espectro EDS obtido sobre a inclusão indicada com a seta em (c), nota-se a presença de Ca, Fe, O e S. Tempo de imersão de 24h 94

Figura 5.28- Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) em função do tempo de imersão do aço X65E na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação de H₂S. Tempo total de imersão 24h. 95

Figura 5.29- Imagem por MO da superfície do aço API 5L X65E após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. Tempo de imersão de 24h. 96

Figura 5.30-- Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X65E após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. Tempo de imersão de 24h. 97

Figura 5.31(a) Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X65E após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. (b) Análise química por EDS de toda a região apresentada em (a), nota-se a presença de Fe, Mn e S. (c) Detalhe de regiões com corrosão localizada, imagem por elétrons retroespalhados. (d) Espectro EDS obtido sobre a região indicada com a seta em (c), nota-se a presença de Fe, O e S. Tempo de imersão de 24h.- 98

Figura 5.32- Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) em função do tempo de imersão do aço X80 na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação de H₂S. Tempo total de imersão 24h. 99

Figura 5.33- Imagem por MO da superfície do aço API 5L X80 após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. Tempo de imersão de 24h. 100

Figura 5.34- Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X80 após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. Tempo de imersão de 24h. 101

Figura 5.35-(a) Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X80 após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S. (b) Análise química por EDS de toda a região apresentada em (a), nota-se a presença de Fe, Ca, O e S. (c) Detalhe de uma região com incidência de corrosão localizada, imagem por elétrons retroespalhados. (d) Espectro EDS obtido sobre a o local indicado com a seta em (c), nota-se a presença de Mn, Fe, O e S. Tempo de imersão de 24h

Figura 5.36-- Imagens por MEV após 24h de imersão em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S para o aço (a) X65LMn, (b) X65E, (c) X80. Todas as micrografias foram obtidas com a mesma ampliação.103

Figura 5.37-- Imagens por MEV após 12h de imersão em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S para o aço (a) X65LMn, (b) X65E, (c) X80. Todas as micrografias foram obtidas com a mesma ampliação. Amostras polidas. 105

Figura 5.38-- Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços API 5L X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição aerada.107

Figura 5.39-- Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição desaerada. 107

Figura 5.40-- Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição desaerada com saturação de H_2S . 108

Figura 5.41- Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços API 5L X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição desaerada com saturação de H_2S , tempo de imersão 2h. 109

Figura 5.42- Micrografia óptica do aço API 5L X65LMn após ensaio HIC. Polimento $1\mu m$ sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011). 110

Figura 5.43- Imagem de elétrons retroespalhados do aço API 5L X65LMn após ensaio HIC. Polimento $1\mu m$ sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011). 111

Figura 5.44- Micrografia óptica do aço API 5L X65E após ensaio HIC. Polimento $1\mu m$ sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011). 112

Figura 5.45- Imagem de elétrons retroespalhados do aço API 5L X65E após ensaio HIC. Polimento $1\mu m$ sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011). 112

Figura 5.46- Micrografia óptica para o aço API 5L X80 após ensaio de HIC. Polimento $1\mu m$ sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (norma NACE TM0284-2011). 113

Figura 5.47- Micrografia óptica para o aço API 5L X80 após ensaio de HIC. Polimento 1µm sem ataque. Seção transversal à direção de laminação, região com presença de trincas (norma NACE TM0284-2011). 114

Figura 5.48- Micrografia óptica para o tubo API 5L X80 após ensaio HIC. Polimento 1µm sem ataque. Seção transversal à direção de laminação, zona das trincas (norma NACE TM0284-2011). 114

Figura 5.49- Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 µm, ataque Nital 2%. Visualização da trinca principal. 115

Figura 5.50- Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 µm, ataque Nital 2%. 115

Figura 5.51- Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 µm, ataque Nital 2%. 116

Figura 5.52- Imagem de elétrons secundários da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 µm, ataque Nital 2%. 117

Figura 5.53- Espectros EDS obtidos nos pontos “EDS 1, 2 e 3” da Figura 5.51, é possível identificar a presença de S (EDS 1 e 2) e Mn (EDS 1, 2 e 3) nas inclusões. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Diferenças entre níveis PSL 1 e PSL 2.	10
Tabela 3.2 Resistência mecânica requerida para PSL 2	11
Tabela 3.3 Características dos tubos API 5L a partir do Grau X52	12
Tabela 3.4 Elementos liga dos aços ARBL.	25
Tabela 3.5 Energia de ligação do hidrogênio com os diferentes <i>traps</i> na microestrutura de aços ARBL	34
Tabela 4.1. Características dos tubos API 5L utilizados	45
Tabela 4.2 Composição química dos aços API 5L X65LMn, API 5L X65E e API 5L X80 (porcentagem em peso).	45
Tabela 4.3 Distribuição das amostras	46
Tabela 4.4 Composição da Solução A norma NACE TM 0284-2011	52
Tabela A.1 Resumo da discussão: Inclusões e Microestrutura	154
Tabela A.2 Resumo da discussão: Ensaio Eletroquímico	155
Tabela A.3 Resumo da discussão: Ensaio de Trincamento Induzido pelo Hidrogênio (HIC)	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API:	American Petroleum Institute
ARBL:	Alta Resistência Baixa Liga
ASTM	American Society for Testing and Materials
CE:	Carbono Equivalente
E:	Potencial de Eletrodo
$E_{B \text{ oxidado}/B \text{ reduzido}}$:	Potencial de Eletrodo de Equilíbrio da espécie B.
E_{corr} :	Potencial de Corrosão
ECS:	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS:	Energy Dispersive Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
F/FA:	Ferrita/ Ferrita Acicular
F/P:	Ferrita/Perlita
H ₂ S:	Ácido Sulfídrico, Sulfeto de Hidrogênio
HE:	Hydrogen Embrittlement (Fragilização por Hidrogênio)
HIC:	Hydrogen Induced Cracking (Trincamento Induzido por Hidrogênio)
HSLA:	High Strength Low Alloy (Alta Resistência Baixa Liga)
HTP:	High Temperature Processing
$ i $:	Densidade de Corrente
IIW	International Institute of Welding
M/A:	Microconstituente agregado de martensita e austenita
MEV:	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO:	Microscópio Óptico
MPa:	Mega Pascal
NACE:	National Association of Corrosion Engineers
OCP	Open Circuit Potential
Pcm	Parameter of crack measurement
Psi:	Pounds per square inch (Libras por polegada quadrada)
PSL:	Product Specification Level
Rp:	Resistência de Polarização
SOHIC:	Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking
SRT:	Slab Reheating Temperature
SSC:	Sulfide Stress Cracking

SSCC: Sulfide Stress Corrosion Cracking (Trincamento por Corrosão sob Tensão associada a Sulfeto)

TMCP: Thermo Mechanical Controlled Process

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente uma grande quantidade de energia é utilizada no mundo inteiro. Anualmente são produzidas bilhões de toneladas de combustíveis fósseis, que provém de fontes tais como carvão, petróleo e gás natural. Estas representam a maior parte da energia total consumida no mundo.

Segundo CANELAS (2007), o petróleo é uma fonte de energia primária. A amplitude do consumo de seus derivados (como por exemplo: combustível automotivo, geração de energia elétrica e calefação) fazem do petróleo uma fonte energética fundamental para a economia de todos os países. O aumento na demanda de petróleo e gás natural nas últimas décadas teve como resultado um grande aumento no uso de tubos de aço para transportar os produtos por longas distâncias.

Para o transporte e extração de gás natural e petróleo são empregados tubos de aço de alta resistência que atendem às especificações da norma API 5L. Segundo RAKHSHKHORSHID et al. (2011), os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) respondem satisfatoriamente às condições de alta pressão de operação, sendo empregados na construção de gasodutos extensos. Estudos indicam que os aços ARBL de alto grau (X65 e X80) usados na construção de tubulações para o transporte de petróleo e gás associam alta resistência mecânica com elevada ductilidade, além de propiciarem a redução dos custos do material de fabricação, baixos custos de manutenção e certa facilidade de soldagem (KOO et al., 2003).

O ambiente agressivo das jazidas de petróleo e gás contém altas quantidades de H_2S , formando uma solução altamente corrosiva conhecida como *sour gas*. Quando os aços ARBL estão expostos a meios contendo H_2S podem sofrer danos devido ao hidrogênio. Estes são iniciados com a corrosão na superfície, onde são produzidos átomos de hidrogênio que são absorvidos na microestrutura do metal. Uma vez no interior do aço, o hidrogênio pode levar à nucleação e propagação de trincas danificando as tubulações, podendo

ocasionar falhas dos dutos e provocar danos ambientais, econômicos e sociais (MOHTADI-BONAB, 2015).

A fragilização de tubos para transporte de petróleo e gás natural é um dos problemas mais relevantes na indústria petrolífera (RIVAS et al., 2011). O LabH₂S (Laboratório de H₂S – Ensaio com Gases Especiais), localizado no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do PMT (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) possui uma linha de pesquisa, ativa desde 2009, denominada “Desenvolvimento de Aços ARBL”. Através de auxílios à pesquisa e da infraestrutura existente no LabH₂S, já foram realizados vários estudos (OKAMOTO (2010), RAMIREZ (2012), HINCAPIE-LADINO (2012), RUSSO (2014), BRANDÃO (2015), LOPES DA SILVA (2015), HINCAPIE-LADINO (2016), PEREIRA (2016)) sobre os mecanismos dos danos provocados pelo hidrogênio. O presente trabalho faz parte desta linha de pesquisa, e pretende contribuir com novos resultados e entendimentos sobre os mecanismos de trincamento induzido pelo hidrogênio.

2 – OBJETIVO

2.1- Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é comparar a resistência à corrosão de três aços ARBL graus API 5L, sendo dois deles grau X65 e outro grau X80, e relacionar este parâmetro com a susceptibilidade ao HIC determinada através de ensaios realizados de acordo com a norma NACE TM0284-11 na solução A.

Os dois aços X65 possuem diferenças em suas composições químicas no que diz respeito aos teores de Mn e Nb. Assim, um deles, denominado X65LMn, possui baixos teores de Mn e altos teores de Nb e foi elaborado para pesquisa, enquanto o outro, comercial, denominado X65E, possui teores de Mn mais elevados e baixos teores de Nb. O aço X80 é comercial.

2.2 Objetivos Específicos:

- ❖ Comparar a microestrutura dos aços e avaliar a distribuição e composição das inclusões.
- ❖ Comparar o comportamento eletroquímico dos três materiais quando imersos na solução A da norma NACE TM028411.
- ❖ Avaliar o efeito da composição da solução A: naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação por H_2S sobre a resistência à corrosão dos três aços.
- ❖ Estudar por espectroscopia de impedância eletroquímica a evolução da resposta eletroquímica dos três materiais quando imersos na solução A nas três diferentes condições descritas acima.
- ❖ Avaliar a formação de trincas e seus caminhos de propagação na microestrutura do material.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS ARBL - INTRODUÇÃO

Na busca por materiais com menores custos de fabricação e melhores propriedades mecânicas foi necessário diminuir a adição de elementos de alto custo como Ni, Mo e Cr, dando origem aos aços de Alta Resistência Baixa Liga – ARBL. Estes contêm Mn e microadições de Ti, Nb e V (SILVA, et. al, 2006), além de C, Si e Al, que são elementos comumente encontrados nesse tipo de material.

Aços ARBL são caracterizados por possuírem elevadas propriedades mecânicas quando comparados com outros aços com composições similares. Possuem alto limite de escoamento (561 MPa a 690 MPa), contém baixo teor de carbono e elementos microligantes (Nb, Ti e V), cuja soma não deve ultrapassar 0,15% da composição química. As composições químicas e os processos termomecânicos são determinantes para as propriedades finais, conseguindo-se uma alta resistência mecânica com elevada ductilidade e boa soldabilidade (MODENESI, 2012).

A *American Petroleum Institute - API* é uma associação das indústrias de petróleo e gás natural responsável pela criação de normas e procedimentos para a extração de petróleo. Os aços ARBL são normatizados por esse instituto, o qual especifica a fabricação de tubos através da norma API 5L. Esta especificação descreve os requisitos de composição química, características de ensaios de tração e tenacidade, dependendo particularmente da aplicação e condições de funcionamento (REIP et al., 2006).

A partir dos anos 80 as chapas de aços ARBL começaram a ser produzidas por técnicas de laminação controlada (*Thermomechanical Controlled Process - TMCP*). Estas técnicas são amplamente usadas na produção de chapas para tubos que, nos últimos anos, exigiram um desenvolvimento específico para o transporte de gás natural e derivados de petróleo (STALHEIM et al., 2007).

Os aços ARBL são empregados em diversas aplicações pelo alto desempenho, sendo utilizados na construção de navios, submarinos, gasodutos e na construção civil. As principais vantagens são o baixo custo de fabricação das estruturas e a possibilidade de redução de espessura das seções, fato que desperta grande interesse na indústria (GORNI, MEI, 2004). Esta última vantagem decorre de sua maior resistência mecânica e é muito importante para a fabricação de tubos. A redução da espessura da parede dos tubos (para a mesma pressão interna) diminui o peso e os custos envolvidos no transporte e montagem das grandes linhas de tubulações. (CASANOVA et al., 2013).

A composição química de um aço de ARBL possui normalmente menos que 0,12 % C. O baixo teor deste elemento garante a boa conformabilidade e soldabilidade. A resistência destes aços é aumentada pela adição dos microligantes (Nb, Ti e V) e de níveis baixos de Ni, Cr, Cu e outros elementos de liga (GORNI, 2008). O principal efeito da adição de elementos microligantes é o controle do tamanho de grão, retardando a recristalização da austenita e assim garantindo propriedades mecânicas superiores (HIPPERT, 2004). Por sua vez, o objetivo da diminuição do teor de carbono é facilitar a formação de ferrita (o que evita a formação de martensita), favorecendo a soldabilidade. Normalmente, tem-se que quanto maior a temperabilidade menor é a soldabilidade. Como a martensita é dura e frágil, a presença desta fase aumentaria muito a probabilidade de o material apresentar fratura frágil. (SILVA, 2009).

3.2 HISTÓRICOS DOS AÇOS ARBL

No final do século XIX ocorreram os primeiros eventos de perfuração e extração de petróleo nas jazidas norte americanas. Isso ocorreu a partir da descoberta pioneira de petróleo por Edwin Drake, em um poço em Tuttsville, Pensilvânia. Os exploradores de petróleo começaram a se organizar como grandes indústrias, apresentando-se como um dos produtos de maior demanda mundial durante o século XX. Isso exigiu o desenvolvimento de materiais resistentes para seu transporte (ALVEAL, 2003).

Foi apenas durante a segunda guerra mundial (1944) que surgiram as primeiras operações de transporte de petróleo empregando tubulações do tipo *pipeline*. Uma delas, denominada Operação Pluto, foi desenvolvida pelas forças armadas da França e Inglaterra, e teve como objetivo o transporte do combustível para navios. No entanto, há evidências da produção de tubulações tipo *pipeline* nos EUA já na década de 30, as quais foram conseguidas graças ao desenvolvimento dos processos de metalurgia de panela, que proporcionavam aços com melhores propriedades estruturais e normatizados pela ASTM A572 (ALVEAL, 2003).

Assim o desenvolvimento dos aços ARBL ocorreu paralelamente nos Estados Unidos e na Europa durante a década de 40, e foi consequência dos avanços no controle dos diversos fenômenos metalúrgicos durante o processamento termomecânico. Neste período foi introduzida a especificação API 5L X, contendo somente tubos de grau X42. Nos Estados Unidos foram fabricados os primeiros dutos utilizando como material o aço ARBL, sendo empregados para exploração de petróleo na região ártica. Estes foram elaborados com um teor médio de carbono de 0,16%. Mas a ocorrência de fraturas frágeis, associadas ao teor de carbono, indicou a necessidade da redução do teor desse elemento para melhoria do desempenho. Com a melhoria dos processamentos na fabricação foi possível aumentar a resistência mecânica, levando à produção de aços de maiores graus. (BOTT et.al., 2003).

O crescimento da demanda por aços ARBL obrigou a otimização dos custos de fabricação e das propriedades mecânicas, sendo evidente a necessidade da redução do peso dos tubos. Durante o século XX, com a evolução dos processos de fabricação, foi possível o desenvolvimento dos aços grau X65 e, posteriormente dos aços grau X80, os quais apresentam melhor tenacidade, aumento do limite de escoamento e alta resistência mecânica. Estas propriedades permitiram que os aços ARBL tivessem como principal aplicação o transporte de petróleo e gás natural, com resistência a altas pressões durante o traslado, inclusive em condições geográficas acidentadas e de baixas temperaturas, como no Alasca e Sibéria. (CANELAS, 2004).

A produção de aços ARBL teve progressivamente um aumento da demanda, adquirindo alta qualidade com as novas tecnologias, sendo necessária a elaboração de normas técnicas para a determinação de graus e suas aplicações, o que justificou a formação da *American Petroleum Institute* - API (HAMMOND, 2007).

3.3 ESPECIFICAÇÕES PARA TUBULAÇÕES DE ACORDO COM A AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API)

O API (*American Petroleum Institute*) surgiu no início do século XX, durante a Primeira Guerra Mundial, sendo fundado em 1919 pelo Congresso americano que procurava o apoio da indústria petrolífera para alcançar a supremacia do país no conflito. Em 1919 foi assinado o termo que criou legalmente o API, indo ao encontro das necessidades de normalizar as especificações de engenharia referentes à perfuração e equipamentos de produção de petróleo. Com o decorrer dos anos o API se tornou a maior associação de negócios de petróleo dos EUA. Atualmente representa uma das maiores associações comerciais de petróleo, gás naturais e derivados, representando todos os segmentos da indústria petrolífera, tais como: exploração, refino, produção, distribuição, comercialização e marketing. (PUC, 2008)

O objetivo central da criação do API foi dar suporte e auxiliar a criação e manutenção de políticas públicas a favor da indústria petroleira dos Estados Unidos. Como um grande mediador entre o setor privado e o governo, o API atualmente oferece apoio jurídico nas negociações com grandes agentes governamentais. Procura também a regulamentação e a certificação de padrões industriais e o melhor cenário para seus membros. (API Standard, 2005).

A norma API 5L foi criada com a finalidade de fornecer as especificações para práticas recomendadas, procedimentos e verificações na instalação de serviços das indústrias de petróleo, produtos químicos e gás, e dessa forma complementar instruções para a elaboração dos equipamentos (PETROBRAS-NORMA API 5L, 2005). Na indústria do petróleo, os tubos são geralmente

classificados segundo a norma API, sendo especificadas as tubulações para petróleo como API 5L (*specification for Pipe Line Steel*). Esta especificação refere-se aos tubos com e sem costura, destinados às indústrias de petróleo e gás natural. A especificação API 5L classifica os tubos pelo limite de escoamento, precedido das letras A, B e X. Os tubos podem ser fornecidos em dois níveis de especificação de produto: PSL 1 e PSL 2. Estes níveis, PSL 1 e PSL 2, são especificações que regulam os requisitos técnicos, tais como: carbono equivalente (CE), tenacidade, limite de escoamento e resistência máximos. A diferença entre estes níveis de especificação consiste no maior rigor em relação aos requisitos técnicos na especificação PSL 2. (RATNAPULI, R. C., 2007). Dentro de cada uma das especificações existem aços com diferentes graus (de A25 a X70 para PSL1 e de B até X120 para PSL2, onde o algarismo arábico representa o limite mínimo de escoamento do material em ksi), os quais definem as características mecânicas e químicas dos tubos de aço, sem ou com solda. (PUC, 2008).

A origem da classificação API está na *Society of Automotive Engineers* – SAE – que classifica os aços ARBL, a partir dos quais são fabricados os tubos, através de graus que dependem de sua composição química e resistência mecânica. A classificação da SAE é identificada por uma letra: X, A ou B, seguida da resistência mecânica (em ksi), tal como é feito pela norma API para os tubos. (PUC, 2008).

O nível PSL1 é uma especificação para nível de resistência mecânica para tubos. O nível PSL2 tem exigências adicionais para a composição química, tenacidade e propriedades de resistência e ensaios não-destrutivos (END). A norma indica exigências que se aplicam apenas ao PSL1 ou apenas ao PSL2. (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2008).

Segundo FORTES (2005) na norma API 5L a soldabilidade está relacionada com a diminuição do teor de carbono equivalente, o qual é determinado a partir dos elementos de liga mais comuns e do teor de carbono. Este parâmetro determina a temperabilidade do aço e é uma ferramenta para prever o comportamento ao trincamento. O comprador pode adicionar critérios que não

estão presentes dentro das especificações PSL 1 e PSL 2. Neste caso, o critério mais importante será o limite específico de carbono equivalente o qual determinará o limite de escoamento e de resistência à fratura.

A composição química do aço possui grande efeito na tendência à formação de constituintes duros na microestrutura. O carbono equivalente (Ceq) é um parâmetro empírico que representa a capacidade de o aço endurecer em função de sua composição química. Este cálculo é uma ferramenta simples e útil para a análise do comportamento do material à suscetibilidade ao trincamento por resfriamento. (TOTTEN, 2006).

O carbono equivalente fornece um valor numérico para a contribuição química na temperabilidade, tendo sido criado por Dearden e O. Neill em 1940, que pretendiam predeterminar a temperabilidade de um aço com este valor (PUC, 2008). Posteriormente estas equações foram adotadas para determinar o carbono equivalente na fabricação dos aços ARBL. (PUC, 2008). A seguir estão apresentadas as equações encontradas na norma API (2008) para determinar o carbono equivalente. Para a especificação PSL 2, para tubos contendo teor de carbono igual ou inferior a 0,12% em massa, o carbono equivalente CE (Pcm) é determinado através da equação (1):

$$CE(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (\text{Equação 1})$$

Para a especificação PSL 2, para tubos com concentração em massa de carbono superior a 0,12 %, o carbono equivalente CE(IIW) será determinado através da equação (2):

$$CE(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15} \quad (\text{Equação 2})$$

Na Tabela 3.1 estão apresentadas as diferenças e requisitos para os tubos de aço ARBL segundo as especificações da norma API (2008), e as Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam valores de propriedades mecânicas e informações da composição química para as diferentes especificação

Tabela 3.1 Diferenças entre os níveis PSL 1 e PSL 2.

Fonte: Modificado (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2008).

Parâmetro	PSL 1	PSL 2
Carbono equivalente	Sob exigência do cliente	Máximo para cada grau*
Grau	A25 a X70	BR a X120
Inspeção não-destrutiva do cordão de solda	Não obrigatória	Obrigatória
Limite de escoamento máximo (MPa)	Não especificado	Máximo para cada grau
Limite de resistência máximo (MPa)	Não especificado	Máximo para cada grau
Max % C para tubo sem costura	0,28% para grau B e superiores	0,24%
Max % C para tubo com costura	0,26% para grau B e superiores	0,22%
Max % P	0,030% para grau A e superiores	0,025%
Max % S	0,030%	0,015%

*Detalhado na Tabela 3.3

Tabela 3.2 – Resistência mecânica requerida para PSL 2

Fonte: Modificado API (2008).

Grau	Limite de Escoamento		Limite de Resistência à tração	
	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)
B	245	450	415	760
X42	290	495	415	760
X46	320	525	435	760
X52	360	530	460	760
X56	390	545	490	760
X60	415	565	520	760
X65	450	600	535	760
X70	485	635	570	760
X80	555	705	625	825
X90	625	775	695	915
X100	690	840	760	990
X120	830	1050	915	1145

Nota: os dados para X65 e X80 estão em negrito, pois são objeto do presente estudo.

Tabela 3.3- Características dos tubos API 5L a partir do Grau X52

Fonte: Modificado API (2008) apud MISSENO e MORILLA (2012).

Grau	PSL	Costura	Fabricação	Carbono Equivalente											LE	LR
				C	Mn	P	S	Si	V	Nb	Ti	outros	CEIW	CEPcm		
				% max	% max	% max	% max	% max	% max	% max	% max	% max	% max	% max	min(MPa)	min(MPa)
X52	1	sem	-	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-	360	460
		com		0,26	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-		
	2	-	N	0,24	1,4	0,025	0,015	0,45	0,1	0,05	0,04	a,b	0,43	0,25		
		-	Q	0,18	1,5	0,025	0,015	0,45	0,05	0,05	0,04	b	0,43	0,25		
		com	M	0,22	1,4	0,025	0,015	0,45	a	a	a	b	0,43	0,25		
X56	1	sem	-	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-	390	490
		com		0,26	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-		
	2	-	N	0,24	1,4	0,025	0,015	0,45	0,10	0,05	0,04	a,b	0,43	0,25		
		-	Q	0,18	1,5	0,025	0,015	0,45	0,07	0,05	0,04	a,b	0,43	0,25		
		com	M	0,22	1,4	0,025	0,015	0,45	a	a	a	b	0,43	0,25		
X60	1	sem	-	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-	415	520
		com		0,26	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-		
	2	-	N	0,24	1,4	0,025	0,015	0,45	0,1	0,05	0,04	a,c	0,43	0,25		
		-	Q	0,18	1,7	0,025	0,015	0,45	a	a	a	a,b	0,43	0,25		
		com	M	0,12	1,6	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25		
X65	1	sem	-	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-	450	535
		com		0,26	1,45	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-		
	2	-	Q	0,18	1,7	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25		
		com	M	0,12	1,6	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25		
X70	1	sem	-	0,28	1,4	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-	485	570
		com		0,26	1,65	0,03	0,03	-	a	a	a	-	-	-		
	2	-	Q	0,18	1,8	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25		
		com	M	0,12	1,6	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25		
X80	2	-	Q	0,18	1,9	0,025	0,015	0,45	a	a	a	d,e	0,43	0,25	555	625
		com	M	0,12	1,6	0,025	0,015	0,45	a	a	a	d	0,43	0,25		
X90	2	com	M	0,1	2,1	0,02	0,001	0,55	a	a	a	d	-	0,25	625	695
X100	2	com	M	0,1	2,1	0,02	0,01	0,55	a	a	a	d,e	-	0,25	690	760
X120	2	com	M	0,1	2,1	0,02	0,01	0,55	a	a	a	d,e	-	0,25	830	915

Legenda:

a - Soma das concentrações de vanádio, nióbio e titânio deve ser $\leq 0,15\%$.

b - Máximo de 0,50% para o cobre, 0,30% para o níquel, 0,30% para o cromo e 0,15% para o molibdênio.

c - Máximo de 0,50% para o cobre, 0,50% para o níquel, 0,50% para o cromo e 0,50% para o molibdênio.

d - Máximo de 0,50% para o cobre, 1,0% para o níquel, 0,50% para o cromo e 0,50% para o molibdênio.

e - Máximo 0,004% de boro.

com – com costura.

sem – sem costura.

N – Normalizing (Normalização).

Q - Quenched and Tempered (Têmpera e Revenimento).

M – Thermo Mechanical Rolling (Laminação Controlada).

3.4 METALURGIA- FÍSICA DE AÇOS MICROLIGADOS

Os aços denominados como ARBL (Alta Resistência Baixa Liga) ou HSLA (High Strenght Low Alloy) são projetados para o transporte de petróleo e gás, oferecendo melhores propriedades mecânicas e maior resistência à corrosão atmosférica que os aços carbono convencionais (ASM, 2001). O desenvolvimento desses aços envolve um tratamento apropriado de metalurgia. Inicialmente, é necessária a tecnologia de processo de aciaria para controle da composição química. Por sua vez, o emprego de baixos teores de microligantes (Nb, Ti e V) permite reduzir o teor de carbono, aumentando a conformabilidade plástica e a soldabilidade, ajudando também no refinamento e diminuição do tamanho de grão. Isto promove uma microestrutura mais fina e homogênea, possibilitando aumento de resistência mecânica e de tenacidade simultaneamente (CBMM, 2012).

Nos aços microligados, o refino de grão é promovido pela laminação controlada durante o processamento, dando lugar à nucleação da ferrita que ocorre exclusivamente nos contornos de grão da austenita. Além disso, o abaixamento da temperatura final de laminação promove microestrutura final mais refinada,

proporcionando o endurecimento, o qual é complementado por outros fenômenos metalúrgicos. Os elementos microligantes podem ainda precipitar simultaneamente com a transformação da austenita em ferrita durante o resfriamento, aumentando ainda mais a resistência mecânica, ainda que comprometa um pouco a tenacidade do material (GUEDES, 2004).

Segundo GUEDES (2004), os processos de fabricação dos aços microligados exigem alto grau de controle. Seguindo a especificação PSL 2, para melhorar suas propriedades mecânicas, exige-se estrito controle sob a composição química, mas também primordial atenção aos parâmetros dos processos de laminação. Conforme GUEDES (2004) os microconstituintes normalmente encontrados nos aços microligados são:

FERRITA POLIGONAL/PERLITA: É típico dos aços convencionais, os quais não sofrem resfriamento acelerado após a laminação. Os grãos de ferrita normalmente são equiaxiais e apresentam baixa densidade de discordâncias. A quantidade e a distribuição da perlita dependerão do teor de carbono e dos elementos de liga.

FERRITA ACICULAR: É uma ferrita não equiaxial e altamente sub-estruturada, formando uma microestrutura de agulhas entrelaçadas. Quando se deseja a obtenção de ferrita acicular o intervalo de velocidade de resfriamento é limitado.

BAINITA: A bainita é uma microestrutura difícil de ser distinguida da ferrita acicular por microscopia óptica. Este constituinte pode ser formado quando a austenita é resfriada rapidamente até certa temperatura, usualmente na faixa de 200 e 400°C.

CONSTITUINTE M/A (martensita/austenita): É constituído de pequenas porções de martensita com austenita retida que podem aparecer sob forma massiva ou alongada. Esta microestrutura é normalmente identificada por microscopia eletrônica de varredura. Este constituinte se apresenta em alto

relevo em relação à matriz (quando a amostra é polida) e com contornos bem definidos (COLLINS et al. 1983).

O tamanho de grão ferrítico é um parâmetro metalúrgico que influencia as propriedades de tração e a tenacidade do aço: quanto menor o tamanho de grão ferrítico melhores serão estas propriedades. Normalmente, para reduzir o tamanho de grão da ferrita mediante tratamento termomecânico, deve-se laminar a austenita em temperaturas onde a recrystalização não ocorra. Assim, para obter a microestrutura desejada e deformar a austenita sem recrystalizar, devem-se proporcionar intervalos de temperatura entre 800-700°C (antes do início da transformação da ferrita) (RATNAPULI, 2006).

Para controlar as transformações de fases e otimizar as características dos microconstituintes, como: tamanho, distribuição, quantidade, composição e morfologia, os aços ARBL são elaborados pelo processo termomecânico (Thermo-Mechanical Controlled Processing - TMCP). O procedimento permite obter microestruturas multifásicas complexas, consistindo geralmente de uma matriz ferrítica e uma dispersão de fases de bainita, martensita e austenita retida metaestável (JACQUES et al., 2007). Outro benefício do processo termomecânico quando se utiliza resfriamento acelerado é a obtenção de microestruturas mais homogêneas, proporcionando melhor resistência a trincas induzidas por hidrogênio. (HILLENBRAND, 2001).

A combinação de microconstituintes na microestrutura dos aços ARBL pode levar a ganhos de resistência mecânica sem perdas significativas na ductilidade. Assim, a combinação de estruturas como a martensita e bainita (microconstituintes duros) pode contribuir para elevar a resistência mecânica, e fases como a ferrita e austenita podem contribuir para manter os níveis de ductilidade. Esta combinação pode elevar a tenacidade, propriedade desejada para a maioria das aplicações industriais (CARRER et al., 2010).

A Figura 3.1 apresenta um esquema dos fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a laminação controlada e na Figura 3.2 apresenta-se a variação do tamanho de grão da austenita e da nucleação posterior de ferrita a partir dela

em função da variação de temperatura aplicada durante o processo TMCP (KOSASU 1992) & (HULKA et.al,2001).

Figura 3.1 Fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a laminação controlada.

Fonte: PAXTON (1980).

Figura 3.2 Variação do tamanho de grão da austenita e da nucleação posterior de ferrita a partir desta em função da temperatura aplicada durante o processo.

Fonte: KOSASU (1992). & HULKA et.AL(2001).

3.4.1 AÇOS LAMINADOS TERMOMECHANICAMENTE COM RESFRIAMENTO CONTROLADO (TMCP)

O objetivo do processo TMCP é o refino dos grãos austeníticos e, consequentemente, dos grãos ferríticos após a transformação, e a obtenção de microestruturas que confirmam aumento de resistência mecânica e da tenacidade aos aços. Com a evolução desta tecnologia tornou-se possível reduzir o carbono equivalente de chapas grossas e ainda uma considerável redução no percentual dos elementos de liga. (JACQUES, 2001).

A evolução dos processos de fabricação influenciou diretamente a melhora da tenacidade, limite de escoamento e resistência mecânica dos aços ARBL. Para isso foi necessário, além da técnica de laminação controlada convencional (LCC), adicionar o resfriamento acelerado (RA). Isso levou à redução do tamanho dos grãos e à melhoria das propriedades mecânicas dos aços (ARAUJO; SAMPAIO, 2008). Por meio do processo de laminação controlada consegue-se maximizar a formação de sítios para a transformação da austenita, enquanto o RA deve maximizar a taxa de nucleação durante a transformação. A TMCP constitui a nova geração de laminação controlada, a qual é atualmente empregada para a produção dos aços utilizados em setores da indústria de petróleo e gás. A vantagem deste processo é a obtenção de microestruturas com grãos finos mediante a combinação química e o controle no processo de fabricação (MEESTER, 1997), (DE SOUZA FRANCISCO, 2009).

O processo TMCP engloba três procedimentos, sendo o primeiro a laminação termomecânica (*Thermo Mechanical Rolling* - TMR), onde ocorre a redução do tamanho de grão produzido pela recristalização, formando austenita e ferrita. A este se segue o RA, onde ocorre o refinamento de grão, gerando também perlita, bainita, ou ambos, a partir da austenita, podendo também ser gerada a martensita. Finalmente o último processo é a têmpera direta (*Direct Quenched Tempered* - DQT), processo pelo qual se consegue aumentar a dureza e obter as propriedades mecânicas requeridas para os aços ARBL (SHIKANAI et al., 2008).

Os principais aços para tubulações destinados à construção de oleodutos produzidos pelo processo TMCP são as *pipelines* API 5L X56, X60, X65, X70, X80 e X100. As excelentes propriedades como elevada resistência e boa soldabilidade são resultado do endurecimento, aumento da densidade de discordâncias, dispersão de carbonitreto e carbonetos, e refinamentos de grão austenítico e ferrítico. Nesse sentido, os aços API 5L X65 e X80 apresentam uma microestrutura de grãos finos com presença de precipitados finamente dispersos (MARTINS; MACHADO, 2015).

Na Figura 3.3 (GORNÍ, 2006) é apresentada a evolução dos processos de fabricação para tubulações *pipeline* para os diferentes graus de aços API, e as respectivas indicações de microligantes adicionados e que permitiram a melhora das propriedades.

Figura 3.3 - Evolução dos aços usados na fabricação de tubos com grande diâmetro. L.C (Laminação Controlada), R.A. (Resfriamento Acelerado).

Fonte: Modificado GORNÍ (2006)

Dependendo das condições de processamento termomecânico e composição química, os aços ARBL podem apresentar diferentes combinações de microestruturas. Estas são combinadas com rigoroso controle dos elementos microligantes de forma a obter boa soldabilidade, resistência adequada em

ambiente corrosivo e microconstituintes necessários para alcançar excelentes propriedades mecânicas a um custo reduzido de fabricação (GOMEZ et al., 2011).

O processamento adequado refina intensamente o tamanho de grão, tornando possível obter simultaneamente maiores níveis de resistência mecânica e tenacidade (SICILIANO et al., 2011). Os elementos microligantes remanescentes em solução sólida após a laminação a quente precipitam na ferrita durante o resfriamento ao ar, provocando o endurecimento por solução sólida e aumentando a resistência mecânica do aço, embora, conforme já mencionado, comprometendo um pouco a tenacidade. A união desses mecanismos de endurecimento permitiu reduzir os teores de carbono e demais elementos de liga, contribuindo para a redução do carbono equivalente e aumentando, conseqüentemente, a soldabilidade (GORNÍ, 2006).

Na Figura 3.4 são apresentados os principais constituintes microestruturais dos aços API 5L. (ARAUJO, SAMPAIO, 2008).

Figura 3.4-Constituintes microestruturais predominantes em aços API. L.C.C (Laminação Controlada), R.A. (Resfriamento Acelerado).

Fonte: ARAUJO, SAMPAIO (2008).

A laminação controlada é um processo satisfatório para obter melhoras e atingir elevadas propriedades mecânicas após a laminação, excluindo, assim, a necessidade de realizar tratamento térmico posteriormente e, com isso, reduzindo o tempo de fabricação e o custo. Outra vantagem é a diminuição do carbono melhorando as propriedades de soldabilidade do material.

Na fabricação dos aços por TMCP a adição de elementos microligantes é essencial. Estes têm como efeito principal suprimir a recristalização da austenita durante a laminação a quente e refinar a microestrutura, aumentando simultaneamente a resistência por endurecimento por precipitação dos aços microligados. (SALANI, 2011); (GORNÍ, SILVEIRA e REIS (2009). A apresentação desses aspectos será realizada com mais detalhes no próximo item.

3.4.2 ELEMENTOS DE LIGA DOS AÇOS ARBL

Antes do desenvolvimento dos aços de alta resistência baixa liga ou aços microligados (ARBL ou HSLA), os tubos eram produzidos com aços endurecidos pela adição de carbono e manganês. Posteriormente foram adicionados outros elementos de liga que contribuíram para o desenvolvimento de excelentes propriedades mecânicas. (SILVA, 2009); (CALDEIRA et al., 2005); (HILLENBRAND, 2001); PUC (2008); (GRAY, 2007). Neste item serão apresentadas suas funções no processo de elaboração dos aços ARBL.

A composição química tem efeito marcante na microestrutura, nas propriedades mecânicas, na soldabilidade e na resistência à corrosão dos aços para dutos. A adição dos elementos de liga em baixos teores modifica as propriedades dos aços, e, ao mesmo tempo, permite a redução do teor de carbono. A evolução dessa classe de aços, chamados microligados, teve início em 1959 quando o primeiro aço de resistência X52 foi comercialmente produzido e aplicado em duto na América do Norte. Anteriormente a essa aplicação, os aços para dutos eram ligados ao carbono e manganês e possuíam baixa ductilidade, soldabilidade e resistência à fratura (SICILIANO et al., 2009).

Como já mencionado anteriormente, a contribuição mais importante para aumentar a resistência é o refino de grãos, e uma das formas mais eficazes de conseguir isso é através da combinação de microligantes. Os elementos microligantes reagem com carbono e nitrogênio formando carbonetos, nitretos ou carbonitretos, inibindo o crescimento de grão austenítico durante o reaquecimento da placa na laminação e, conseqüentemente, causando um refino de grão após a transformação. Este mecanismo de fortalecimento também melhora a tenacidade.

Um dos elementos mais eficazes adicionado com esta finalidade é o nióbio (Nb). A adição deste microligante produz uma dispersão de precipitados finos, carbonetos ou nitretos, o que gera um aumento na resistência mecânica (MOHRBACHER, 2010). O Nb é fundamental para se obter o refino de grão durante a laminação controlada aumentando a resistência mecânica e a tenacidade em aços ARBL. (GORNI; 2009) (SALANI, 2011).

Segundo GORNI (2009) e SALANI (2011), os principais elementos que desempenham papel relevante nas propriedades dos aços ARBL são:

Carbono: O teor de carbono é um fator importante a ser controlado durante o processo de fabricação dos aços ARBL. À medida que o teor de carbono aumenta, as propriedades de resistência mecânica e a temperabilidade do aço melhoram, no entanto, diminui a tenacidade e soldabilidade. O teor de carbono não tem nenhuma influência quanto à resistência à corrosão em água, ácidos e gases quentes. O objetivo da diminuição do carbono é diminuir a temperabilidade (facilidade que um material tem para formar mantensita) do aço, uma vez que esta propriedade afeta diretamente a soldabilidade. Normalmente, quanto maior a temperabilidade pior será a soldabilidade. Como a martensita é uma fase extremamente resistente e frágil, isto aumenta muito a chance de um material apresentar fratura frágil próximo da região da solda.

Manganês: O aumento do teor de manganês é também uma maneira segura de melhorar a resistência mecânica, atuando no aumento do limite de escoamento e na resistência à fadiga. Este elemento atua como endurecedor,

pelo mecanismo de elemento substitucional em solução sólida, e também contribui para abaixar a temperatura em que a austenita (γ), fase presente durante a laminação, transforma-se em ferrita (α), fase presente na temperatura ambiente. O abaixamento da temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, conduz ao refinamento do grão de ferrita, o qual é o único mecanismo que aumenta simultaneamente a resistência e a tenacidade. É importante ressaltar a alta afinidade do Mn pelo enxofre, formando inclusões de sulfeto de manganês, que durante a etapa de laminação são muito plásticas, produzindo inclusões alongadas no interior da matriz, direcionadas no sentido da laminação da chapa. A ductilidade e a tenacidade do material diminuem com a presença deste tipo de inclusão, que representam pontos de tensões no material. Porém, hoje em dia, geralmente, os aços são tratados com cálcio, que é mais forte formador de sulfeto que o manganês, e que preferencialmente liga-se ao enxofre como um sulfeto refratário ou oxi-sulfeto, o qual não se deforma durante a laminação, tornando-se globular.

Cálcio: Adições de cálcio são realizadas para modificar a forma das inclusões de sulfeto de manganês. O cálcio é excessivamente insolúvel no aço líquido onde forma sulfetos, óxidos, oxi-sulfeto e aluminato de cálcio.

Silício: De maneira similar ao manganês, cromo, níquel e molibdênio, o silício proporciona um aumento na resistência através do endurecimento em solução sólida. O silício é conhecido como estabilizador da ferrita, e tende a aumentar a temperatura de transformação da austenita para dar origem à formação de ferrita $\gamma \rightarrow \alpha$. Este elemento é utilizado em combinação com o Al para eliminar o oxigênio introduzido no aço durante o processo de fabricação e refino, prevenindo, assim, a formação de monóxido de carbono e porosidades durante a solidificação.

Nióbio: O aumento da resistência pelo Nb é realizado promovendo a formação da austenita, refinamento do grão ferrítico e pelos precipitados após laminação como carbeto de nióbio (NbC). O Nb é um elemento interessante para a fabricação dos aços ARBL, posto que teores baixíssimos deste elemento

permitem aumentar o limite de escoamento, a resistência mecânica e a soldabilidade.

Vanádio: Este elemento aumenta a resistência pela formação de carbeto e nitreto de vanádio nos quais a força de dispersão se dá de maneira similar ao carbonitretos de nióbio Nb(CN). O vanádio controla o tamanho dos grãos e favorece a temperabilidade.

Titânio: O titânio é um formador de nitreto muito forte e pode precipitar como nitreto de titânio (TiN) no aço fundido quando o produto de solubilidade é excedido. Experiências têm mostrado que o conteúdo ideal de titânio está entre 0,008 – 0,015% nos aços que contêm 0,004 – 0,008% de nitrogênio. Nesta faixa a tenacidade na zona termicamente afetada (ZTA) é melhorada drasticamente e trincas transversais durante o lingotamento contínuo são eliminadas.

Enxofre: O enxofre tem preferência para se combinar com o manganês produzindo o sulfeto de manganês (MnS) que reduz a energia absorvida no ensaio de impacto transversal Charpy. Quando altos valores de energia de Charpy são requeridos, procura-se reduzir os teores de enxofre abaixo de 0,010% para prevenção de propagação de fratura frágil. Para os aços ARBL para serviço *sour*, são necessários o tratamento com cálcio e principalmente a redução do teor de enxofre para abaixo de 0,003% ou 0,0015% dependendo da solução de teste a ser utilizado, para atender a norma TM0284 (2011).

Fósforo: Este elemento é uma impureza altamente danosa devido a seu alto grau de segregação durante a solidificação. Aços com altos teores deste elemento tornam-se suscetíveis à corrosão em meios ácidos (H₂S mais CO₂).

Cada elemento adicionado tem uma função e, sabendo-se os parâmetros que devem ser atingidos, o teor de cada um deles é ajustado com o objetivo de obter uma melhor qualidade e atingir boas propriedades mecânicas. Os microligantes nos aços ARBL como Nb, V e Ti dissolvem-se na ferrita, e em altas concentrações formam carbonetos finamente dispersos que contribuem

para melhorar as propriedades mecânicas dos aços ARBL. (MIGLIACCIO, 2009).

Além dos elementos anteriormente apresentados são adicionados outros que, apesar do baixíssimo teor, proporcionam melhoras nas propriedades dos aços ARBL. A Tabela 3.4 apresenta um resumo dos principais elementos de liga adicionados na fabricação dos aços ARBL, e seus efeitos nas propriedades do material.

Tabela 3.4- Elementos de liga dos aços ARBL.

Fonte: Modificado (DA COSTA, 1998); (SICILIANO 2008).

Elemento		Efeito nas propriedades dos aços ARBL
Carbono	C	Aumenta a dureza e a resistência mecânica, porém em altos teores pode ser prejudicial reduzindo a ductilidade e comprometendo a soldabilidade.
Manganês	Mn	Aumenta a resistência mecânica, à tração e à abrasão. Aumenta a temperabilidade. Forma inclusões de sulfeto, o que pode causar trincamento.
Silício	Si	Cumprir a função de desoxidante no processo de fabricação dos aços. Favorece a formação de grafita. Aumenta a temperabilidade.
Enxofre	S	É prejudicial, fragiliza os aços. Desfavorece a ductilidade e compromete a soldabilidade. Aumenta a fragilidade ao trincamento.
Fósforo	P	Em teores elevados torna os aços frágeis e quebradiços. Aumenta a sensibilidade ao trincamento.
Cobre	Cu	Melhora a resistência à corrosão atmosférica, melhora a resistência ao trincamento.
Níquel	Ni	Beneficia a qualidade superficial, aumenta a resistência mecânica e à corrosão. Aumenta o limite da resistência à tração e a tenacidade.
Cromo	Cr	Elemento que aumenta a temperabilidade, forma carbonetos e eleva a resistência à oxidação.
Alumínio	Al	Devido à sua grande afinidade com o oxigênio é usado como desoxidante. Aumenta a dureza.
Nióbio	Nb	Aumenta o limite de resistência e o limite de escoamento. Permite reduzir os teores de carbono e manganês. Permite o refino de tamanho de grão e propicia a formação de ferrita acicular.
Titânio	Ti	Melhora as propriedades mecânicas. Aumenta o limite de resistência à tração e refina o tamanho dos grãos. É formador de nitretos. Melhora a tenacidade reduzindo a tendência ao trincamento.
Vanádio	V	Age como controlador do tamanho dos grãos favorecendo a temperabilidade. Refina o grão e aumenta o limite de resistência à tração.
Molibdênio	Mo	Aumenta o limite de resistência à tração e a resistência à corrosão.
Nitrogênio	N	Tem efeitos negativos, diminui a tenacidade e a soldabilidade. Preferencialmente deve estar combinado formando nitretos e abaixo de 60 ppm. No entanto tem capacidade de formar estruturas austeníticas.
Boro	B	Melhora a temperabilidade e a resistência à fadiga. Aumenta a resistência mecânica reduzindo o tamanho de grão.
Cálcio	Ca	É usado para o controle da forma das inclusões em aços destinados à indústria de petróleo. É empregado principalmente como desoxidante e como dessulfurante.

3.5 DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos. Devido a seu pequeno tamanho, o átomo entra de modo relativamente fácil em solução sólida nos metais, sendo capaz de se difundir rapidamente no retículo cristalino, mesmo em temperaturas relativamente baixas. Sua presença dentro das estruturas metálicas, mesmo em pequenas proporções, pode provocar degradação das propriedades mecânicas levando a fraturas frágeis e altamente danosas, pois o comprometimento da integridade estrutural pode se dar de forma repentina e de difícil percepção. As principais causas de acúmulo de hidrogênio nos aços são o tempo de exposição à fonte geradora de hidrogênio, a temperatura, a pressão, a presença de soluções ácidas, as descontinuidades do metal, os tratamentos de superfície, os tratamentos térmicos e os níveis de tensão residual e/ou aplicada ao material (ĆWIEK, 2010).

Fatores microestruturais também são importantes para a solubilidade do hidrogênio em estado sólido. Dentre eles podem-se destacar: composição química, estrutura cristalina, inclusões, taxa de deformação, imperfeições/discordâncias e presença de óxidos na superfície dos metais. (OLIVEIRA e MIRANDA, 2006).

Segundo KOT (2001) os danos devido ao hidrogênio podem ser classificados em quatro tipos: fragilização pelo hidrogênio, fragilização por hidretos, endurecimento por solução sólida e criação de defeitos internos, sendo que cada tipo pode apresentar diferentes formas de falhas (Figura 3.5).

Figura 3.5 Classificação dos danos devido ao hidrogênio

Fonte: KOT (2001).

Atualmente os danos devido ao hidrogênio são as principais causas de falhas na indústria de petróleo e gás. O impacto dos derramamentos de petróleo e gás por causa de tubulações com defeitos gera consequências irreversíveis para o meio ambiente, alterando os ecossistemas naturais, acarretando em problemas sociais, ambientais e econômicos. Sendo assim é necessária a utilização de tubulações com elevado desempenho para a extração e o transporte de petróleo e gás. Estas, além de apresentar alta resistência mecânica, devem resistir a meios agressivos, posto que as consequências às falhas são altamente perigosas e destrutivas (HINCAPIÉ-LADINO; ALONSO-FALLEIROS, 2015). No próximo item serão apresentados brevemente os

princípios do tipo de dano devido ao hidrogênio de interesse para o presente estudo.

3.5.1 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

A fragilização por hidrogênio é considerada um processo complexo de ser explicado. Segundo CARVALHO (2012), ela torna-se possível quando o material se encontra em presença do hidrogênio atômico que se difunde para o interior do material. Estes átomos são retidos em *traps* (armadilhas) e, ao atingirem determinadas concentrações, reduzem a ductilidade e aumentam a possibilidade de formação e propagação das trincas, levando à tendência de mudança da morfologia da fratura de dúctil para frágil. De acordo com a literatura, a possibilidade de dano é diretamente proporcional ao teor de hidrogênio contido no metal (ARAÚJO et al., 2011). Aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis ao fenômeno. (OLIVEIRA; MIRANDA, 2005).

A fragilização por hidrogênio pode ocorrer nos estágios iniciais da fabricação do aço ou em algum estágio posterior, como durante soldagem, tratamento térmico, galvanização, sistemas de proteção catódica, reação catódica durante a corrosão, etc. (MAZZEI, 2009). Na cadeia de produção de petróleo e gás este fenômeno pode levar a falhas prematuras dos equipamentos em temperaturas próximas do ambiente.

Para que aconteça a fragilização é necessário que ocorram certas condições: a quantidade mínima de hidrogênio no interior do material, concentração crítica, deve ser atingida, assim como a tensão crítica, que pode ser resultante de tensões aplicadas, cíclicas ou residuais, no intervalo elástico. Tais valores críticos dependem fortemente da microestrutura, sendo que aquelas mais duras são mais susceptíveis à fragilização (SMIRNOVA et al., 2014), ou seja, possuem concentrações críticas menores.

A fragilização assistida pelo hidrogênio é um dos danos mais perigosos e seu mecanismo é pouco conhecido. A detecção do fenômeno é difícil, o que

dificulta o controle com tratamentos adequados, tornando essa falha altamente destrutiva (OVEJERO, 2015).

Os fatores microestruturais mais importantes para a obtenção de boas propriedades mecânicas nos aços ARBL são o refinamento de grãos (sendo que ao diminuir o tamanho de grão da austenita aumenta-se o limite elástico, isto é possível mediante a adição dos elementos microligantes (Nb, V e Ti)), microestruturas homogêneas, distribuição homogênea de microconstituintes, deve-se evitar a formação de bandas de segregação mediante a diminuição do teor de Mn e evitar a formação de inclusões irregulares. (GRAY, 2009).

3.5.2 FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO (HIC)

A fratura induzida pelo hidrogênio (HIC - *Hydrogen Induced Cracking*) se manifesta sob a forma de pequenas trincas, e é consequência do aprisionamento de hidrogênio em defeitos microestruturais (*traps*). As trincas são orientadas no sentido paralelo à direção de laminação da placa, e estão frequentemente associadas a inclusões e bandas de segregação (BRAY & GRIFFIN, 2011). Ao se propagar, levam o componente à fratura por redução da espessura efetiva, sendo que a força motriz para este processo é o aumento de pressão de hidrogênio em seu interior (METALS HANDBOOK, 2011).

Os mecanismos para chegar ao HIC são diversos. As diferentes teorias apontam o hidrogênio ancorado dentro do metal como principal causa da fragilização e posterior trincamento. Este é armazenado nos defeitos internos (inclusões não metálicas e interstícios), e ao atingir uma determinada concentração crítica origina uma pressão interna com energia suficiente para a formação e propagação da trinca (ĆWIEK, 2008).

O HIC é o tipo de dano devido ao hidrogênio mais citado. O trincamento pode ocorrer em ausência de carga externa, sendo favorecido pela presença de inclusões não metálicas e descontinuidades dentro do aço (CARNEIRO, 2012). A susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio em aços ARBL

depende de fatores tanto ambientais como metalúrgicos. Entre os fatores ambientais destacam-se a presença de gás sulfídrico e/ou dióxido de carbono, a temperatura, o pH do meio de trabalho e a presença de íons agressivos. Dentre os fatores metalúrgicos mais importantes podem ser citados: a presença de determinados elementos (altos teores de P e S reduzem a resistência ao HIC), a microestrutura do material (microestruturas duras como a martensita), e a presença de segregações e inclusões não metálicas (MnS).

De acordo com a literatura, as inclusões não metálicas são os principais locais de iniciação das trincas, principalmente quando estas são volumosas, alongadas e alinhadas. Por sua vez, quando estas inclusões são pequenas, globulares, não orientadas e apresentam-se uniformemente distribuídas na microestrutura não são tão perigosas (MAZZEI, 2009; PÉREZ et al., 2011). Deste modo, um dos métodos mais eficazes para reduzir o trincamento induzido pelo hidrogênio é através do processamento do material, controlando a forma, distribuição e tamanho das inclusões (RIBEIRO DE AVILLEZ, 2006). Na Figura 3.6 são apresentadas imagens da formação de bolhas e trincas do aço baixo carbono exposto a ambientes contendo H_2S .

Figura 3.6 Exemplo de bolhas e trincas produzidas pelo hidrogênio em aço baixo carbono exposto ao meio contendo H_2S

(a) Bolhas

(b) Trincas

Fonte: CASTRO; ORTIZ (2005).

Os aços ARBL em constante exposição a H_2S são suscetíveis às falhas devido ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC). A presença de sulfeto em estado

aquoso (H_2S_{aquoso}) facilita a corrosão e a presença de inclusões não metálicas cria pontos de corrosão preferencial (HINCAPIÉ-LADINO et al., 2011). Estes aspectos serão detalhados nos itens que se seguem.

3.6. AÇOS ARBL PARA APLICAÇÃO SOUR

Os aços denominados para aplicação *sour gas* são destinados principalmente a sistemas de linhas de dutos para petróleo e gás natural. Estes materiais devem apresentar excelentes propriedades mecânicas e tenacidade, boa soldabilidade e alta resistência ao HIC com o objetivo de garantir a correta extração e transporte seguro de petróleo e gás natural. (HILLENBRAND; KALWA, 2002). As tubulações usadas com tal finalidade têm um estrito controle do processo de fabricação e da composição química para atingir as exigências do mercado. Por exibirem tais características, os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) fabricados de acordo com as normas API são aplicados com tal finalidade (FREIRE, 2009), sendo uma opção de relativo baixo custo neste ramo industrial.

Além de propriedades mecânicas superiores, as tubulações para aplicações *sour gas* também devem apresentar alta resistência à corrosão em ambientes agressivos contendo altos teores de CO_2 e H_2S . Devido aos sérios problemas de corrosão nestes meios específicos, diversos aspectos são estudados visando melhorar as condições de operação, aumentando o tempo de vida das tubulações em serviço e minimizando as perdas econômicas devido à interrupção das atividades ou reposição de peças. Um dos problemas mais sérios e recorrentes é o efeito negativo do ácido sulfídrico (H_2S), que provoca a corrosão da superfície das tubulações dando origem ao hidrogênio atômico que difunde para o interior da microestrutura, provocando o que se denomina genericamente como “*Danos devido ao Hidrogênio*”. (FREIRE, 2009).

O H_2S tem um odor desagradável característico e é um gás tóxico. Além do mais, é considerado altamente corrosivo e traz prejuízos quando a concentração supera 20ppm. (BRAVIM, 2009). A principal fonte de geração de H_2S está nos campos de petróleo e gás natural. Porém, entre outras fontes

pouco reportadas, destacam-se também o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico que compreende a decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. Nos segmentos industriais a origem do H_2S está geralmente associada aos processos de limpeza química e/ou de lavagens de gases ácidos de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações e de decapagens ácidas.

A presença de H_2S afeta fortemente o tempo de vida das estruturas, posto que promove a corrosão e trincamento induzido pelo hidrogênio dos aços ARBL. O efeito negativo do H_2S sobre o desempenho de diversos materiais é conhecido e levado em consideração há vários anos pela indústria do petróleo, impondo severas restrições sobre o uso dos aços para oleodutos e gasodutos. Atualmente existe um grande número de projetos de pesquisa que busca melhorar a resistência dos aços ARBL ao H_2S visando evitar a ocorrência de falhas no transporte de petróleo e gás. Tais falhas em serviço ocasionam grandes perdas financeiras para diversas indústrias, pois os vazamentos de petróleo e gás natural podem ocasionar lesões irreparáveis nos seres humanos e no meio ambiente. (ARZOLA et. al., 2003).

As tubulações para o serviço de transporte de petróleo e gás devem ser antecipadamente avaliadas quanto à sua aceitabilidade às condições *sour*, prevenindo e reduzindo futuros problemas e acidentes (MOHAMMED et al., 2011). Para analisar o mecanismo da fratura induzida pelo hidrogênio e avaliar a resistência ao HIC em aços foram desenvolvidos ensaios que têm como objetivo a simulação de meios encontrados na indústria de petróleo e gás. Originalmente os ensaios foram desenvolvidos pela empresa *British Petroleum* (BP) e posteriormente foram adaptados pela NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) como um ensaio padronizado que é utilizado mundialmente. A NACE formulou normas para requisitos e recomendações para aços carbono e baixa liga, tais como os aços ARBL utilizados na área de petróleo e gás.

Para um aço ARBL ser considerado adequado à utilização em serviços *sour*, é normalmente exigido que ele seja aprovado em testes de tração após simulação de tratamentos de alívio de tensões e ultrassom, além do teste de HIC. As normas da NACE (TM0177 e TM0284) estabelecem métodos de ensaios para avaliar a resistência a danos por trincamento produzido pelo hidrogênio (HIC) e corrosão sob tensão assistida por sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC) em meio aquoso contendo H_2S .

A composição química influencia diretamente nas propriedades mecânicas dos aços ARBL. Como já mencionado anteriormente, a adição dos elementos de liga (Nb, V e Ti) contribui para o refinamento do tamanho de grãos e permite o endurecimento por precipitação com consequente melhoria nas propriedades mecânicas como aumento da resistência mecânica sem prejudicar a soldabilidade. A especificação PSL2 da norma API 5L é bastante rigorosa no que concerne à composição química para os tubos de aço para aplicação *sour gas*, confirmando a importância desta variável para as propriedades finais desta classe de material.

3.6.1 A INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A ESTRUTURA CRISTALINA DOS AÇOS ARBL

Como já destacado anteriormente, os ambientes aquosos contendo H_2S são corrosivos, limitando as condições de rendimento de equipamentos e tubulações na indústria petrolífera e desenvolvendo sérios problemas de corrosão. Esta se inicia na superfície dos aços de acordo com as seguintes reações (Equações 1-5) (RAMIREZ et al., 2008):

O H_2S é um veneno catódico, e em sua presença a reação de recombinação do hidrogênio atômico para gerar hidrogênio molecular (Eq. 5) tem sua cinética consideravelmente reduzida. (SHUFAN, 2009). O hidrogênio atômico não recombinado pode difundir para a microestrutura dos aços ARBL interagindo com as heterogeneidades de sua rede cristalina. Estas atuam como sítios de ancoragem do hidrogênio, denominados globalmente *traps* ou armadilhas. (LUKITO, 2012). São considerados *traps*: discordâncias, contornos de grão, carbonetos, nitretos e inclusões. Quando o teor de hidrogênio atinge valores críticos, pode ocorrer a concentração de tensões levando à nucleação de microtrincas. (VIANA, 2005).

Dependendo de suas energias de ligação com os átomos de hidrogênio, os *traps* são classificados como reversíveis (ligação fraca) ou irreversíveis (ligação forte) (JOHNSON, W. H (1875) apud OLICHON REIS (2012)). Os *traps* irreversíveis têm energia de ligação acima de aproximadamente 30 kJ/mol, enquanto os reversíveis possuem energia inferior a este valor. (OLICHON REIS, 2012). A Tabela 3.5 apresenta os principais *traps* e sua respectiva energia de ligação com o hidrogênio.

Tabela 3.5: Energia de ligação do hidrogênio com os diferentes *traps* na microestrutura de aços ARBL

Fonte: Modificado STROE (2006).

Armadilha	Energia de ligação (KJ/mol)
Matriz	6,9
Contornos de grão	17,15
Discordâncias	20-26
Microvazios	35-48
Inclusões de MnS	72
Interface de carbonetos	96,6

Um átomo de hidrogênio ligado a um *trap* irreversível age como se permanecesse imóvel por um tempo infinito. Esses *traps* podem ainda ancorar átomos de hidrogênio provenientes de *traps* reversíveis, uma vez que, nestes,

devido às fracas interações, o átomo de hidrogênio permanece ligado por tempo finito, podendo se deslocar através da microestrutura. De modo genérico, os *traps* irreversíveis são os locais de maior probabilidade de nucleação de trincas, enquanto que os reversíveis atuam como fontes de hidrogênio, tanto para os *traps* irreversíveis como para outros *traps* reversíveis (REZENDE, 2014); (BROWN e JONES, 2016). Entretanto, se a concentração de hidrogênio atingir um valor crítico a nucleação de trincas também poderá ocorrer a partir de *traps* reversíveis (OLICHON REIS (2012).

A determinação do teor de hidrogênio necessário para prejudicar o material e fragilizá-lo é uma tarefa bastante complexa. Não é possível prever com precisão como os *traps* se distribuem na microestrutura do material, já que pode ocorrer segregação de elementos de liga, precipitados ou defeitos diversos, ocasionando uma distribuição heterogênea do hidrogênio, o que aumenta significativamente os riscos de fragilização. (OLICHON REIS, 2012). Na Figura 3.7 é apresentado um esquema geral da formação de H na superfície de um aço, sua difusão na microestrutura e nucleação de trincas a partir de algumas imperfeições.

Figura 3.7 Representação esquemática da formação de H atômico e da nucleação e propagação de trincas na microestrutura de um aço.

Fonte: HINCAPIE-LADINO; ALONSO-FALLEIROS (2015).

Entre os *traps* dos aços ARBL, o mais citado na literatura como prejudicial à tenacidade são as inclusões alongadas de MnS nos aços laminados (REZENDE (2014); BROWN e JONES (2016) e Morgan (2004)). O efeito deletério desse tipo de inclusão é conhecido há décadas (DEVANATHAN, 1962) e, portanto, tem sido combatido nos processos de elaboração dos aços ARBL, sendo que atualmente os dutos produzidos têm esse problema minimizado. Estas inclusões são particularmente indesejáveis por serem *traps* irreversíveis e por gerarem tensões residuais favorecendo fortemente a nucleação de trincas (STROE, 2006).

A título de ilustração, apresenta-se na Figura 3.8 um exemplo de trincamento devido ao hidrogênio em tubo API 5L X80, no qual foi encontrada uma inclusão de óxido de alumínio no caminho de propagação da trinca (OKAMOTO, 2010). A concentração de tensões em torno das inclusões mais duras, irregulares e/ou com formato alongado faz com que estas sirvam de caminhos preferenciais para propagação das trincas, como mostrado na Figura 3.8, ou então para sua nucleação (fato não evidenciado na figura em questão).

Figura 3.8 Micrografia por MEV da seção transversal de uma amostra de aço ARBL X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. A micrografia evidencia a presença de uma inclusão de óxido de alumínio no caminho de propagação da trinca.

Fonte: OKAMOTO (2010).

Segundo HUANG et al. (2010), devido às suas características, nos aços ARBL as microestruturas têm grande capacidade de ancorar hidrogênio, tendo-se, como consequência, uma maior susceptibilidade ao HIC. São fatores determinantes, seus componentes principais, a quantidade e distribuição dos microconstituintes, assim como os tratamentos térmicos que originam mudanças na microestrutura. Este aspecto é tão importante para a classificação de aços para aplicação *sour* que se pode considerar a microestrutura como um fator limitante. Assim, aços ARBL de graus superiores como API X100 e API X120 apresentam maior suscetibilidade ao HIC, sendo considerados não aptos para aplicação *sour* por não oferecerem resistência adequada a operações sob tensão e aos danos devido ao hidrogênio. Para adquirir elevadas resistências mecânicas, estes aços possuem geralmente microestruturas como a bainita e martensita, que são microconstituintes duros. Estas não favorecem a resistência ao HIC. Assim, atualmente, um dos principais desafios da indústria metalúrgica é o de conseguir obter aços com elevada resistência mecânica, e que, ao mesmo tempo, resistam aos danos devido ao hidrogênio, já que em ambientes gelados como a Sibéria, a temperaturas extremamente baixas, é muito importante a resistência mecânica para um transporte adequado de petróleo e gás natural. (SHI X, 2016).

HINCAPIÉ- LADINO (2017) avaliou a resistência ao HIC em meio de H_2S de um aço API 5L X65 para aplicação *sour* utilizando a norma TM0284-2011 (Solução A). Para investigar o efeito da microestrutura, ensaios foram realizados com o material na condição como recebido e submetido aos tratamentos de normalização e de têmpera, resultando em microestruturas: ferrita/perlita e ferrita/perlita acicular, ferrita/perlita e martensítica, respectivamente. Verificou-se que apenas a amostra com microestrutura martensítica apresentou trincamento, o que foi explicado pela existência de um maior número de sítios de ancoramento para o hidrogênio, assim como determinado nos ensaios de permeabilidade. Estes são, provavelmente, as discordâncias, mais numerosas neste tipo de microestrutura, como verificado por FRAPPART et. al. (2010) e WANG (2002) em aços ARBL. HINCAPIÉ- LADINO (2017) também verificou por ensaios de R_p (resistência de polarização) que o aço com microestrutura martensítica apresentou maior

velocidade de corrosão, o que está de acordo com os resultados publicados por GUO et al. (2014), mesmo levando em consideração que estes autores não utilizaram meio *sour* (realizaram o estudo em NaCl 3,5%). Estes resultados indicam certa correlação entre a resistência ao HIC e resistência à corrosão na superfície do material.

Outras causas importantes das falhas em aços na presença de H₂S dissolvido em fase aquosa são: a fratura sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC) e o trincamento induzido por hidrogênio orientado por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking* - SOHIC) (SÁ, 2015). Detalhes sobre cada um destes mecanismos podem ser encontrados em (RAMESH, 2009) & (HINCAPIÉ-LADINO, 2016), que também apresentam detalhes sobre o mecanismo de HIC.

3.7 CORROSÃO DE AÇOS ARBL EM MEIO CONTENDO H₂S

Devido ao extenso uso dos aços ARBL para o transporte de gás e petróleo e a suscetibilidade à corrosão destes aços em meio *sour*, diversos estudos têm sido realizados sobre a corrosão destes materiais em meio de H₂S. Em tais meios, a pressão parcial deste gás tem papel importante e influencia na velocidade de corrosão do material.

A corrosão comumente encontrada nos aços ARBL é a generalizada ou uniforme (COSHAM et al., 2007), (TANG et al., 2010). Deste modo, o efeito do H₂S sobre a corrosão pode ser avaliado através de ensaios de perda de massa. MIGLIACCIO et al. (2010) realizaram ensaios de perda de massa para uma placa de aço X80 em meio de ácido acético desaerado, saturado com O₂ (naturalmente aerado), e desaerado e saturado com H₂S. O meio saturado com O₂ mostrou-se mais agressivo, seguido daquele com H₂S, cuja corrosão foi ligeiramente mais intensa que no meio desaerado. Sequência semelhante foi determinada por Armendro (2013) utilizando a metodologia de polarização linear para determinar a resistência de polarização (Rp). Nos dois casos (MIGLIACCIO et al., 2010; ARMENDRO, 2013) foi verificada a formação de uma fina camada de sulfetos aderente à superfície do aço.

Conforme mencionado anteriormente, a diminuição do pH aumenta a agressividade da corrosão. Nesse sentido, Hincapié-Ladino (2012) determinou a Rp para dois tubos API 5L X65 (um para aplicação *sour* e outro não-*sour*) nas duas soluções propostas pela norma NACE TM0284-2011: solução A (5,0% NaCl + 0,50% CH₃COOH) e solução B (NaCl:24,53 g/L + Na₂SO₄ 4,09 g/L + MgCl₂.6H₂O 555,6 g/L + CaCl₂ (anidro) 57,9 g/L + SrCl₂.6H₂O 2,1 g/L + KCl 69,5 g/L + NaHCO₃ 20,1 g/L + KBr 10,0 g/L + H₃BO₃ 2,7 g/L + NaF 0,3 g/L), ambas com injeção de H₂S, e que apresentavam pH de 2,7±0,1 e 8,02±0,01, respectivamente. O autor (HINCAPIE-LADINO, 2012) mostrou que a solução A, com menor pH, é mais corrosiva do que a solução B, e que esta última leva à formação de maior quantidade de produtos de corrosão. Além disso, os resultados mostraram que a resistência à corrosão do tubo API 5L X65 *sour* é sempre maior do que a do tubo não-*sour*.

ZHOU et al. (2014) estudaram o efeito da temperatura sobre a resistência à corrosão de um aço API 5L X52 em meio contendo H₂S. Os ensaios foram realizados a diferentes temperaturas: 25°C, 35°C, 50°C e 80°C. O autor determinou a concentração de hidrogênio no interior do aço mediante ensaios de permeabilidade. Foi constatado que há uma correlação direta entre a temperatura, a taxa de corrosão e a concentração de hidrogênio. Assim, a temperaturas de 80°C foram encontrada maior difusividade do hidrogênio e maior taxa de corrosão.

No trabalho de LUI (2017), foram utilizadas curvas de polarização para estudar a corrosão em amostras de aço ARBL e de aço carbono. Os ensaios foram realizados em eletrólito de NaHSO₃ e H₂S e duraram 48h. Os resultados detectaram comportamento ativo de dissolução anódica mais intenso para o aço carbono que apresentou menor resistência à corrosão que o aço ARBL, sendo verificado ao finalizar o ensaio que as amostras de aço ARBL apresentaram corrosão uniforme, e as amostras de aço ao carbono apresentaram corrosão localizada, os produtos de corrosão formaram um filme nas superfícies, constatou-se um ligeiro incremento na resistência à corrosão com o aumento do tempo de imersão.

3.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (*ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY* – EIS) APLICADA AO ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇOS ARBL

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também tem sido empregada nos estudos da corrosão em aços carbono e aços ARBL. Assim, no trabalho de ARZOLA et al. (2003) a EIS foi aplicada para o estudo e caracterização da corrosão em aço API 5L X70. O eletrólito foi NaCl 3% desaerado com N₂ sem e com saturação de H₂S. Os ensaios foram realizados durante 24h com diagramas adquiridos a cada 1 h. Os diagramas de Nyquist apresentaram respostas capacitivas que aumentaram com o tempo de imersão em ambas as condições, sendo que na condição desaerada a impedância foi superior. Os autores justificaram que no meio desaerado a suscetibilidade à corrosão é baixa, o que permitiu alcançar impedâncias maiores, por outro lado, o aumento da impedância no meio saturado com H₂S se deve à formação de um filme de sulfeto. Para análise quantitativa, os diagramas de impedância foram ajustados com circuitos equivalentes constituídos por um elemento de fase constante representando a DCE, em paralelo com a resistência de transferência de cargas (R_{ct}) e um elemento difusional. Devido à formação do filme, R_{ct} aumentou com o tempo de imersão. Os autores afirmam que existe uma clara dependência entre o comportamento de corrosão do aço com a concentração de H₂S.

A técnica de EIS também tem sido empregada pela Petrobras para o estudo e manutenção dos equipamentos utilizados na indústria petrolífera. Assim, no trabalho de GARCIA et al. (2001) foram realizados ensaios de EIS em aço carbono seguindo as recomendações da norma NACE TM 0177. O eletrólito utilizado foi composto 0,5% de ácido acético e 5% NaCl saturado com H₂S (composição igual à da solução A – NACE TM0284-2011). Os ensaios de EIS foram registrados em tempos de imersão de 1,5h, 190h, 310h e 350h. Os diagramas de Nyquist apresentaram maior impedância com o tempo de imersão. Entretanto os valores foram baixos, mostrando que o material é sensível à presença de H₂S. Na análise dos diagramas, estes indicam a existência de pelo menos duas constantes de tempo, que não foram

interpretadas pelos autores. Ao finalizar os ensaios de EIS as superfícies das amostras apresentaram corrosão uniforme (com presença de produtos de corrosão, maior quantidade em tempos mais longos).

Em outro estudo, GARCIA et al. (2009) utilizaram a EIS e curvas de polarização potenciodinâmica para avaliar a resistência à corrosão de um aço ARBL para gasoduto em meio de NaCl 3% contendo H_2S , na temperatura de 50 °C. Foram examinadas três diferentes microestruturas: martensita, ferrita e ferrita/bainita. A duração dos testes foi de 24 h. As curvas de polarização mostraram taxa de corrosão mais elevada para a microestrutura martensítica e menor para a ferrítica. Os ensaios de EIS foram apresentados como diagramas de Nyquist, e mostraram que as microestruturas ferrita e ferrita/bainita apresentaram impedâncias superiores, além de comportamentos similares. No caso da amostra martensítica, esta apresentou menor impedância, o que os autores associaram principalmente ao tamanho de grão e a maior quantidade de partículas, tornando esta microestrutura mais sensível ao meio contendo H_2S . Para as três microestruturas, houve aumento nas impedâncias com o tempo de imersão devido à formação de um filme de sulfeto de ferro na superfície. Os diagramas de impedância foram ajustados com circuitos equivalentes com duas constantes de tempo. O resultado mostrou que as amostras com microestruturas ferrita e ferrita/bainita apresentaram maiores valores na resistência de transferência de cargas R_{ct} que a microestrutura martensita.

No trabalho de GUO et al. (2014) foram utilizados aços ARBL com microestruturas de ferrita acicular, ferrita poligonal e martensita para investigar o efeito desta variável sobre a resistência à corrosão. O estudo foi realizado por EIS, curvas de polarização e perda de massa em NaCl 3,5%, com tempo de imersão total de 48h. Os resultados mostraram que o aço com microestrutura de ferrita acicular apresentou melhor desempenho devido à formação de produtos de corrosão mais densos e compactos, formando um filme que diminuiu a velocidade de corrosão. Já os aços com microestruturas de ferrita poligonal e martensita apresentaram taxas de corrosão mais elevadas, sendo que, entre estes dois aços, aquele com estrutura martensítica apresentou o pior

desempenho. Os resultados de EIS foram apresentados como diagramas de Nyquist e de Bode para 1h, 24h e 48h de imersão, houve um aumento da impedância com o tempo de imersão. Verificou-se que os arcos capacitivos para as microestruturas ferrita acicular e ferrita poligonal seguiram comportamentos similares, além de apresentarem maior impedância que o aço com microestrutura martensita, que, além do mais, apresentou arco capacitivo bastante deformado. Os diagramas foram ajustados com um circuito equivalente composto por duas constantes de tempo com os seguintes elementos: R1(resistência do filme devido à formação de produtos de corrosão), R2 (resistência à transferência de carga), CPE1 (elemento de fase constante da camada de produtos de corrosão), CPE2 (elemento de fase constante da superfície de aço). Os resultados dos ajustes confirmaram melhor resistência à corrosão para as microestruturas ferrita acicular e ferrita poligonal, enquanto a microestrutura martensita apresentou menor resistência à corrosão. Os autores afirmam que a presença de oxigênio acelera as reações da redução facilitando a dissolução do ferro. A análise da camada de produtos de corrosão mostrou que esta era constituída basicamente por óxidos de Fe, destacando-se que esta contribui de modo efetivo para a proteção contra a corrosão do material. Estes produtos de corrosão formaram um filme na superfície evitando que a corrosão seja acentuada, sendo o principal motivo do aumento na impedância com o tempo de imersão.

ZHAO et al. (2016) aplicaram a EIS para o estudo da corrosão do aço ARBL X80. Os estudos foram desenvolvidos na solução A da norma NACE TM0284-2004 saturada com H_2S , a uma temperatura de $55^{\circ}C$ e duraram 96h, sendo registrados diagramas de impedância a 0,5h, 24h e 96h. A análise da microestrutura por MEV mostrou microestrutura de ferrita poligonal (PF) com a presença de microconstituente M/A nos contornos de grão. Os resultados dos ensaios de EIS mostraram arcos capacitivos cujos diâmetros aumentaram com o tempo de exposição, e que foram ajustados com um circuito equivalente com duas constantes de tempo para análise quantitativa. Os autores verificaram a formação de um filme de produtos de corrosão que pode dificultar a transferência de cargas justificando o aumento do valor de R_{ct} (resistência de

transferência de carga) com o aumento do tempo de imersão. O tipo de corrosão apresentada neste aço foi do tipo generalizada.

Na avaliação da resistência à corrosão de um aço API 5L grau X65 em meio sour gás, foi utilizado como eletrólito água de formação de campos petrolíferos, sendo avaliados em diferentes períodos de tempo: 24, 72 e 120h, encontrou-se nas primeiras 24h, no diagrama deNyquist, a formação de um arco capacitivo na região de altas frequências e um arco indutivo na região de baixas frequências, atribuído à formação de um intermediário no processo de oxidação do ferro. Com o aumento do tempo de imersão (72 e 120 h), o arco capacitivo aumentou de diâmetro e o indutivo desapareceu, devido à formação de um filme de produtos de corrosão de FeCO_3 que inibe a cinética de corrosão.(ZHANG e CHENG, 2009).

Assim diferentes trabalhos apresentados na literatura os produtos de corrosão nos aços ARBL formar um filme metaestável que não tem uma forte aderência porque é uma camada permeável mais consegue reduzir a cinética da corrosão.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhados os materiais e os procedimentos experimentais empregados.

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas três amostras de aços API 5L que foram fornecidos sob a forma de tubos: dois tubos X65 e um X80, cujas características estão apresentadas na Tabela 4.1. Um dos tubos X65 contém baixo teor de Mn, sendo denominado de API 5L X65LMn, e foi produzido para fins de pesquisa, especificamente para estudar o efeito da diminuição do teor deste elemento sobre a resistência ao HIC dos aços ARBL visando aplicação *sour service*. A amostra disponível foi doada pela CBMM e produzida pela Salzgitter Mannesman, fazendo parte dos materiais estudados no projeto número 2125 da FUSP/CBMM.

O segundo tubo API 5L X65 é comercial, e foi denominado API 5L X65E, onde a letra E refere-se à sua procedência, usina Europipe.

O tubo API 5L X80 foi doado pela empresa laminadora de tubos Tenaris Confab, portanto, de origem comercial.

Tabela 4.1 - Características dos tubos API 5L utilizados.

Fonte: Próprio autor

IDENTIFICAÇÃO	FORMA	DIMENSÕES (mm)		ORIGEM
		Diâmetro	Espessura	
X65 LMn	Tubo	813	15,875	Salzgitter Mannesman (produzido para fins de pesquisa)
X65E	Tubo	813	20,6	Europipe (comercial)
X80	Tubo	508	19,05	Tenaris Confab (comercial)

As composições químicas das amostras foram fornecidas pelas empresas doadoras e estão apresentadas na Tabela 4.2. Comparando-se os aços X65, verifica-se que o X65E possui teores semelhantes de C, teor mais elevado de Mn e menor teor de Nb em relação ao X65LMn. Por outro lado, o tubo X80 apresenta teores mais elevados de C e Mn e teor mais baixo de Nb, quando comparado aos dois aços X65.

Tabela 4.2 - Composição química dos aços API 5L X65LMn, API 5L X65E e API 5L X80 (porcentagem em peso).

Fonte: Próprio autor

	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cu	Cr	Al	Nb	V+Ti
X65LMn	0,038	0,39	0,139	0,001	0,009	0,137	0,28	0,421	0,037	0,085	0,0143
X65 E	0,04	1,37	0,35	0,001	0,009	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,02
X80	0,07	1,79	0,33	0,001	0,012	0,002	0,013	0,164	0,0035	0,04	0,017

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras foi realizada nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP. Foram preparados

cinco corpos de provas de cada material, num total de 15 amostras, destinadas aos procedimentos apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Distribuição das amostras.

Fonte: Próprio autor

Material	Quantidade de amostras	Destino das amostras
X65LMn	5	a) Exames metalográficos b) Análise de inclusões c) Ensaios eletroquímicos d) Morfologia da corrosão d) Teste HIC (NACE TM0284)
X65E	5	
X80	5	
Total	15	

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a análise microestrutural foram cortadas amostras perpendiculares e longitudinais à direção de laminação, mantendo-se a espessura dos tubos. Já para o exame específico das inclusões, as amostras foram cortadas paralelas à direção de laminação. Após o corte todas as amostras foram embutidas em baquelite.

Para realização das análises, as amostras foram lixadas sequencialmente com lixas d'água de granulometrias 100, 320, 600 e 1200, com lavagem abundante em água destilada entre cada etapa de lixamento, e polidas com suspensão de pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm. Em seguida foram lavadas com água, álcool e acetona, secas com jato de ar quente e examinadas por microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Também foram realizadas análises químicas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) das inclusões.

A fim de revelar a microestrutura, as amostras polidas foram posteriormente atacadas com reagente metalográfico Nital 2% (2% de ácido nítrico em álcool etílico por 10-15 segundos), lavadas em água, álcool e secas em jato de ar quente, e novamente examinadas por MO e MEV.

Para a determinação da morfologia e distribuição das inclusões, foram aplicadas as recomendações da norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (2013). Esta norma estabelece certo número de parâmetros a classificação das inclusões, tais como tamanho, forma, distribuição, concentração e composição química. De acordo com a norma empregada (ASTM INTERNATIONAL E45-13, 2013), as inclusões podem ser classificadas em quatro categorias baseadas na morfologia: *A Sulfide Type*, *B-Alumina Type*, *C-Silicate Type* e *D-Globular Oxide/Sulfide Type*, além de duas subcategorias baseadas na forma: *Heavy* (série grossa) e *Thin* (série fina). Para a classificação das inclusões foram obtidas as imagens por MEV e escolhidas regiões aleatórias para determinação estatística dos tamanhos. A determinação dos tamanhos e tratamento estatístico dos dados foram realizadas utilizando o software ImageJ.

A determinação do tamanho de grão foi realizada de acordo com as recomendações da norma (ASTM INTERNATIONAL E112-13, 2014). O método aplicado foi o dos interceptos circulares, o qual elimina o erro apresentado quando os grãos não têm crescimento equiaxial, já que o círculo quantifica todas as orientações. Com ajuda do software ImageJ, foram desenhados círculos de perímetros conhecidos e quantificados todos os interceptos usando as imagens obtidas em MEV, a norma recomenda ter no mínimo 35 interceptos por imagem. Para a determinação foram usadas micrografias com aumento de 1000x, devido ao pequeno tamanho de grão das amostras.

Figura 4.1 - Máquina de corte Isomet 100 da Buehler, modelo: Precision Saw, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.2 - Máquina com controlador eletrônico de embutimento metalográfico TECLAGO EM30D, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.3- Lixadeira Arotec Aropol 2V, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.4- Máquina de polimento Sultrade, Struers, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.5- Microscópio óptico Olympus BX60M, pertencente ao Laboratório de Metalografia do PMT.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.6 - Microscópio eletrônico de varredura Olympus *Phillips* XL -30, pertencente ao Laboratório de Microscopia e de Força atômica do PMT.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.7 – Amostras embutidas para os exames microestruturais e análises das inclusões.

Fonte: Próprio autor.

4.2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para os ensaios eletroquímicos, corpos de prova com área de 1 cm^2 foram cortados a partir da seção transversal à direção de laminação dos tubos, ou seja, a partir de suas espessuras, embutidos em baquelite, providos de contato elétrico e lixados com lixas d'água de granulometrias 100, 320 e 600. A Figura 4.8 apresenta a fotografia da amostra antes da realização de um ensaio. O contato elétrico com o potenciostato é feito através de uma haste de aço inoxidável.

A resistência à corrosão foi avaliada na solução A da norma NACE TM 0284-2011, cuja composição está apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição da Solução A norma NACE TM 0284-2011

Fonte: Próprio autor.

SOLUÇÃO A (norma NACE TM0284-2011)	
Composição do Eletrólito Solução A	NaCl 5,0 % em massa
	CH ₃ COOH 0,50 % em massa
	Água destilada
Para (1L solução A)	50 g NaCl e 5 g de CH ₃ COOH dissolvidos em 945 g de água destilada
pH da solução	2,58 ± 0,1 antes de desaerar e das injeções de H ₂ S
	2,68 ± 0,1 antes das injeções de H ₂ S
	2,7 ± 0,1 após das injeções de H ₂ S

Figura 4.8 - Amostra embutida e provida de contato elétrico com haste de aço inoxidável para os ensaios eletroquímicos.

Fonte: Próprio autor.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente (entre 20°C e 25°C) em célula do tipo balão, utilizando um sistema com três eletrodos: referência de calomelano saturado (ECS), fio enrolado de platina (Pt) como contra eletrodo e os corpos de prova embutidos como eletrodo de trabalho. Todos os aços foram ensaiados nas condições: naturalmente aerada e desaerada com purga com N₂ sem e com saturação com H₂S. Na Figura 4.9 é apresentada uma imagem da célula eletroquímica pronta para a realização dos ensaios, incluindo todos os eletrodos e as mangueiras para desaeração.

Figura 4.9 - Célula eletroquímica pronta para a realização dos ensaios, com mangueiras para desaeração e indicação dos eletrodos.

Fonte: Próprio autor.

Para os ensaios na condição aerada, a solução A da norma NACE TM0284-2011 foi utilizada logo após sua preparação, sendo a solução vertida diretamente na célula eletroquímica.

Para os experimentos na condição desaerada, a solução A da norma NACE TM0284-2011 foi purgada com N_2 durante 1h (100 ml/min/L de solução) em um recipiente separado. Em seguida, a solução foi introduzida na célula eletroquímica, já com os eletrodos posicionados, realizando-se então uma purga suplementar por 15 minutos antes do início dos ensaios eletroquímicos. Para o meio com injeção de H_2S é necessário que a solução esteja previamente desaerada. Por isso, procedeu-se conforme descrito anteriormente para desaeração, seguindo-se injeção de H_2S (200 ml/min/L de solução, no mínimo) durante 1h. Portanto, durante a saturação com H_2S os eletrodos já se encontravam imersos no eletrólito.

A norma NACE TM0284-2011 recomenda que a concentração de H_2S na solução teste seja determinada por método de titração iodométrica (*Iodometric*

titration), e que deve ser de no mínimo 2300 ppm (o procedimento está especificado na norma). Por motivo de falta dos instrumentos necessários, essa medição não foi realizada nos ensaios aqui descritos. Porém, de forma a garantir que estes valores foram mantidos, foi borbulhado H_2S em excesso ao recomendado pela norma. A norma também recomenda a medição do pH no início do ensaio, imediatamente após a saturação com H_2S , o qual deve estar entre 2,7 e 3,3. Além do mais, para que o ensaio seja válido, a norma determina que, ao término do ensaio, o pH da solução não deve exceder a 4,0. Tais medidas foram feitas nos primeiros ensaios realizados no Lab H_2S -PMT, e verificou-se que estas condições foram obedecidas (MIGLIACCIO, 2009). A partir destes resultados, o procedimento adotado no laboratório foi o de manter sempre as condições adotadas por Migliaccio (2009) (já descritas anteriormente nesta seção), de forma a garantir esses valores de pH. Assim, tais medições de pH não foram realizadas, com o objetivo de minimizar os problemas de contaminação do ambiente com o gás H_2S .

Na Figura 4.10 é apresentado o sistema de desaeração e transferência do eletrólito até a célula eletroquímica onde foram realizados os ensaios.

Figura 4.10 (a) Sistema de desaeração do eletrólito; (b) Eletrólito transferido até a célula eletroquímica.

Fonte: Próprio autor.

Os ensaios eletroquímicos na condição aerada foram iniciados logo após a transferência da solução para a célula eletroquímica, sendo primeiramente registrado o OCP durante 30 minutos, posteriormente foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* – EIS) durante 24 h, sempre com registro do OCP entre experimentos consecutivos, e, finalmente, foram obtidas as curvas de polarização após as 24h.

Em virtude dos procedimentos de desaeração, na condição desaerada o registro foi iniciado apenas após a desaeração adicional de 15 minutos, enquanto na condição desaerada e saturada com H_2S o registro foi iniciado após 75 minutos de desaeração (15 minutos de borbulhamento com N_2 + 1h de saturação com H_2S). Como já destacado anteriormente, durante os procedimentos de desaeração os eletrodos já se encontravam imersos no eletrólito. Ao término da desaeração o registro do OCP, os ensaios de EIS e as curvas de polarização seguiram o procedimento descrito no parágrafo anterior.

Adicionalmente, para a solução saturada com H_2S foram obtidos diagramas de EIS com intervalos de 1h durante 24h para os três aços.

Os ensaios de EIS foram sempre realizados no OCP. A faixa de frequência varrida foi de 10^5 Hz a 10^{-1} Hz, com aquisição de 10 pontos por década logarítmica. Empregou-se uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

As curvas de polarização foram obtidas após os ensaios de EIS permitindo ao eletrodo de trabalho 10 minutos suplementares de estabilização do OCP. O intervalo de potencial investigado foi de -200 mV vs OCP a +250 mV vs OCP (ASTM, G106 – 89, 2004). Foi empregada uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um Potenciostato μ AUTOLAB type II, equipamento pertencente ao Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do PMT. Na Figura 4.11 é apresentada uma fotografia do equipamento utilizado para realizar os ensaios eletroquímicos.

Figura 4.11 Potenciostato μ AUTOLAB type II utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos, pertencente ao LPE-PMT.

Fonte: Próprio autor.

4.2.4 MORFOLOGIA DA CORROSÃO

Foram realizadas análises da morfologia da corrosão por MO e MEV/EDS após imersão de corpos de prova na solução A da norma NACE TM 0284-2011 nas três condições anteriormente descritas: naturalmente aerada, desaerada e desaerada com saturação de H_2S .

Para isto foram utilizados corpos de prova e procedimentos de preparação da solução semelhantes aos descritos para os ensaios eletroquímicos. A única diferença é que, para melhorar a qualidade das análises, os corpos de prova passaram por etapas de polimento com pasta de diamante (6 μm , 3 μm , 1 μm) após o término da etapa lixamento e antes do início dos ensaios de corrosão.

4.2.2.5 ENSAIOS DE TRINCAMENTO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO (HIC)

Na indústria petroquímica os tubos estão expostos a ambientes ácidos contendo H_2S . Como detalhado na revisão de literatura eles podem sofrer danos por trincamento por hidrogênio, podendo levar a falhas catastróficas. A norma NACE TM0284-11 descreve os procedimentos para avaliar a resistência

de tubulações e vasos de pressão fabricados em aço, os quais são susceptíveis à fratura induzida pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC). A norma não especifica parâmetros para simular um ambiente ou condição de trabalho, apenas informa as condições para avaliação da resistência a HIC e não outros tipos de danos causados por ambientes ácidos (NACE TM 0284-11). Assim, com a finalidade de detecção e comparação da susceptibilidade a trincas foi realizado o ensaio de HIC conforme determinado pela norma.

Os corpos de prova foram extraídos com dimensões de (100 ± 1) mm de comprimento por (20 ± 1) mm de largura, e com espessura correspondente à espessura dos tubos. As amostras foram extraídas na direção de laminação da placa (eixo longitudinal do tubo), conforme esquematizado na Figura 4.12.

Figura 4.12 Indicação da posição dos corpos de prova extraídos para os ensaios de HIC.

Fonte: Próprio autor.

Os corpos de prova foram usinados com fresadora pertencente ao PMT para obter superfícies completamente planas, e, subsequentemente, todas as faces foram lixadas com lixas d'água com granulometria #100, #180, #220 e #320. Em seguida, foram limpos com álcool, secos com jato de ar e acondicionados em vácuo.

Os ensaios de trincamento induzido pelo hidrogênio foram realizados na solução A (Tabela 4.4) seguindo-se as recomendações da norma NACE TM0284-2011. A solução foi preparada separadamente e transferida para o recipiente de ensaio em um volume de 5L, garantindo um volume muito maior do que o exigido pela norma NACE TM 0284-2011, que é de 3 ml de solução por cm² de superfície de corpo de prova exposto. Então foi realizada a purga com nitrogênio pelo período de uma hora a uma taxa de 100mL por minuto por litro de solução, com introdução do gás no fundo da célula. Em seguida os corpos de prova foram colocados na célula de ensaio de maneira que não tocassem uns aos outros. Com os corpos de prova posicionados, efetuou-se nova purga com nitrogênio durante 3 horas, a uma taxa superior a 100 ml por minuto por litro de solução.

O procedimento de saturação com H₂S consistiu no borbulhamento deste gás a uma taxa superior a 200 ml por minuto por litro de solução para os primeiros 60 minutos. O excesso de gás injetado na célula durante este período era transferido para recipientes contendo 10% NaOH, a fim de promover a neutralização do H₂S residual. Uma vez que todo este arranjo experimental foi construído no interior de uma capela de gases, o gás, já neutralizado, era retirado por sucção até o lavador de gases localizado na área externa do laboratório. Durante o restante do período de ensaio o recipiente foi mantido hermeticamente fechado e sem borbulhamento suplementar de H₂S.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são apresentados, respectivamente, os esquemas da célula para os ensaios de HIC e a disposição dos corpos dentro desta. Na Figura 4.15 são apresentados o recipiente de purga e a célula de ensaio de HIC.

Figura 4.13 - Esquema do arranjo experimental para ensaios de HIC, com detalhes dos fluxômetros para introdução de gases e solução de NaOH para lavagem do excesso de gases. Ensaios foram realizados no interior de uma capela.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.14 - Disposição dos corpos-de-prova dentro da célula, sugerida pela norma NACE TM 0284-2011.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.15 – (a) Recipiente de purga; (b) Célula de ensaio de HIC.

Fonte: Próprio autor.

A duração do ensaio de HIC foi de 96 horas. O tempo foi contabilizado imediatamente após o período de 1h de injeção de H_2S conforme recomendação da norma NACE TM0284- 2011. A temperatura da solução foi monitorada, mantendo-se na faixa de $(25 \pm 3) ^\circ C$, que é a exigência da norma. A Figura 4.16 apresenta a célula com os corpos-de-prova durante o ensaio de HIC.

Figura 4.16 – Célula com os corpos-de-prova durante o período de realização do ensaio de HIC.

Fonte: Próprio autor.

Ao término das 96 horas de ensaio, fez-se nova injeção de nitrogênio, a fim de remover o H_2S presente na célula e evitar contaminação da capela, facilitando a remoção dos corpos de prova. A célula foi então aberta e os corpos de prova retirados e lavados com água corrente, sabão e secos com álcool e jato de ar quente, sendo, posteriormente, armazenados em ambiente mantido a vácuo. Em seguida foram cortados, conforme indicado na Figura 4.12. O corte foi realizado numa *Cortadora* de precisão *ISOMET* com serra diamantada. Finalmente, para os exames em MO e MEV das faces indicadas na Figura 4.12, cada pedaço do corpo de prova foi submetido às práticas metalográficas de polimento e ataque.

Para as análises por MO e MEV as faces internas das amostras foram lixadas até lixa de granulometria #1200 e polidas com pasta de diamante até $1\mu m$, conforme já descrito no procedimento de preparação para as análises microestruturais. Em seguida, as amostras foram atacadas com reagente metalográfico Nital 2% e novamente analisadas por MO e MEV. Tais procedimentos tiveram o objetivo de detectar e examinar a nucleação e propagação das trincas. Na Figura 4.17 são apresentadas as amostras cortadas, lixadas e polidas para as práticas metalográficas.

Figura 4.17 – Amostras obtidas dos corpos de provas do ensaio HIC prontas para as práticas metalográficas.

Fonte: Próprio autor.

5. RESULTADOS

5.1 ANÁLISES E CLASSIFICAÇÃO DAS INCLUSÕES

Apresentam-se a seguir os resultados obtidos com os exames em MO, MEV e análises por EDS das inclusões encontradas nos aços API 5L X65 LMn; API 5L X65E e API 5L X80. As inclusões foram examinadas em amostras obtidas a partir da seção paralela à direção de laminação, que é o procedimento recomendado pela norma ASTM E45 (2013). Em seguida foram classificadas as inclusões dos três aços, segundo especificações desta norma (ASTM E45-2013).

5.1.1 AÇO API 5L X65LMn

Na Figura 5.1 é apresentada uma imagem obtida em MO, sem ataque, da superfície polida do aço API 5L X65LMn. A amostra apresentou inclusões distribuídas uniformemente pela matriz.

Figura 5.1- Imagem por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65LMn. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção longitudinal à direção de laminação.

Fonte: Próprio autor.

O tamanho das inclusões foi determinado com o software ImageJ segundo as especificações da norma ASTM E45–13 (2013). O tamanho médio foi entre 1,3 e 5,6 μm , e permitiu a classificação como *D-globular oxide-sulfides*, este tamanho corresponde à série fina.

Na Figura 5.2(a) é apresentada uma micrografia obtida por MEV de uma inclusão para o aço X65LMn, juntamente com sua análise química por EDS (Figura 5.2(b)).

Figura 5.2 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de inclusão encontrada no aço X65LMn. (b) Análise química por EDS da região mostrando tratar-se de inclusão de Ca, Al, Ti e Mn.

Fonte: Próprio autor.

As inclusões encontradas no aço X65LMn apresentam formato arredondado, enquanto as análises por EDS mostraram a presença principalmente de Ca, Al, Ti e Mn (Figura 5.2 b). Nos aços ARBL o Al, Mn e o Ti são adicionados como elementos de liga com finalidades distintas (SICILIANO, 2008). O Al é adicionado para a desoxidação dos aços e o Ca para controle da forma das inclusões e eliminação de inclusões de sulfeto (MnS). (MORGAN, 2004).

5.1.2 AÇO API 5L X65E

Na Figura 5.3 é apresentada uma imagem obtida em MO, sem ataque, da superfície polida do aço X65E, este material foi fornecido como tubo comercial produzido para aplicações *sour service*. As inclusões encontradas são de formato arredondado, distribuídas uniformemente na matriz.

Figura 5.3 - Imagem por MO com a distribuição das inclusões no aço API 5L X65E. Polimento 1µm sem ataque. Seção longitudinal à direção de laminação.

Fonte: Próprio autor.

O tamanho das inclusões foi determinado utilizando o software ImageJ e segundo as especificações da norma ASTM E45-13 (2013), sendo o tamanho médio entre 1,8 e 6,4 μm . As análises permitiram a classificação das inclusões como *D-globular oxide- sulfides*. Este tamanho corresponde à série fina.

Na Figura 5.4(a) é apresentada uma micrografia obtida por MEV de uma inclusão presente na microestrutura do aço X65E, juntamente com seu espectro por EDS (Figura 5.4(b)). Foram encontradas inclusões arredondadas, compostas principalmente de Ca, Al e Mg.

Figura 5.4 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de uma inclusão para o aço X65E. (b) Análise química por EDS da inclusão indicando a presença de Ca, Al e Mg.

Fonte: Próprio autor.

As inclusões encontradas no tubo X65E apresentam formato arredondado, enquanto as análises por EDS mostraram a presença principalmente de Ca, Al e Mg (Figura 5.4 b). Como mencionado anteriormente, o Al é adicionado para a desoxidação dos aços e o Ca para controle da forma das inclusões e eliminação de inclusões de sulfeto (MnS). (MORGAN, 2004).

5.1.3 AÇO API 5L X80

A Figura 5.5 apresenta imagens obtidas em MO, sem ataque, da superfície polida do aço X80 comercial. Este aço, que foi fornecido sob a forma de tubo, apresentou a maior quantidade de inclusões entre os materiais estudados (Figuras 5.1 e 5.3). Foram encontradas inclusões arredondadas e também inclusões irregulares, por vezes com aspecto anguloso, que podem ser observadas nas imagens da Figura 5.5 (a) e (b). O tamanho médio das inclusões, determinado com auxílio do software ImageJ e segundo os procedimentos da norma ASTM E45-13 (2013), foi entre 2,8 μm e 9,2 μm . A melhor classificação destas inclusões é a do tipo *D-globular oxide-sulfides*, correspondente à série grossa. De fato, mais adiante é apresentada a análise por EDS de inclusão irregular, evidenciando a presença de enxofre (Figura 5.7).

JUNOVEM (2005) descreve que as inclusões de formas irregulares e com cantos vivos são concentradoras de tensões, o que pode propiciar o início e posterior propagação de trincas na matriz, enquanto que as inclusões arredondadas são consideradas menos danosas, mesmo que o tamanho seja semelhante.

Figura 5.5 - Imagem por MO com a distribuição das inclusões do aço API 5L X80 comercial. Duas regiões: (a) inclusões arredondadas e (b) inclusões irregulares. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção longitudinal à direção de laminação.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.6(a) é apresentada uma micrografia obtida por MEV de uma inclusão presente na microestrutura do aço X80, juntamente com seu espectro por EDS (Figura 5.6(b)). Assim como para os demais aços a inclusão é arredondada, porém, sua composição difere ligeiramente, sendo composta principalmente de Al e Ca.

Figura 5.6 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de uma inclusão para o aço API 5L X80 comercial. (b) Análise química por EDS da inclusão indicando a presença de Al e Ca.

Fonte: Próprio autor.

Conforme já mencionado, foram encontradas inclusões irregulares. A Figura 5.7 apresenta imagem por MEV e o resultado da análise por EDS desse segundo tipo de inclusão encontrada no aço API 5L X80. Observa-se que essas inclusões são compostas principalmente por Al, O, S e Mn, o que confirma a classificação das inclusões como sendo do tipo *D-globular oxide-sulfides*. Na literatura sobre aços ARBL a presença de inclusões irregulares de MnS tem sido frequentemente associada à formação de pontos de nucleação de trincas, favorecendo sua propagação (OKAMOTO, 2010).

Figura 5.7 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de duas inclusões com formato não-arredondado para o aço API 5L X80 comercial. (b) e (c) Análise química por EDS das inclusões indicando a presença de Al, O, S e Mn.

Fonte: Próprio autor.

5.2 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

Para as análises microestruturais foram cortadas amostras perpendiculares à direção de laminação (ASTM E-45) e também amostras paralelas à direção da laminação. As superfícies foram lixadas até granulometria #1200, polidas até $1\mu\text{m}$ e, finalmente, atacadas com o reagente metalográfico Nital 2% por até 12 segundos. Para a análise por MO foi empregado aumento de 200X, o qual permite identificar a presença de bandejamento na microestrutura dos aços.

5.2.1 AÇO API 5L X65LMn

Nas Figuras 5.8 a 5.9 são apresentadas, respectivamente, micrografias obtidas por MO e MEV da seção transversal do aço API 5L X65LMn após ataque em Nital. Na Figura 5.8 é apresentada uma micrografia por MO, onde se pode observar que o material apresenta microestrutura refinada e uniforme, sem presença de bandejamento.

Na micrografia por MEV da Figura 5.9 - elétrons secundários – foi revelada uma microestrutura formada por matriz ferrítica com microconstituintes M/A (martensita/austenita) dispersos nos contornos de grão. Na Figura 5.10 é apresentada uma micrografia por MEV - elétrons secundários - da seção longitudinal à direção da laminação. Nesta é possível verificar uma matriz ferrítica com alguns grãos de perlita.

A ocorrência de microconstituente M/A na seção longitudinal e de perlita na seção transversal se justifica pela velocidade de resfriamento durante o processamento termomecânico (TMCP). A maior velocidade de resfriamento ocorre na superfície da placa, enquanto que, no seu centro, onde foram observadas as ilhas de perlita, tem-se a menor velocidade de resfriamento, justificando a presença deste constituinte microestrutural (CORREA, 2001).

O tamanho de grão do aço X65LMn, calculado conforme as recomendações da norma ASTM E112-13 (2014)) a qual indica que para o cálculo do tamanho do grão seja a seção transversal à direção da laminação., foi de $(6,8 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Como descrito em materiais e métodos, o cálculo foi realizado usando o

método de interceptos circulares auxiliado pelo programa ImageJ, que permite um cálculo estatístico.

Figura 5.8 – Microscopia óptica da região central da seção transversal do aço API 5L X65LMn. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.9 - Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65LMn-seção transversal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.10 - Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65LMn-seção longitudinal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

5.2.2 AÇO API 5L X65E

As Figuras 5.11 a 5.13 mostram, respectivamente, micrografias por MO e MEV do aço API 5L X65E após ataque com reagente Nital 2%. Na imagem por MO da Figura 5.11 pode-se observar que o aço apresenta microestrutura uniforme de grãos refinados, sem presença de bandejamento, sendo composto por matriz ferrítica com grãos mais escuros de perlita.

Na Figura 5.12 é apresentada uma micrografia por MEV - elétrons secundários - da seção transversal à direção da laminação a qual revelou uma microestrutura formada por matriz ferrítica com microconstituintes M/A (martensita/austenita) dispersos nos contornos de grão e presença de grãos de perlita dispersa na matriz.

A micrografia por MEV - elétrons secundários - da seção longitudinal à direção da laminação, Figura 5.13, revelou uma matriz ferrítica com presença de perlita em diferentes regiões.

O tamanho de grão do aço X65E calculado foi de $(6,5 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Este valor foi determinado seguindo as recomendações da norma ASTM E112-13 (2014) a qual indica que para o cálculo do tamanho do grão seja a seção transversal à direção da laminação. Como para os demais aços, o cálculo foi realizado usando o método de interceptos circulares com auxílio do programa ImageJ, que permite o cálculo estatístico.

Figura 5.11 – Microscopia óptica da região central da seção transversal do aço API 5L X65E. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.12 – Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65E- seção transversal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.13- Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X65E- seção longitudinal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

5.2.3 AÇO API 5L X80

As Figuras 5.14 a 5.16 mostram micrografias por MO e MEV do aço API 5L X80 comercial após ataque com reagente Nital 2%. Na micrografia pro MO da Figura 5.14 observa-se que o aço tem microestrutura uniforme de grãos refinados, sem presença de bandejamento.

Nas Figuras 5.15 e 5.16 são apresentadas micrografias por MEV - elétrons secundários - da seção transversal e longitudinal à direção da laminação, respectivamente. As duas micrografias revelaram microestrutura formada por matriz ferrítica com mínima presença de microconstituintes M/A (martensita/austenita) dispersos nos contornos de grão. Para este aço não foi encontrada perlita como no caso dos aços API 5L X65LMn e API 5L X65E. Isto deve estar associado a um maior controle dos parâmetros de processamento (maior taxa de resfriamento) para o tubo X80 que, devido à sua maior resistência mecânica, obedece as condições de fabricação do nível PSL 2 (mais rigoroso que o PSL1 correspondente ao grau X65).

O tamanho de grão do tubo X80 calculado foi de $(4,6 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Este foi determinado conforme a norma ASTM E112-13 (2014) a qual indica que para o cálculo do tamanho do grão seja a seção transversal à direção da laminação., e o cálculo seguiu o procedimento já citado para os outros dois materiais. Nota-se que este aço apresenta menor tamanho de grão quando comparado com aos aços X65LMn e X65E. De acordo com a literatura, o refinamento do tamanho dos grãos proporciona maior resistência mecânica. (BHADESHIA, 2001).

Figura 5.14 – Microscopia óptica da região central da seção transversal do aço API 5L X80 comercial. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.15 – Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X80- seção transversal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.16 - Imagem de elétrons secundários da microestrutura do aço API 5L X80- seção longitudinal à direção da laminação. Ataque: Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Com a finalidade de investigar o efeito do H_2S sobre o comportamento eletroquímico dos aços API 5L X65LMn, API 5L X65E e API 5L X80 foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*), de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*) e curvas de polarização potenciodinâmica. Os experimentos foram realizados usando como eletrólito a solução A da norma NACE TM0284-11 (5% NaCl + 0,5% CH_3COOH), naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação de H_2S . Os resultados estão apresentados a seguir.

5.3.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO

Na Figura 5.17 é apresentada a variação do OCP durante imersão por 24 h dos três aços na solução A (NACE TM0284-11): naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H_2S . Nota-se que, para cada tipo de aço, ao longo das 24 horas de imersão, o OCP da condição desaerada com H_2S é o mais baixo, seguido da condição desaerada e da condição aerada. Nas três condições, o aço X65LMn mantém sempre o maior OCP e o X80 apresenta menor OCP. Nota-se que, independentemente da solução, o OCP se estabiliza rapidamente, e depois se mantém constante ao longo de todo o período de ensaio. Para melhor visualização da diferença, o valor de OCP final para os três materiais é comparado em um gráfico de barras na Figura 5.18. (o valor do OCP tem um desvio padrão de $\pm 0,1$). (MARTINEZ et al., 2017) também observou decréscimo no valor do OCP para um aço X65 quando da saturação da solução B (norma NAME TM0284-2011) com H_2S , devido ao efeito deletério deste gás sob o material, foi utilizado um procedimento de saturação idêntico ao utilizado no presente trabalho.

Figura 5.17 - Variação do OCP em função do tempo de imersão em solução A (NACE TM0284-11) aerada, desaerada sem e com saturação de H_2S para os três aços. Tempo de imersão total de 24h.

- Tubo API 5L X65LMn_So.A_aerada
- Tubo API 5L X65LMn_So.A_desaerada
- Tubo API 5L X65LMn_So.A_desaerada + H_2S
- Tubo API 5L X65 E_So.A_aerada
- Tubo API 5L X65L E_So.A_desaerada
- Tubo API 5L X65 E_So.A_desaerada + H_2S
- Tubo API 5L X80_So.A_aerada
- Tubo API 5L X80_So.A_desaerada
- Tubo API 5L X80_So.A_desaerada + H_2S

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.18 – Gráfica de barras do valor do OCP após 24 horas de imersão para os três aços em solução A (NACE TM0284-11) aerada, desaerada sem e com saturação de H_2S .

Fonte: Próprio autor.

5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Nas Figuras 5.19 a 5.21 são apresentados os resultados dos ensaios de EIS para os três aços na solução A da norma NACE TM0284-2011, nas três condições aeradas, desaerada sem e com saturação de H_2S após 1h (Figura 5.19), 12h (Figura 5.20) e 24h (Figura 5.21) de imersão. Para todas as condições, os diagramas são compostos de um arco capacitivo bastante deformado, cujos respectivos diagramas de ângulo de fases indicam a sobreposição de pelo menos duas constantes de tempo, que se tornam mais definidas à medida que aumenta o tempo de imersão. GUO et. al, (2014).

Os resultados obtidos (Figuras 5.19 a 5.21) mostram ainda que as impedâncias são bastante baixas, indicando que os três aços são muito

suscetíveis à corrosão no meio em questão. Entretanto, para os três materiais, o meio desaerado com saturação com H_2S foi a condição que apresentou menores impedâncias, indicando maior agressividade. Isto pode ser observado comparando-se as escalas dos diagramas de Nyquist nas três Figuras. Os valores de impedância apresentados nestes ensaios são compatíveis com aqueles obtidos por GARCIA et al. (2001), no estudo da corrosão de aços ARBL em meios *sour*. Estes autores (GARCIA et al., 2001) verificaram também a maior agressividade do meio *sour* em relação ao meio não *sour*.

Nas Figuras 5.19 a 5.21, quando se comparam as respostas de impedância na solução A (NACE TM0284-2011) apenas nas condições naturalmente aerada e desaerada, verifica-se que, para tempos curtos de imersão (Figura 5.19-1h) não existe uma tendência definida para sob qual condição obteve-se a maior resistência à corrosão. Assim, para o aço X65LMn a maior impedância foi obtida no meio desaerado (Figura 5-19(a)), enquanto para os outros dois materiais maiores impedâncias foram obtidas na solução naturalmente aerada (Figuras 5.19 (b) e 5.19 (c)). Por outro lado, à medida que o tempo de imersão aumenta (Figuras 5.20 e 5.21), verifica-se que a impedância aumenta de forma mais consistente e contínua no meio desaerado. Assim, ao final de 24 h de ensaio (Figura 5.21) a impedância nesta condição é superior às demais, independentemente do tipo de aço. Este tipo de resposta vem acompanhado de uma melhor separação das constantes de tempo (visualizadas prioritariamente nos diagramas de ângulo de fases), o que pode ser consequência da formação de uma camada de produtos de corrosão mais protetora (na condição aerada). Além do mais, verifica-se que para 12 h e 24 h, na condição apenas desaerada, a impedância do aço X80, embora ainda inferior, aproxima-se daquelas apresentadas pelos outros dois materiais, o que pode ser consequência da menor agressividade do eletrólito.

Figura 5.19 - Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 1 h de imersão na solução A (NACE TM0284-11) naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H_2S para os aços a) X65LMn; b) X65E; c) X80.

Fonte: Próprio autor

Figura 5.20 - Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 12 h de imersão na solução A (NACE TM0284-11) naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H_2S para os aços a) X65LMn; b) X65E; c) X80.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.21 - Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 24 h de imersão na solução A (NACE TM0284-11) naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H_2S para os aços a) X65LMn; b) X65E; c) X80.

(a)

(b)

(c)

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.22 são comparadas as respostas de impedância para os três aços, após o mesmo tempo de imersão em cada um dos eletrólitos teste. Como exemplo, foi escolhido o tempo de imersão de 24 h, correspondente ao máximo tempo de ensaio, quando se considera que a interface se encontra em um estado estacionário mais estável em função do elevado tempo de contato com o eletrólito teste. Verifica-se que para as três condições de eletrólito investigadas o aço X65LMn sempre apresenta maior impedância do que os outros dois materiais, indicando maior resistência à corrosão, muito embora o comportamento obtido tenha sido muito semelhante ao do aço X65E, com a faixa de valores de impedância sendo muito próximas. Por outro lado, o aço X80 apresenta sempre impedâncias mais baixas, indicando que este material é o menos resistente à corrosão.

Neste tipo de comparação (Figura 5.22) verifica-se que, para o meio apenas desaerado, a resposta de impedância para o aço X80 se aproxima daquelas exibidas pelos dois aços X65, o que pode ser consequência da menor agressividade deste eletrólito. Tomohiko et al. (2015) indicam que a suscetibilidade à corrosão de aços X80 em meio *sour* é maior que em meios não *sour* o que foi associado à microestrutura particular necessária para atingir elevadas resistências mecânicas.

Figura 5.22 - Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases após 24 h de imersão dos aços X65LMn, X65E e X80 na solução A da NACE TM0284-11: a) naturalmente aerada; b) desaerada com N_2 ; c) desaerada com N_2 e saturada com H_2S .

Fonte: Próprio autor.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentadas a variação do comportamento de impedância em função do tempo de imersão para os três aços na solução A da norma (NACE TM0284-2011) nas condições naturalmente aerada (Figura 5.23) e desaerada (Figura 5.24) (o comportamento em solução saturada com H_2S será apresentado com mais detalhes posteriormente). Para as duas condições, de um modo geral, verifica-se um aumento da impedância com o tempo de imersão, o que pode ser atribuído à possível formação de produtos de corrosão na superfície, e que tornariam mais difíceis os processos corrosivos. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Guo et al. (2014) e por Maoheng et al. (2016) em meios não *sour* para um aço ARBL com diferentes microestruturas e para um ARBL X80, respectivamente, tendo sido explicado, nos dois casos, pela formação de produtos de corrosão. No presente estudo, após o término das 24 horas de imersão nos dois meios a superfície das amostras tornou-se mais opaca, indicando a formação de camadas de óxido, o que foi confirmado por análises por EDS, onde se observou forte sinal de oxigênio (resultados não apresentados).

Figura 5.23 - Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases em função do tempo de imersão na solução A da NACE TM0284-11 naturalmente aerada para o aço: a) X65LMn; b) X65E; c) X80.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.24 - Diagramas de Nyquist e de ângulo de fases em função do tempo de imersão na solução A da NACE TM0284-11 desaerada com N_2 para o aço: a) X65LMn; b) X65E; c) X80.

Fonte: Próprio autor

5.3.3. COMPORTAMENTO DE IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO PARA OS AÇOS API 5L X65LMN, X65E e X80 NA SOLUÇÃO A (NACE TM0284-11) DESAERADA E SATURADA COM H₂S.

Como a EIS é uma técnica não destrutiva, foi acompanhada a resposta de impedância dos aços X65LMn, X65E e X80 na solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S, que corresponde à condição de maior interesse para este trabalho.

Na Figura 5.25 são apresentados os diagramas de Nyquist (Figura 5.25(a)) e de ângulo de fases (Figura 5.25(b)) em função do tempo de imersão na solução A (NACE TM 0284-2011) desaerada e saturada com H₂S para o aço X65LMn. Os ensaios foram realizados até 24h. Como nos ensaios descritos no item anterior, os diagramas apresentam arcos capacitivos e ângulos de fase deformados, indicando uma possível sobreposição de constantes de tempo. Pode-se observar também que houve um aumento progressivo da impedância em função do tempo de imersão, indicando diminuição da intensidade do ataque corrosivo (sendo confirmado pelo deslocamento para baixas frequências nos diagramas de ângulo de fases). Em concordância com a literatura um comportamento similar foram evidenciados no trabalho de ARZOLA et al. (2003), realizados em aços ARBL API X70, em meios contendo H₂S, o aumento progressivo na impedância com o tempo de imersão foi atribuído ao filme formado pelos produtos de corrosão sendo estes sulfetos de ferro. Outros autores verificaram resposta semelhante com outros tipos de aço ARBL X52(RIHAN, 2012).

Figura 5.25 - Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) em função do tempo de imersão do aço X65LMn na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação de H_2S . Tempo total de imersão 24h.

(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

Após o término dos ensaios de impedância a superfície do eletrodo apresentava-se recoberta com um produto de corrosão escuro que foi facilmente removido por lavagem, confirmando os resultados dos outros autores (RIHAN, 2012). O fácil destacamento desta camada justifica a ausência da constante de tempo em altas frequências nos diagramas de ângulo de fases, pois mostra pobre aderência ao substrato e indica que esta é facilmente permeável pelo eletrólito não se tornando uma barreira efetiva contra a corrosão. Entretanto, como mostrou os resultados experimentais, a presença desta camada provoca um pequeno aumento na impedância, o que tem sido atribuído por outros autores ao bloqueio de processos difusionais (ARZOLA et al., 2003).

A Figura 5.26 apresenta uma imagem por MO da superfície da amostra após o término dos ensaios de impedância. Observa-se preponderância da corrosão localizada, porém com forte densidade de pites rasos, assemelhando-se, desta forma, a uma corrosão generalizada.

Figura 5.26 – Imagem por MO da superfície do aço API 5L X65LMn após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.27(a) é apresentada uma micrografia por MEV da superfície do aço API 5L X65LMn após os ensaios de impedância apresentados na Figura 5.25, juntamente com a análise química por EDS de toda a região (Figura 5.27(b)). Foram encontrados os elementos Fe, Mn, Na, Cl, O e S. Os dois primeiros elementos são provenientes da composição química do aço, enquanto que os demais têm sua origem na solução, indicando a precipitação de produtos de corrosão. Também foram realizadas análises por EDS sobre inclusões, Figura 5.27(c), cujos espectros estão apresentados na Figura 5.27(d). Foram encontrados os elementos de Ca, Fe, O e S, mostrando a incidência de corrosão localizada em meio *sour*, o que está de acordo com os resultados de Sayed M. Sherif et al. (2014).

Figura 5.27 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X65LMn após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . (b) Análise química por EDS de toda a região apresentada em (a), nota-se a presença de Fe, Mn, Na, Cl, O e S. (c) Detalhe de corrosão em torno de inclusões, imagem por elétrons retroespalhados. (d) Espectro EDS obtido sobre a inclusão indicada com a seta em (c), nota-se a presença de Ca, Fe, O e S. Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.28 são apresentados os diagramas de Nyquist (Figura 5.28(a)) e de ângulo de fases (Figura 5.28(b)) em função do tempo de imersão na solução A (NACE TM 0284-2011) desaerada e saturada com H_2S para o aço X65E. O tempo total do ensaio foi de 24h. Assim como para o aço X65LMn, pode-se observar um aumento progressivo da impedância em função do tempo de imersão e que os diagramas de Nyquist apresentam arcos capacitivos bastante deformados, porém com menor impedância que o aço X65LMn (Figura 5.25(a)). Os diagramas de ângulo de fase também se apresentaram mais deformados que para o aço X65LMn, indicando mais fortemente a

sobreposição de constantes de tempo. Ao término do ensaio, a superfície do eletrodo apresentou-se recoberta por um filme de produto de corrosão de cor marrom-castanho, o qual foi removido durante a limpeza com água corrente, revelando uma superfície metálica opaca.

Figura 5.28 - Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) em função do tempo de imersão do aço X65E na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação de H_2S . Tempo total de imersão 24h.

(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

Nas Figuras 5.29 e 5.30 são apresentadas, respectivamente, micrografias por MO e MEV da superfície do aço API 5L X65E após 24h de imersão na solução A (NACE TM0284-2011) na condição desaerada e com injeção de H_2S , após 24h de imersão. A micrografia por MO (Figura 5.29) mostra a ocorrência de corrosão em toda a superfície, associada a forte ataque localizado, fato confirmado pelas observações por MEV (Figura 5.30). Análises por EDS realizada sobre toda a região apresentada na Figura 5.31(a), cujo espectro encontra-se apresentado na Figura 5.31(b), mostrou a presença apenas de Fe, Mn e S. A ausência dos demais elementos podendo ser justificada pela baixa contagem do espectro, uma vez que estes elementos são minoritários. Espectro EDS (Figura 5.31(d)) obtido sobre uma região de corrosão localizada (Figura 5.31(c) - indicada com a seta) mostrou a presença dos elementos Fe, O e S, indicando, possivelmente, o destacamento ou dissolução da inclusão devido ao processo de corrosão localizada.

Figura 5.29 - Imagem por MO da superfície do aço API 5L X65E após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.30 - Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X65E após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.31 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X65E após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . (b) Análise química por EDS de toda a região apresentada em (a), nota-se a presença de Fe, Mn e S. (c) Detalhe de regiões com corrosão localizada, imagem por elétrons retroespalhados. (d) Espectro EDS obtido sobre a região indicada com a seta em (c), nota-se a presença de Fe, O e S. Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.32 são apresentados os diagramas de Nyquist (Figura 5.32(a)) e de ângulo de fases (Figura 5.32(b)) em função do tempo de imersão na solução A (NACE TM 0284-2011) desaerada e saturada com H_2S para o aço X80. O tempo total do ensaio foi de 24h. A resposta de impedância apresentou as mesmas características observadas para os aços X65: houve aumento progressivo da impedância em função do tempo de imersão e os diagramas são constituídos de arcos capacitivos deformados. Em concordância com os resultados apresentados na seção 5.3.2, este aço apresentou a mais baixa impedância, o que corrobora com sua menor resistência à corrosão.

Figura 5.32 - Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases (b) em função do tempo de imersão do aço X80 na solução A (NACE TM0284-11) desaerada e com saturação de H_2S . Tempo total de imersão 24h.

(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

As Figuras 5.33 e 5.34 mostram, respectivamente, micrografias por MO e MEV da superfície do aço API 5L X80 após 24h de imersão na solução A (NACE TM0284-2011) na condição desaerada e com injeção de H_2S , após 24h de imersão. Como para os demais aços, ao término do ensaio, o corpo de prova se apresentou recoberto com uma camada escura de produtos de corrosão que foi facilmente destacada com a lavagem antes das observações microestruturais. Também para este aço o ataque foi caracterizado como corrosão generalizada com forte incidência de corrosão localizada.

Figura 5.33 - Imagem por MO da superfície do aço API 5L X80 após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.34 - Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X80 após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.35(a) é apresentada micrografia associada à análise por EDS (Figura 5.35(b)) para toda a área selecionada. Verifica-se a presença dos elementos químicos Fe, Ca, O e S. A forte presença de Ca deve ser proveniente das inclusões originadas do processo de dessulfuração (SICILIANO 2008). A análise por EDS não apresentou o pico referente ao Mn, presente em todos os aços, o que pode ser consequência do pouco tempo de contagem. A Figura 5.31(c) apresenta um detalhe de região com corrosão localizada. Nesta região foi obtido espectro EDS pontual no local indicado com a seta (Figura 5.31(d)), tendo sido encontrados os elementos Mn, Fe, O e S.

Figura 5.35 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados da superfície do aço API 5L X80 após o término dos ensaios de impedância em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . (b) Análise química por EDS de toda a região apresentada em (a), nota-se a presença de Fe, Ca, O e S. (c) Detalhe de uma região com incidência de corrosão localizada, imagem por elétrons retroespalhados. (d) Espectro EDS obtido sobre a o local indicado com a seta em (c), nota-se a presença de Mn, Fe, O e S. Tempo de imersão de 24h.

Fonte: Próprio autor.

Para melhor comparar a intensidade da corrosão nos três aços, a Figura 5.36 apresenta micrografias obtidas com mesmo aumento para os aços (a) X65LMn, (b) X65E, (c) X80, após 24h de imersão na solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S . Verifica-se que os aços X65 apresentam intensidades de corrosão semelhantes, o que está de acordo com os comportamentos de impedância observados experimentalmente. Entretanto, o aço X65LMn apresenta um maior número de pites com menores dimensões enquanto no X65E, estes são em menor número, porém com maiores dimensões. Por sua vez, a densidade de pites para o aço X80 foi bem superior,

sendo estes também maiores, o que está em concordância com a resposta de impedância claramente inferior para este material.

Figura 5.36 – Imagens por MEV após 24h de imersão em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S para o aço (a) X65LMn, (b) X65E, (c) X80. Todas as micrografias foram obtidas com a mesma ampliação.

Fonte: Próprio autor.

Para avaliar mais profundamente a evolução da corrosão nos três materiais durante imersão na solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H_2S foram preparadas amostras polidas que foram imersas durante 12h no eletrólito teste. Estas micrografias estão apresentadas na Figura 5.37 para o aço: (a) X65LMn, (b) X65E, (c) X80. Observa-se que nos dois aços X65, a

corrosão superficial gera regiões filamentosas e rugosas que podem estar associadas à perlita presente na microestrutura destes aços (Figuras 5.9(X65LMn) e 5.12(X65E)) (VAN VLACK, 2000). As micrografias indicam ataque localizado mais acentuado nestas regiões, o que pode gerar um pequeno efeito de proteção catódica para os grãos de ferrita adjacentes, justificando o melhor comportamento de corrosão destes aços. Além do mais, a topografia destas regiões pode favorecer a retenção dos produtos de corrosão na superfície, também contribuindo com a melhora da resistência à corrosão.

Por sua vez, para o aço X80 (Figura 5.37(c)), cuja microestrutura é constituída de ferrita e microconstituente M/A (Figura 5.15), o ataque superficial se dá de modo homogêneo em toda a superfície e parece concentrado nos grãos de ferrita, sendo menos intenso nos constituintes M/A que se situam nos contornos de grão (observe a rede de linhas esbranquiçada que percorre toda a superfície, e que se assemelha aos constituintes M/A identificados na Figura 5.15).

Figura 5.37 – Imagens por MEV após 12h de imersão em solução A (NACE TM0284-2011) desaerada e saturada com H₂S para o aço (a) X65LMn, (b) X65E, (c) X80. Todas as micrografias foram obtidas com a mesma ampliação. Amostras polidas.

(a)

(b)

(c)

Fonte: Próprio autor.

5.3.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização foram obtidas após 24h de imersão no eletrólito teste (solução A - Norma NACE TM0284-2011), sendo estas realizadas nas três condições: aerada e desaerada sem e com saturação de H_2S . Estas curvas foram obtidas após o término dos ensaios descritos no item 5.3.2.

Nas Figuras 5.38 a 5.40 são apresentadas as curvas de polarização dos aços X65LMn, X65E e X80 nos três meios. Para os três eletrólitos os trechos anódico e catódico apresentam controle por ativação, cujas prováveis reações estão representadas em cada uma das Figuras.

Em concordância com os resultados dos ensaios de EIS, observa-se que o aço X80 apresenta, para as três condições, maior suscetibilidade à corrosão, caracterizada por curvas anódicas e catódicas mais despolarizadas e por maiores densidades de corrente de corrosão.

Ao comparar as curvas de polarização para os dois aços X65, verifica-se que estas são bastante semelhantes no meio aerado. Porém, na solução A (NACE TM0284-2011) desaerada sem e com saturação com H_2S a curva anódica para o aço X65LMn apresenta-se ligeiramente mais polarizada, apontando para uma maior resistência à corrosão, porém, como verificado nos ensaios de EIS, esta diferença é bastante sutil.

Figura 5.38 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços API 5L X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição aerada.

Figura 5.39 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição desaerada.

Figura 5.40 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição desaerada com saturação de H₂S.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.41 são apresentadas as curvas de polarização dos três materiais na condição desaerada e com saturação de H₂S, que é a principal condição neste trabalho, após 2 horas de imersão. Devido à maior proximidade entre os potenciais de corrosão para esta condição, é possível observar claramente que as curvas são mais despolarizadas para o tubo X80, seguido do X65E e, finalmente, do X65LMn, o que está de acordo com os resultados gerais dos ensaios de impedância.

Figura 5.41 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços API 5L X65LMn, X65E e X80 em solução A (NACE TM0284-2011), condição desaerada com saturação de H₂S, tempo de imersão 2h.

Fonte: Próprio autor.

5.4 TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO (HIC)

Os ensaios para a determinação da resistência ao HIC, como descrito no item Materiais e Métodos (capítulo 4), foram realizados de acordo com as recomendações da norma NACE TM0284-2011. Os ensaios foram realizados para amostras dos três aços. Devido à agressividade do meio, durante os ensaios, foi observada a formação de bolhas de hidrogênio a partir da superfície dos corpos de prova.

Ao término do procedimento, as amostras foram seccionadas em quatro regiões, como indicado pela norma NACE TM0284 – 2011 e conforme o esquema indicado na Figura 4.12. Os corpos de prova assim produzidos foram polidos até 1 µm e examinados por MO e MEV antes e após ataque com o reagente metalográfico Nital 2% com a finalidade de visualizar a formação e propagação das trincas.

5.4.1 ENSAIOS DE HIC PARA O AÇO API 5L X65LMn

Após polimento, as amostras seccionadas a partir do tubo API 5L X65LMn submetido ao ensaio de HIC e examinadas por MO e MEV, sem e com ataque com reagente metalográfico Nital 2%, não mostraram trincamento ou sinais de nucleação de trincas em qualquer das superfícies examinadas (Figuras 5.42 e 5.43). Segundo os resultados obtidos nestes ensaios o tubo obtido a partir deste aço seria recomendado para aplicação *sour gas* devido à sua resistência ao trincamento em meios contendo H_2S .

Figura 5.42- Micrografia óptica do aço API 5L X65LMn após ensaio HIC. Polimento 1µm sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.43 Imagem de elétrons retroespalhados do aço API 5L X65LMn após ensaio HIC. Polimento 1µm sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

5.4.2 ENSAIOS DE HIC PARA O AÇO API 5L X65 E

Após polimento, as amostras seccionadas a partir do tubo API 5L X65E submetidas ao ensaio de HIC e examinadas por MO e MEV, sem e com ataque com reagente metalográfico Nital 2%, também não mostraram sinais de trincamento ou de nucleação de trincas em todas as superfícies examinadas (Figuras 5.44 e 5.45). Esse resultado mostra que o tubo apresenta resistência ao trincamento ao HIC em meios contendo H_2S e, portanto, pode ser aplicado em condições *sour gas*.

Figura 5.44- Micrografia óptica do aço API 5L X65E após ensaio HIC. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.45 Imagem de elétrons retroespalhados do aço API 5L X65E após ensaio HIC. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

5.4.3 ENSAIOS DE HIC PARA O AÇO API 5L X80

As amostras seccionadas do tubo API 5L X80 submetido ao ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011 foram polidas ($1\mu\text{m}$) e examinadas por MO e MEV sem e com ataque com reagente metalográfico Nital 2%. As superfícies examinadas apresentaram trincas na parte central e inferior da espessura do tubo, as quais se mostraram profundas e relativamente largas. O trincamento foi gerado pela absorção do hidrogênio, uma vez que nas amostras não houve aplicação de tensão externa.

Nas Figuras 5.46 a 5.50 estão apresentadas micrografias por MO e MEV da superfície de uma dessas amostras em diferentes aumentos para melhor visualização das trincas. Na Figura 5.45 foram encontradas inclusões maiores em regiões próximas das trincas. Estas inclusões, conforme já mencionado nos resultados das análises das inclusões (5.1), são do tipo *D-globular oxide-sulfides*, correspondente à série grossa e, por se tratarem de inclusões irregulares, são prejudiciais ao desempenho de tais materiais, pois são concentradoras de tensões, levando à nucleação de trincas.

Figura 5.46 - Micrografia óptica para o aço API 5L X80 após ensaio de HIC. Polimento $1\mu\text{m}$ sem ataque. Seção transversal à direção de laminação (norma NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.47 - Micrografia óptica para o aço API 5L X80 após ensaio de HIC. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção transversal à direção de laminação, região com presença de trincas (norma NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.48 - Micrografia óptica para o tubo API 5L X80 após ensaio HIC. Polimento 1 μ m sem ataque. Seção transversal à direção de laminação, zona das trincas (norma NACE TM0284-2011).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.49 Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 μm , ataque Nital 2%. Visualização da trinca principal.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.50 Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 μm , ataque Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.51 é apresentada uma micrografia por MEV de uma das amostras seccionadas do tubo API 5L X80 após ser submetida ao ensaio de HIC, polimento e ataque com reagente metalográfico Nital 2%. Pode-se observar que a microestrutura do material não apresenta caminhos preferenciais para a propagação das trincas, uma vez que esta ocorreu tanto pela matriz ferrítica como em regiões onde o microconstituente M/A está presente. No entanto, ao se examinar o caminho da propagação das trincas foram encontradas inclusões, as quais foram analisadas por EDS (Figuras 5.52 e 5.53). Os espectros evidenciam a presença de S, O e Mn. Tais resultados indicam que as inclusões irregulares, constituídas por S, O e Mn (5.46), são pontos de acúmulo de hidrogênio, com consequente concentração de tensões, seguida de nucleação e propagação de trincas.

Figura 5.51 Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 μm , ataque Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.52 Imagem de elétrons secundários da seção transversal da amostra do aço API 5L X80 após ensaio de HIC na solução A da norma NACE TM0284-2011. Polimento até 1 μm , ataque Nital 2%.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.53 - Espectros EDS obtidos nos pontos “EDS 1, 2 e 3” da Figura 5.51, é possível identificar a presença de S (EDS 1 e 2) e Mn (EDS 1, 2 e 3) nas inclusões.

Fonte: Próprio autor.

6. DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos e consolidados os resultados obtidos neste trabalho.

6.1 MICROESTRUTURA

Quanto à análise das inclusões, estas são arredondadas e estão homogeneamente distribuídas na microestrutura dos aços API 5L X65LMn e API 5L X65E. Já o aço API 5L X80 apresentou inclusões arredondadas, e, nas regiões centrais das amostras (mais longe da superfície), foram encontradas inclusões irregulares e de aspecto anguloso. Este aço apresentou maior quantidade de inclusões quando comparado com os aços X65, e, dentre estes, o aço API 5L X65LMn apresentou menor número de inclusões.

É consenso na literatura que quanto maior a quantidade de inclusões na microestrutura de um aço mais suscetível este é à corrosão localizada. Além da quantidade, a forma destas é outro aspecto importante no desempenho da resistência à corrosão. Segundo Costa (2010), as inclusões têm uma influência na suscetibilidade à corrosão localizada. Assim, para aços ARBL X65, o autor (COSTA, 2010) constatou que quanto maior a quantidade de inclusões, mais o aço se torna suscetível a este tipo de corrosão. De um modo geral, as inclusões se constituem em um problema na qualidade e rendimento dos aços, devido à existência de microporosidades entre estas e a matriz, tendo como consequência um maior acúmulo de hidrogênio. Por isto são importantes fatores como tamanho, composição e distribuição das inclusões na matriz (JIN, LIU e CHENG, 2010).

As inclusões introduzem campos de tensões no substrato metálico e em seu entorno. Além disso, estas podem não se apresentar coesas com a matriz metálica, apresentando espaços vazios que funcionam como frestas, acumulando espécies agressivas e aumentando a agressividade do eletrólito. (CORREA, 2008). O diâmetro das inclusões no aço API 5L X65LMn variou entre 1,3 μm e 5,6 μm , enquanto no aço API 5L X65E estes variaram entre 1,8

μm e $6,4 \mu\text{m}$. Para estes dois aços, as inclusões se apresentaram arredondadas e suas composições (compostas principalmente de Ca, Al, Ti, Mn e Mg) permitiu sua classificação como *D-globular oxide- sulfides, série fina*, de acordo com o que especifica a norma ASTM INTERNATIONAL E45-13 (ASTM, 2013). Por sua vez, o aço API 5L X80 apresentou inclusões de maior tamanho, entre $2,8 \mu\text{m}$ e $9,2 \mu\text{m}$, sendo estas classificadas como *D-globular oxide-sulfides, série grossa* e também inclusões com formas irregulares. JUNOVEM (2005) descreve que as inclusões de formas irregulares, grossas e com cantos vivos são concentradoras de tensões, o que pode propiciar o início e posterior propagação de trincas na matriz, enquanto que as inclusões arredondadas são consideradas menos danosas, mesmo que os tamanhos sejam semelhantes.

Os resultados das análises por EDS mostraram a presença de Ca, Al, Ti e Mn nas inclusões do aço API 5L X65LMn. No aço API 5L X65E, as inclusões apresentaram os elementos Ca, Al e Mg. Já para o aço API 5L X80 foram identificadas a presença de Al, Ca, O, S e Mn. É importante ressaltar que o Ca atua no controle da microestrutura ao eliminar as inclusões alongadas de MnS, já a presença do Al indica que este elemento foi adicionado durante uma etapa de desoxidação no processo de elaboração dos aços (HINCAPIE LADINO, 2012). Além disso, conforme já foi mencionado, no aço API 5L X80 foram encontradas inclusões irregulares. Os resultados das análises por EDS desse tipo de inclusão mostraram que elas são compostas principalmente por Al, O, S e Mn, o que confirma a classificação das inclusões como sendo do tipo *D-globular oxide- sulfides*, sendo que este tipo de inclusão prejudica a resistência ao HIC devido ao conhecido efeito do sulfeto de Mn em retardar a cinética de recombinação do hidrogênio atômico (ZHENG et.al, 2012)

Com relação aos resultados da caracterização microestrutural, na seção transversal, o aço API 5L X65LMn apresentou microestrutura refinada e uniforme sem linhas de segregação, constituída por matriz ferrítica com partículas de microconstituintes M/A localizadas nos contornos de grão. Já no sentido longitudinal à direção de laminação foram encontradas ilhas de perlita.

O tamanho médio de grão neste aço foi de $6,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ calculado segundo especificações da norma ASTM INTERNATIONAL E112–13 (ASTM, 2014).

O aço API 5L X65E também apresentou microestrutura refinada, sem bandas de segregação, composta por matriz ferrítica com microconstituintes M/A localizados nos contornos de grão. Tanto na seção transversal como longitudinal foram encontradas ilhas de perlita em maior proporção que no aço API 5L X65LMn. O tamanho de grão médio neste aço foi de $6,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (ASTM INTERNATIONAL E112–13 (ASTM, 2014)). O menor teor de perlita no aço X65LMn pode estar associado ao maior teor de Nb na composição deste aço, que proporciona a formação ferrita acicular e o refinamento dos grãos (SICILIANO 2008).

O aço API 5L X80 também apresenta microestrutura refinada e sem bandas de segregação, a qual é constituída apenas por matriz ferrítica com partículas de microconstituintes M/A localizadas nos contornos de grão (sem a presença de perlita). O tamanho médio de grão de $4,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (ASTM INTERNATIONAL E112–13 (ASTM, 2014)), colocando-o como o material com o menor tamanho de grão. A ausência de perlita neste material pode ser justificada pelas condições de produção, sendo mais rigorosas para o grau X80 que é produzido de acordo com a especificação PSL2 da norma API 5L. Nesta especificação, devido à maior taxa de resfriamento, obtém-se menor tamanho de grão resultando em maior resistência mecânica. (GORNÍ, 2006); (BHADESHIA, 2001); (CHARLEUX et. al., 2001); (MILAN, 2017).

Além do tamanho, a forma dos grãos também é importante para a resistência mecânica. Assim materiais com grãos com texturas aciculares (com contornos de grão simétricos) são mais resistentes que aqueles com textura poligonal (contornos de grãos com vários vértices) (CARVALHO, 2007). Como foi apresentado no capítulo dos resultados, o tubo API 5L X80 apresentou o menor tamanho de grão, mas tem maior quantidade de grãos com textura poligonal, o que pode afetar negativamente a sua resistência mecânica.

6.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLOGIA DA CORROSÃO

Nos ensaios de OCP, realizados durante 24h, observou-se que a presença de H_2S desloca o potencial dos três materiais para valores menos nobres. Além disso, o aço API 5L X80, tanto na ausência como na presença de H_2S , apresentou sempre menor OCP que os aços X65, sendo que, dentre estes, o aço X65LMn apresentou OCP mais nobre. Nestes ensaios, verificou-se ainda que os três aços apresentaram maior OCP sempre na condição aerada, seguido dos meios desaerado sem e com saturação com H_2S . Os resultados encontrados estão de acordo com o apresentado na literatura. Assim, WANG et al. (2015), ao estudar a corrosão de aços X70, também verificaram que o OCP em meio *sour* era inferior ao do meio não *sour*, o que sempre vinha acompanhado de um aumento na intensidade da corrosão, devido ao efeito do H_2S na resistência à corrosão do material.

Nos ensaios de EIS realizados durante imersão de até 24h na solução A (NACE TM0284-11) nas três condições estudadas (naturalmente aerada e desaerada sem e com saturação com H_2S), os diagramas mostraram que as impedâncias são bastante baixas, indicando que os três aços são muito suscetíveis à corrosão na solução A, independentemente da presença de H_2S . Porém, a impedância em meio *sour* foi sempre inferior às duas outras condições, independentemente do tipo de aço e do tempo de imersão. Tais resultados estão em concordância com os encontrados por diversos autores (GARCIA, 2001); (WANG et. al, 2015) que verificaram queda na impedância de aços ARBL quando expostos a meios *sour* quando comparados com meios não *sour*, o que é explicado pela ação deletéria do H_2S sobre a resistência à corrosão destes materiais.

Quando se compara o desempenho dos três aços, independentemente da condição da solução A, o aço API 5L X65LMn sempre apresentou maior impedância, seguido do API 5L X65E e do aço API 5L X80, muito embora os valores apresentados pelos dois aços X65 tenham sido bastante similares. Estes resultados se correlacionam coerentemente com a caracterização

microestrutural que mostrou uma maior quantidade de inclusões no aço X80 em comparação com os dois aços X65, o que é considerado um fator determinante na resistência à corrosão. De acordo com a literatura, e como constatado nas análises microestruturais, as inclusões funcionam como pontos de ataque preferenciais reduzindo a resistência à corrosão de aços ARBL. (BALLESTEROS, 2009); (COSTA, SILVA, 2014) e (OKAMOTO, 2010).

Por sua vez, a análise microestrutural dos dois aços X65 mostrou que o aço API 5L X65E apresentava maior quantidade de perlita quando comparado com o aço API 5L X65LMn. ZHANG, PAN E LIN (2009) estudaram a influência da microestrutura de aços baixo C (com microestrutura predominantemente ferrítica e com algumas regiões de perlita lamelar) sobre a resistência à corrosão, e verificaram que as regiões mais suscetíveis à corrosão eram os contornos de grão da ferrita. As próprias ilhas de perlita e as inclusões de MnS. As análises microestruturais da superfície dos dois aços X65 após 12 h de imersão na solução A desaerada e saturada com H_2S revelou áreas de corrosão onde foi possível identificar a presença de estruturas com formas de ripas ou “costelas” indicando uma possível corrosão preferencial de uma das estruturas lamelares da perlita. Deste modo, a maior quantidade de perlita no aço X65E pode ser responsável pela resistência à corrosão ligeiramente inferior exibida por este material em relação ao aço X65LMn.

Outro fator que pode ser relevante para a resistência à corrosão é o teor de Mn em solução sólida. O Mn é um elemento que permanece em solução sólida na ferrita, e que se caracteriza por ser menos nobre eletroquimicamente do que o Fe (NAYAK et. Al, 2008). Além disso, o Mn tem maior afinidade com o S do que o Fe [ΔG° (MnS) = -28,85 J/mol e ΔG° (FeS) = -12,99 J/mol] (SALAK et. al, 2005). Pode-se, portanto, supor que o maior teor de Mn na composição de um aço acelere a dissociação do H_2S , aumentando a disponibilidade de H no meio e contribuindo para a diminuição da resistência à corrosão. Nos três aços estudados os teores de Mn (em porcentagem em massa) são, respectivamente, 0,39 % para o aço X65LMn, 1,37% para o aço X65E e 1,79% para o aço X80. Deste modo, os ensaios de EIS, assim como os de polarização descritos posteriormente, mostraram que a resistência à corrosão variou

inversamente com o teor de Mn na microestrutura dos aços. Entretanto, é importante destacar que a impedância do aço X65E foi apenas ligeiramente inferior à do aço X65LMn, indicando que, talvez, exista um limiar a partir do qual o teor de Mn seja realmente deletério para a resistência à corrosão.

Para todos os meios estudados os diagramas de impedância foram compostos de apenas um arco capacitivo achatado, indicando a sobreposição de mais de uma constante de tempo. Resultados semelhantes são reportados por diversos autores para aços ARBL imersos em meio *sour* ou não *sour*. Guo et al. (2014) aplicaram a EIS para avaliar o comportamento de corrosão em aços ARBL em NaCl, encontrando diagramas de Nyquist com formas similares (arcos achatados). Garcia et al. (2009) estudaram o comportamento de EIS de aços ARBL, comparando meio *sour* e não *sour*, e também obtiveram diagramas de Nyquist constituídos basicamente de um arco achatado. Assim como no presente estudo, no trabalho destes autores (GARCIA et al., 2009) foi claramente evidenciada a redução da impedância quando da adição de H₂S ao meio.

Foi realizado um acompanhamento mais minucioso da resposta de impedância em função do tempo de imersão na solução A da norma NACE TM0284-11 para os três aços na condição desaerada e saturada com H₂S. Esta condição é a mais importante para o emprego de aços destinados a aplicações *sour*. Para todos os aços houve um aumento das impedâncias com o tempo de imersão. Diversos autores encontraram resultados semelhantes (BAI, 2008), o que tem sido atribuído à formação de um filme de sulfeto de ferro com composição complexa que age como uma barreira contra a difusão, inibindo a corrosão por um efeito de cobertura fortemente dependente da concentração de H₂S (YIN et al., 2008; (GARCIA et al., 2009).

No presente estudo, ao término das 24 horas de ensaio na solução saturada com H₂S, as superfícies das amostras se encontravam recobertas com um filme de produto de corrosão escurecido e espesso que era facilmente removido por lavagem. A presença deste filme pode ser responsável pelo aumento da impedância com o tempo de imersão. Porém, devido à sua

natureza pouco aderente e à agressividade do eletrólito, apesar de crescentes, as impedâncias continuaram a ser baixas.

Análises superficiais dos três aços foram realizadas após as 24 h de imersão na solução A saturada com H_2S e remoção dos produtos de corrosão. Os três materiais mostraram corrosão generalizada associada à corrosão localizada em regiões específicas. Maior incidência de corrosão localizada foi verificada para o aço X80, seguido do X65E e do X65LMn, o que está em concordância com os resultados de impedância, que foram crescentes para esta sequência dos materiais. Para esta condição, também foram realizadas análises microestruturais em amostras polidas e imersas durante 12h no eletrólito teste. Nos aços X65 foi observada a presença de regiões superficiais com morfologia sob formas de ripa (já mencionadas no capítulo de resultados) e que pode favorecer a aderência dos produtos de corrosão, contribuindo para a melhor resistência à corrosão exibida por estes materiais quando comparados ao aço X80. Estas estruturas podem estar associadas à corrosão dos grãos de perlita .

As curvas de polarização, realizadas nas condições aerada e desaerada sem e com saturação de H_2S após 24h de imersão, permitiram confirmar que a condição aerada tem cinética de corrosão mais lenta (curvas mais polarizadas), seguido da condição desaerada e desaerada com saturação de H_2S . Dentre os três materiais, o aço API 5L X80 apresentou maior suscetibilidade à corrosão, a qual se deve primordialmente à despolarização da reação de oxidação do Fe na presença de H_2S , já que o ramo catódico das curvas indica que a cinética da reação de redução do hidrogênio é semelhante para todos os aços. Levando-se em conta que o pH da solução A é de 2,7 (Tabela 4.4) e que o H_2S é um ácido fraco (YIN et al., 2008) não é de se esperar que a presença deste ácido acelere a reação catódica. Portanto, provavelmente, o aumento do efeito corrosivo do H_2S se deve à aceleração da oxidação do Fe pela sua combinação com o sulfeto originado a partir da dissociação do ácido.

Na Figura 5.41 foram apresentadas curvas de polarização realizadas após duas horas de imersão de cada um dos materiais em solução A (NACE TM 0284-2011) saturada com H_2S . Também para tempos curtos de imersão foi

verificado que o aço X80 tem maior velocidade de corrosão que os aços X65, e confirmando os resultados dos ensaios de EIS.

6.3 TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO

Após os ensaios de HIC na solução A (NACE TM 0284-2011), foi verificado que as amostras dos três aços não apresentaram trincas superficiais. Entretanto, a observação das seções transversais, de acordo com o recomendado na norma (NACE TM 0284-2011) mostrou ausência de trincas nos dois aços API 5L X65 (LMn e E), indicando que estes não são suscetíveis ao HIC. Já o aço X80 apresentou trincamento acentuado nas superfícies internas examinadas, com trincas profundas e relativamente largas encontradas nas partes central e inferior da espessura do tubo.

As morfologias das trincas foram examinadas após polimento superficial sem e com ataque metalográfico com o reagente Nital 2%. Foram encontradas inclusões ricas em S, Mn e O no caminho de propagação, indicando que o acúmulo de hidrogênio nestas regiões deve ter exercido um papel importante na nucleação e propagação das trincas.

Os resultados encontrados indicam que o aço API 5L X80 investigado no presente trabalho não é um material recomendado para aplicações *sour service*, sendo que um dos principais motivos para o trincamento deste material foi a presença de inclusões de MnS, as quais foram encontradas no caminho da propagação das trincas. Em consenso com a literatura (GONZALES, 2012); (MAZZEI, 2009); (PÉREZ et al., 2011) as inclusões não metálicas como o MnS danificam o aço tornando-o suscetível ao HIC. Uma vez nucleadas, as trincas procuram pontos com concentração de tensões para facilitar sua propagação. Estes estão associados a fatores como tipo e tamanho das inclusões, estruturas duras, contornos dos grãos, etc. que agem como sítios de ancoramento para o hidrogênio, os quais favorecem a formação de hidrogênio molecular, elevando as tensões internas que levam ao trincamento.

Nos resultados encontrados a propagação da trinca ocorreu tanto intragranularmente como através dos contornos de grão, não sendo possível determinar um caminho preferencial. Entretanto a observação de inclusões no caminho de propagação indica que estas exercem um papel determinante no processo. Como mostrado na caracterização microestrutural, o aço X80 apresenta inclusões irregulares e de maior tamanho, favorecendo o ancoramento de hidrogênio que aumenta a tensão interna. Os resultados encontrados também estão de acordo com a literatura, Okamoto (2010) estudou os danos devido ao hidrogênio em tubos X65 e X80, sendo encontrado um baixo desempenho para o grau X80 em meios *sour service*.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir que:

1. Os dois aços X65 investigados no presente trabalho, um deles com baixo teor de Mn e altos teores de Nb (X65LMn) e o outro com elevado teor de Mn e baixos teores de Nb (X65E) apresentaram maior resistência à corrosão que o aço X80 na solução A (NACE TM0284-2011) independentemente da presença de H_2S no eletrólito. Este comportamento foi coerente com a análise superficial destes materiais após os ensaios de corrosão, que mostraram maior nível de incidência de corrosão localizada no aço X80.
2. Para os três aços investigados, a adição de H_2S à solução A (NACE TM0284-2011) provocou um decréscimo na resistência à corrosão, o que foi demonstrado através dos resultados dos ensaios de EIS e das curvas de polarização potenciodinâmica.
3. Os ensaios de EIS com o tempo de imersão mostraram que a resistência à corrosão aumenta com o tempo. A formação de produtos de corrosão que bloqueiam as reações interfaciais sendo provavelmente responsável por este comportamento.
4. Ensaios de HIC realizados de acordo com a norma NACE TM0284-2011 mostraram que os dois aços X65 investigados neste trabalho não são suscetíveis a este tipo de dano, contrariamente ao aço X80. Neste último, os resultados dos ensaios de HIC mostraram a formação de trincas na região central (trincas com maiores dimensões) e na região inferior da amostra (superfície interior da amostra fornecida sob a forma de tubo);
5. A análise da propagação das trincas no aço X80 mostrou a presença de inclusões ricas em S e Mn no caminho de propagação de algumas delas, indicando que estas variáveis microestruturais têm um papel relevante no processo. Estas inclusões apresentavam forma irregular, em concordância com o fato de que esta morfologia favorece o acúmulo de hidrogênio atômico e os danos causados pelo hidrogênio.
6. Para todas as condições investigadas o aço X65LMn, produzido para fins de pesquisa pela CBMM, apresentou comportamento de corrosão ligeiramente superior ao aço X65E (comercial). Estes resultados indicam que o

aumento do teor de Nb na composição do material juntamente com a redução do teor de Mn não é prejudicial a uma das propriedades mais importantes para os aços usados em meio *sour* que é a resistência à corrosão.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Determinar a fração de área das ilhas de perlita.
2. Analisar as microestruturas dos aços por microscopia eletrônica de transmissão para caracterização dos nanocarbonetos, em especial no aço baixos Mn, e medir a sua fração volumétrica.
3. Identificar corretamente os tipos de textura, medidas por EBSD (Técnica de difração de Elétrons Retroespalhados), no aço baixo Mn e fazer a sua quantificação.
4. Correlacionar a textura dos diferentes aços com parâmetros de difusão de Hidrogênio determinados por ensaios de permeação.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Specification for line pipe ANSI/API specification 5L forty-fourth edition, petroleum and natural gas industries steel pipe for pipeline transportation systems, 2008.

ALVARADO-HERNANDEZ, F., D. SOTO-PARRA, R. OCHOA-GAMBOA, P. CASTILLO-VILLA, H. FLORES-ZUNIGA, AND D. RIOS-JARA. 2008. Thermal and structural study of Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 462:442-445.

ALVEAL, C., *Evolução da Indústria de Petróleo: Nascimento e Desenvolvimento, Economia e Gestão em Energia*. Curso de Especialização, COPPEAD-IE/UFRJ, 2003.

ALVISI PAULO PIO, Nota sobre a seleção do aço para o serviço com H₂S, *Tecnol. Metal. Mater. Miner. São Paulo*, v. 6, n. 4, p. 192-200, abr.-jun. 2010.

API Standard 1104- WELDING of Pipelines and Related Facilities. American Petroleum Institute. 20° ed. Washington. 84p. 2005.

ARAUJO, C., SAMPAIO, M. Engenharia de microestrutura de aços para tubos de grande diâmetro. *Revista ABM, São Paulo*, v.64, n. 588, p.212-214, 2008.

ARAUJO, C., SAMPAIO, M. Engenharia de microestrutura de aços para tubos de grande diâmetro. *Revista ABM, São Paulo*, v.64, n. 588, p.212-214, maio 2008.

ARMENDRO BRUNO NAGLE, *Tubo API 5L X80: Desempenho quanto à corrosão na presença de sulfeto*, Trabalho de formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

Arzola PS, Genesca LJ, Mendoza FJ, Duran RR, Electrochemical study on the corrosion of X-70 pipeline steel in H₂S containing solutions. Corrosion/NACE, Houston, p 03401, 2003.

ASM, High-Strength Low-Alloy Steels, International. 2001, disponível <www.asminternational.org>.

ASTM INTERNATIONAL. G106 – 89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements., 2004. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em: 2015.

ASTM INTERNATIONAL E112–13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, 2014. Disponível em: . Acesso em: 2016. ASTM INTERNATIONAL E3–11. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2011. Disponível em: . Acesso em: 2016. ASTM INTERNATIONAL

E45–13. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, 2013. Disponível em: . Acesso em: 2016.

BALLESTEROS FORERO ADRIANA, Avaliação da Resistência de juntas soldadas circunferências de Aço API 5L X80 á corrosão sob Tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade a fragilização por hidrogênio, Tese doutorado, PUC Rio de Janeiro ,2009.

BAI, Y. , Pipelines and Risers. Elsevier. p. 353 – 380 2001.

Bailey, Norman. “Weldability of Ferritic Steels”, Abington Publishing, England, 1994.

BOTT, I. S. PALMER, A. C.; KING, R. A. Subsea Pipeline Engineering/High Grade Steel Development. Materials, Science Forum, Vol. 426 – 463, p. 1463 – 1468, 2003.32.

BRUNO A. ARAÚJO, JORGE A. PALMA, EUDÉSIO O. VILAR Y ANTONIO A. SILVA, Fragilización por Hidrógeno de los Aceros API 5L X60 y API 5L X80, Universidad Federal de Campina, Grande,Brasil,2011

CANELAS ANDRÉ, Investimentos em exploração e produção após a abertura da indústria petrolífera no Brasil: impactos econômicos, monografia de bacharelado em economia apresentado na Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, instituto de economia, 2004.

BUENO, G. V. Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico. 2008. p. 21 – 35. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo –USP, São Paulo.

CANELAS A. L. DE SOUZA, Evolução da importância econômica da indústria de Petróleo e gás natural no Brasil: contribuição a variáveis macroeconômicas, 2007,11-17p.trabalho dissertação de mestrado apresentado à Universidade federal do Rio de Janeiro,2007.

CASANOVA S. JUNIOR, ROCHA DAVID BELLENTANI, DUARTE BRANDI SÉRGIO. Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações. (A Brief History Review of Development on API Steels Welding for Pipeline.) Soldag. Insp. São Paulo, Vol. 18, Nº. 02, p.176-195, Abr/Jun 2013.

CABRINI M., LORENZI S., MARCASSOLI P., PASTORE T., Hydrogen embrittlement behaviour of HSLA linepipe steels under cathodic Protection, 2011.

CALDERÓN JORGE ANDRÉS, ROSSA MATTOSB ÓSCAR, ESTEVES BARCIA OSWALDO, Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino, Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2006.

CANTARINO SURYA DE JESUS, Estudo da corrosão dos aços AISI 1010 e AISI 316L em soluções com elevado teor de cloreto e em ácido naftênico Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências exatas programa

de pós-graduação em Química Dissertação de Mestrado em Química Vitória , 2014

CARNEIRO,R.A. "The influence of chemical composition and microestrutura os API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfite stress corrosioncracking", Research and Development Center, USIMINAS STEELWORKS,Brazil, RJ 2002.

CARRER, I.R.; ABDALLA, A. J.; BARBOZA, M.J.R. ; SUZIKI, P.A. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 65, 2010. Anais... Associação Brasileira de Metais, 2010, p. CDROM, 2010.

CARVALHO LILIANE A, ANDRADE ADALGISA R., espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, Universidade de São Paulo, SP, Brasil, 2006.

CHEN Z.Y. , PERSSON D., LEYGRAF C. ,Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc Effect of CO₂ and SO₂, Corrosion Science 50 (2008) 111–123.

CHIAVERINI, V., Aços e Ferros Fundidos. 5a ed. ABM, São Paulo, 1984.

GRUM, J., SLAVKO, B., ZUPANCIc, M., Influence of quenching process parameters on residual stresses in steel. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 114, , 57-70, 2001.

CONTRERAS A., ALBITER A., SALAZAR M., PEREZ R., Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X-52 and X-70 pipeline steels, Materials Science and Engineering A 407 (2005) 45–52, Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico, 2005.

CORREA SALDARRIAGA PABLO ALEJANDRO, Estudos dos campos de tensão das inclusões durante o processamento de torneado em aços ABND 1045 utilizando o método de elementos finitos, Dissertação de mestrado, 2008.

COSHAM A., HOPKINS P., MACDONALD K.A ,Best practice for the assessment of defects in pipelines – Corrosion a Penspen Integrity, Newcastle Business Park, Newcastle Upon Tyne NE4 7YL, UK, University of Stavanger, 4036 Stavanger, Norway, Elsevier- Engineering Failure 1245–1265,2007.

COLLINS, L. E. et al. Microstructures of linepipe steels. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 22, no. 2, pp 169-179, 1983.

C.P. REIP A, S. SHANMUGAMB, R.D.K. MISRA B, High strength microalloyed CMn (V–Nb–Ti) and CMn (V–Nb) pipeline steels processed through CSP thin-slab technology: Microstructure, precipitation and mechanical properties, University of Louisiana at Lafayette, Lafayette, LA 70504-4130, USA, Materials Science and Engineering A 424 (2006) 307–317.

CHIAVERINI, V., “Aços e Ferros Fundidos”, 7ª Edição, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 1996.

COELHO, A. S. Estudo de inibidores de corrosão em meios ácidos: formulação para misturas de ácidos acético, fórmico e fluorídrico. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

COSTA E. SILVA, MEI P. R. Aços e ligas especiais. Sumaré, SP, ELETROMETAL Metais Especiais, 1998.

ĆWIEK J., Prevention methods against hydrogen degradation of steel, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 43/1, 2010.

DE CARVALHO LOPES DA SILVA SAMAR, Investigação, investigação da permeabilidade de hidrogênio em aço alta resistência baixa liga grau X80 contendo Nb, Trabalho de Formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

DE SOUZA FRANCISCO JULIO CESAR, Avaliação da tenacidade à fratura de aço API 58L X70 utilizado na fabricação de tubos para o transporte de gás e petróleo, Universidade de São Carlos, SC,2009.

DUARTE PINTO ERNI, Corrosão & Proteção ciência e tecnologia, Abraço, 2016.

FÁBIO DOMINGOS PANNONI, Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio, 6ª edição GERDAU, 2015.

FORERO A. B., PONCIANO J. A. C., BOTT S A.I., Susceptibility of pipeline girth welds to hydrogen embrittlement and sulphide stress cracking Materials and Corrosion, 65, No. 5, 2014.

FORTES CLEBER, Apostila de Metalurgia da Soldagem, M.Sc. Assistência Técnica Consumíveis –Desenvolvimento e Pesquisa – ESAB BR, 2005.

Galvan-Martinez R., J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, J. Genesca-Llongueras Effects of turbulent flow on the corrosion kinetics of X52 pipeline steel in aqueous solutions containing H₂S Materials and Corrosion 2004.

GRAY, J. M. A guide for understanding & specifying chemical composition of high strength linepipe steels. EWI Microalloying. June 2007. Technical Report BELTRAO.M. A. Propagação de trincas de fadiga em juntas soldadas longitudinais do aço para dutos classe API 5L X-70. Tese COPPE/UFRJ. Engenharia Metalurgica e de Materiais, pp. 6-8, 29,30,36,2005.

Gentil, V. Corrosão. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA ALEKSANDRA, Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio, Tese doutorado, Universidade Federal do Paraná, CURITIBA, 2012.

GONZÁLES RAMIREZ MARIO FERNANDO, Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e na fragilização por Hidrogênio em um aço

microligado, tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

GUEDES LUIS HENRIQUE, Ultrarefinamento de grãos em um aço carbono a traves de tratamentos termomecânicos, Dissertação de mestrado, Universidade Federal São Carlos, SC, 2004.

GORNI, A. A.; MEI, P. R. Austenite transformation and age hardening of HSLA-80 and ULCB steels. *Journal of Materials Processing Technology*, Cubatão, v.155-156, p.1513-1518, 2004.

GORNI ANTONIO AUGUSTO, Aços avançados de alta resistência: microestrutura e propriedades mecânicas, *Metalurgia Corte & Conformação de Metais*, 2008.

GOMEZ MANUEL, VALLES PILAR, MEDINA SEBASTIÁN , Evolution of microstructure and precipitation state during thermomechanical processing of a X80 microalloyed steel, National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), Madrid, Spain, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Madrid, Spain/ *Materials Science and Engineering A* 528 ,pp4761–4773 (2011).

GOUVEIA SANTOS GOMES DA SILVA ALEKSANDRA, Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio, Tese doutorado, Universidade Federal do Paraná CURITIBA, 2012.

GRIMPE, F. e outros. Development, Production and Application of Heavy Plates in Grades up to X120, *International Conference on Super-High Strength Steels. Proceedings. Associazione Italiana de Metalurgia/Centro Sperimentali Materiali*, Rome, 10 p, 2004.

GORNI A., SILVEIRA J. H. D. E REIS J. S. S, um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações, A, Corte & Conformação de Metais, 2006.

GORNI A, SILVEIRA J, REIS J – Metalurgia dos Aços Microligados Usados na Fabricação de Tubos Soldados de Grande Diâmetro – revista Tubo & Companhia, 5:26, p.53-56 Set-Out 2009.

GORNI, A.A. & SILVEIRA, J.H.D. Resfriamento Acelerado de Chapas Grossas: O Futuro Chegou. Metalurgia e Materiais, 62:654, 103-105, 2006.

GRAY JM, SICILIANO F. High strength microalloyed linepipe, Half century of evolution, 2009.

HASHEMI, S., & MOHAMMADYANI, D. (2012). Characterisation of weldment hardness, impact energy and microstructure in API X65 steel. International Journal of Pressure Vessels and Piping , 8-15.

HEJAZI, D., HAQ, A. J., YAZDIPOUR, N., DUNNE, D. P., CALKA, A., BARBARO, F. J. & PERELOMA, E. V. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking. Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 551 40-49, 2012.

HILLENBRAND, H. G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM, 1.,2001.

HIPPERT JR., E Investigação experimental do comportamento dúctil de aço AOI –X70 e aplicação de curvas de resistência J- a previsão de colapso em dutos. Tese apresentada para obtenção do título de doutor em engenharia, 2004.

HINCAPIE LADINO D., Resistencia à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5L X65, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo ,2012.

HINCAPIE-LADINO DUBERNEY, ALONSO FALLEIROS NEUSA, Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados, *Tecnol. Metal. Mater. Miner*, São Paulo, v. 12, n. 1, p.82-93, 2015.

HINCAPIÉ-LADINO D., STROBL COSTA H., GONZÁLEZ-RAMÍREZ M. F., PEREZ DE OLIVEIRA M., GOLDENSTEIN H., ALONSO-FALLEIROS N., Inclusion behavior at the corrosion process of API 5L X65 PIPES, *Rio Pipeline Conference & Exposition* 2011.

HUANG F., LUI J, DENG Z.J, CHENG JH. Effect of microstructure and inclusions of Hydrogen induced cracking X120 linepipe. *Materials Science Engineering*, 2010.

HULKA, K. Sour Gas Resistant Steel. *Niobium Information* 18/01, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 8 p, 2001.

HULKA, K. e outros. Experience with Low Carbon HSLA Steel Containing 0, 06 to 0, 10 Percent Niobium. *Niobium Technical Report*, nº 1/04, p.27, 2004.

I. PYSHMINTSEV, A. GERVASYEV, R. H. PETROV, V. C. OLALLA, AND L. A. I. KESTENS. Crystallographic, texture as a factor enabling ductile fracture arrest in high strength pipeline steel. *Materials Science Forum*, 702–703:770–773, 2012.

JACQUES, P.J.; LADRIÈRE, J.; DELANNAY, F. On The Influence of Interactions between Phases on the Mechanical Stability of Retained Austenite in Transformation-Induced Plasticity Multiphase Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.32A, p.2759-2768, nov. 2001b.

JACQUES, P. J.; FURNÉMONT, Q.; LANI, F.; PARDOEN, T.; DELANNAY, F. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing. *Acta Materialia*, Belgium, v.55, p.3681-3693, Apr. 2007.

JIN, T.; LIU, Z.; CHENG, Y. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, Calgary, Alberta, Canada, v. 35, p. 8014-8021, 2010.

JOHNSON, W. H., On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids, *Proceedings of the Royal Society of London*, pp. 168-179, 1875.

KOO J.Y., LUTON M.J., BANGARU N.V, R. A. PETKOVIC, Metallurgical Design of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines, Corporate Strategic Research, ExxonMobil Research and Engineering Company, Annandale, NJ 08801, USA, *Proceedings of The Thirteenth (2003) International Offshore and Polar Engineering Conference Honolulu, Hawaii, USA, May 25–30, 2003*.

KOT R., Hydrogen Attack, Detection, Assessment and Evaluation, Senior Engineer, Intico, 84 Churchill Road North, Dry Creek, S.A. 5094, Australia, 2001.

KOZASU, I. Processing – Thermomechanical Controlled Processing. In: *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment: Constitution and Properties of Steels*, vol. 7, VCH, Weinheim, 186-217, 1992.

KUANGA, F., WANG, J., YANA, L., ZHANGA, D., Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel. *Electrochimica Acta* 52, 6084e6088, 2007.

LACERDA, L. A., et al. Analysis of a 2D Cathodic Protection System for a Buried Slender Structure With the Dual Boundary Element Method, *European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering – ECCOMAS 2004*, Jyväskylä, 24-28 de Julho de 2004.

LASIA A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E., New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.

LEMOS, MAURÍCIO FERRAPONTOFF, KWIETNIEWSKI, CARLOS EDUARDO FORTIS, Avaliação da vida em fadiga de juntas soldadas do aço API 5L X65 em meios aquosos salinos saturados com diferentes pressões parciais de CO₂, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais. TRABALHO DE Mestrado ,2009.

LIU Z.-G., X.-H. GAO*, L.-X. DU, J.-P. LI, P. LI AND R. D. K. MISRA
IN, COMPARISON OF CORROSION BEHAVIORS OF LOW-ALLOY STEEL
EXPOSED TO VAPOR-SATURATED H₂S/CO₂ AND H₂S/CO₂-SATURATED
BRINE ENVIRONMENTS MATERIALS AND CORROSION 2017

LOCKWOOD, J. Deadly Gases, disponível/
<http://volcano.und.edu/vwdocs/Gases/dead.html>, acessado em 23/08/2005.

LUCAS, BILL; MATHERS, GENE; ABSON, DAVID. “Trincas por Hidrogênio”, Soldagem & Inspeção, ano 6, n.º 1, Abril 2000.

LUKITO, H. e SKLARSKA-SMIALOWSKA, Susceptibility of médium strength Steels and Hydrogen-Induced Cracking. Corrosion Science.V.39.pp.2151-21.69.2002.

CARVALHO, I.Z. fragilização por hidrogênio nos aços AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 64155) temperados e revenidos. Dissertação faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2012.

MACDONALD, D. D. Refletions on the history of electrochemical impedance spectroscopy. Electrochemical Acta, v. 51, p. 1376 – 1388, 2006.

MAIA, D.A.S; GUIMARÃES, A.P; SANTOS, R. et al. Fluidos de corte: novas formulações e recuperabilidade. In 4º Congresso PDPETRO, Campinas/SP, 2007.

MAOCHENG, EIS analysis on stress corrosion initiation of pipeline steel under disbonded coating in near-neutral pH simulated soil electrolyte Y.A.N. Maocheng*, X.U. Jin, Y.U. Libao, W.U. Tangqing, S.U.N. Cheng, K.E. Wei Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China, 2014.

MENUCCI, M. M. Avaliação de potencialidade de aditivos como inibidores do aço CA – 50 usado como armaduras de estruturas de concreto. 2006. p. 33 – 36. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Tecnologia Nuclear - Materiais), USP.

MARINO, C. E. B. Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. Tese, Departamento de Química, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

MARTINS HUEBRA FERNANDA, PEREIRA MACHADO MARCELO LUCAS, Metallurgy and Study of the thermomechanical behavior of API 5L X80 steel micro-alloyed with Nb-Ti through hot torsion tests Estudo do comportamento termomecânico do aço API 5L X80 microligado ao Nb-Ti Através de ensaios de torção a quente, REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 68(2), 195-200, 2015.

MARTINS MARCELO, “Temperabilidade Jominy e influência do revenido sobre a dureza - um estudo em aços estruturais nacionais” dissertação submetida à Universidade federal de santa Catarina para obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais Florianópolis, Brasil 2002.

MARTINEZ SANTOS JUAN DAVID, Estudo comparativo da resistência à corrosão e permeabilidade do hidrogênio de aços API grau X65 em solução b da norma NACE TM-0284, Mestrado, São Paulo: Universidade de São Paulo USP, 2017.

MAZZEI SILVA LEANDRO, Análise de propagação de trincas em aços API 5L, em meio contendo H_2S sob carregamento trativo constante, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

MARINO, C. E. B. Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. Tese Doutorado, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

M. CAI, S.-M. PARK, Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Journal of the Electrochemical Society 143 3895-3902, 1996.

MEESTER B., The Weldability of Modern Structural TMop Steels, ISIJ Internationa, Vol. 37 No. 6, pp. 537-551, 1 997.

MEDINA RAFAEL GARCÍA, Características mecánicas y electrodeposición de acero inox 316 tratado mediante implantación iónica, Universidad nacional autónoma de México, UNAM, 2012.

MERCADO CASTRO A.J., HERRERA ORTIZ J.D., Determinación de la susceptibilidad de aceros de bajo contenido de carbono (ASTMA738 Y A516) al ampollamento y agrietamiento inducido por hidrogeno em ambientes de H_2S acuoso. Universidade de Bucaramanga, Colombia, 2005.

MIGLIACCIO RODRIGO INGLEZ, Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto, Trabalho de Formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

MISSENO DA CRUZ CLOVIS, MORILLA JOSÉ CARLOS, Alta Resistência e Baixa Liga em oleodutos e gasodutos, estudo sobre a evolução do uso de aços de baixa liga, UNISANTA - Science and Technology, p. 20 - 24, Vol. 1, No 1, 2012.

MODENESI PAULO J., Soldabilidade dos Aços Transformáveis Universidade Federal de Minas Gerais Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Belo Horizonte, 2012.

MODESTO, M. G. Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%. 2008. p. 22 – 50. Dissertação (Mestrado em Engenharia), USP.

MOHTADI-BONAB, M., SZPUNAR, J., BASU, R., & ESKANDARI, M. (2015). The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy , 1096-1107.

MOHRBACHER HARDY, Principal effects of Mo in HSLA steels and cross effects with microalloying elements, International Seminar in Applications of Mo in Steels, Beijing, China, 2010.

MODIANO, S. et al. Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions. Electrochimica Acta, New York, v. 51, p. 641-648, 2005.

MOSTAFA ALIZADEH, BORDBAR SAJJAD, The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution, Institute of Materials Science and Engineering, Iran Corrosion Science 70, p.170–179,2013.

MORALES, J; DÍAS, F; HERNÁNDEZ-BORGES, J. et al. Atmospheric corrosion in subtropical areas: XRD and electrochemical study of zinc atmospheric corrosion products in the province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain). Corrosion Science, v. 48, p. 361-371, 2006.

NACE Standard TM0284-2011. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE INTERNATIONAL, 2011.

NEVES DA SILVA SABRINA, Estudo da corrosão no solo de aços para dutos de petróleo, Dissertação de mestrado Universidade Federal de Rio Grande do Sul RDGS, Porto Alegre, 2007.

NYBORG ROLFG, Busines Briefing: Exploration & Production: The oil & gas, Review, Controlling Internal Corrosion in Oil and Gas Pipelines Section Head, Multiphase Corrosion, Institute for Energy Technology (IFE) 2005.

OLICHON REIS CAROLINE MARIE MÁRCIA, Análise microestrutural correlacionada ao problema de fragilização por hidrogênio em aço, TC, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, F. M; Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço carbono por meio de técnicas eletroquímicas. p.218. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, R. R .L.; ALBUQUERQUE, D. A. C.; CRUZ, T. G. S.; YAMAJI, F. M.; LEITE, F. L. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In: BELLITTO, Victor (Ed.), Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. InTech, 2012.

OTHÉRO DE BRITO V. L., NUNES CARLOS C. A., BARBOSA H., CLEMENT RATNAPULI R., ALÍPIO PAULO H., Anais evolução dos aços para tubos API utilizados no transporte de óleo e gás, Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, São Pedro - SP. pp14. 2000.

OVEJERO GARCÍA J., Contribución de la micro impresión de hidrogeno al conocimiento de la fragilización por hidrógeno de los aceros, Asociación Argentina de Materiais, 2015.

OKAMOTO MARIANA AKEMI, Danos causados pelo hidrogênio em aços API 5L X65E X80São Paulo, Trabalho de Formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

PAXTON, H.W. The Metallurgy of Steels for Large Diameter Linepipe. In: Alloys for the Eighties. Proceedings. Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, June 1980, 185-211.

P. BAI, S. ZHENG, C. CHEN, Electrochemical characteristics of the early corrosion stages of API X52 steel exposed to H₂S environments. Materials Chemistry and Physics 149-150 p. 295-301; 2015.

Z.F. Yin, W.Z. Zhao, Z.Q. Bai, Y.R. Feng, W.J. Zhou Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂ Electrochimica Acta 53, 3690–3700,2008.

PARK GYU TAE , SUNG UNG KOH , HWAN GYO JUNG , KYOO YOUNG KIM , Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, Pohang university of science and technology (POSTECH), Republic of korea, technical research center, posco, geidong-dong, nam-ku, POHANG 790-784, Republic of korea,2008

PEREIRA DA SILVA COELHO PALOMA, estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão em atmosfera de H₂S das armaduras de tração de dutos flexíveis, Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, 2013.

PEREIRA PETRONILHA AMANDA, Resistência, resistência à corrosão de aços austeníticos utilizados em meio a glicerina ácida em uma planta de produção de biodiesel, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre, 2013.

PETROBRAS- NORMA API 5L, Práticas Recomendadas para Instalação de Maquinário e Projeto de Instalação, 2005.

PÉREZ IVÁN URIBE, VELOSA PACHECO ALDRIN BELISARIO, ZABALA CAPACHO LUIS EDUARDO, Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros, El hombre y la máquina, pag36, Colombia, 2011.

PIMENTA ROBERVAL JOSÉ, MAGALHÃES LEONARDO SILVESTRE, CBMM, Codeme, São Paulo, 2012.

PUC, Aços de Alta Resistência Baixa Liga (ARBL), 2008, disponível <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12414/12414_3>.PDF,2008..

PRESSOUYRE G. M.; Bernstein, I. M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking. Acta metallurgical. V.27, p. 89-100, 1979.

PRINCETON APLLIED RESEARCH. AMETEK. Basics of eletrochemical impedance spectroscopy: application note AC-1. Disponivel em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes>>. Acesso em: 15 nov. 2008.

QUELHAS, K. A. S. Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico. 2007. 90 f. Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

QUISPE- AVILÉS JANETH, DUBERNEY HINCAPIÉ-LADINO, JUAN S. MARTINES, NEUSA ALONSO-FALLEIROS, HERCÍLIO G. DE MELO, Caracterização microestrutural e corrosão de aços microligados com diferentes teores de Mn e Nb,Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ Brasil2016.

RAKSHSHKHORSHID M., MONAJATI ZADEH H., HASHEMI S. H, Thermomechanical processing of a Nb–Ti–V pipeline steel, 79:1623–1631, Manuf Technol , Londres, 2011.

RAMÍREZ BARAT BLANCA, CANO DÍAZ EMILIO, Evaluación in situ de recubrimientos protectores para patrimonio cultural metálico mediante

espectroscopia de impedância electroquímica, Internacional institute conservational, Grupo Espanha, 2015.

RAMÍREZ E., GONZÁLEZ-RODRIGUEZ J.G, TORRES-ISLAS A., SERNA A, B. CAMPILLO B, G. DOMINGUEZ-PATIÑO ,JUÁREZ-ISLAS J.A., Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel, Corrosion Science 50 3534–3541,2008.

RATNAPULI, R. C. Considerações Metalúrgicas de Fabricação dos Aços para Tubos API 5L. 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória – ES. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 2007.

RATNAPULI, R. C. Metalurgia de Aços API para tubos de Grande Diâmetro.Pindamonhangaba: TenarisConfab, 2006. 25p.

R. DE LEVIE, On impedance measurements: The determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction, Electrochimica Acta 10 395-402; 1965.

RIHAN OMAR RIHAN* Electrochemical Corrosion Behavior of X52 and X60 Steels in Carbon Dioxide Containing Saltwater Solution, Center for Engineering Research, Research Institute King Fahd, 2012.

RIVAS OLIVEIRA L. F., FERREIRA AMÉLIA S. E BURGOS C. S. M.C., Utilização de nanocompósitos poliméricos para revestimento de dutos de aço na indústria de petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 6º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo gás, 2011.

RIBEIRO DE AVILLEZ ROBERTO, Inclusões em Aços Cresce a importância de controlar as inclusões endógenas METALURGIA & MATERIAIS 573, VOLUME 62, Pontifícia Universidade Católica-RJ DEZ 2006.

R.N. PERES, E.S.F. CARDOSO, M.F. MONTEMOR, H.G. DE MELO, A.V. Benedetti, P.H. Suegama Influence of the addition of SiO₂ nanoparticles to a

hybrid coating applied on an AZ31 alloy for early corrosion protection. Surface and Coatings Technology, article in press, 2015.

ROZA, E. J. et al. API 5L X80 ERW Pipelines: TenarisConfab & Usiminas Development. 6th, International Pipeline Conference, 2006. Proceedings. Alberta, Canadá, American Society of Mechanical Engineers, 2006. 7 p.

RUSSO GIULIANO, Influência da Permeabilidade de Hidrogênio Sobre a Resistência à Fragilização de Aços para Tubos API 5L X65E X80, Trabalho de Formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014.

SAYED M. SHERIF , Research Article Corrosion and Corrosion Inhibition of High Strength Low Alloy Steel, King Saud University, 2014.

SALANI, MARCELO, Estudo das propriedades mecânicas de aços microligados produzidos por laminação controlada seguida de resfriamento acelerado para tubos API usados no projeto pré-sal, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais, 2011.

SICILIANO FULVIO, HERBERT JOSÉ DOLABELA DA SILVEIRA, CAMEY KENJI, Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas, Tecnol. Metal. Mater. Miner. São Paulo, v. 8, n. 4, p. 273-278, 2011.

SILVA, M. C. Caracterização das Propriedades Mecânicas e Metalúrgicas do Aço API 5L X80 e Determinação Experimental de Curvas J-R para Avaliação da Tenacidade a Fratura, 2004, 117 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2004.

SHIKANAI N., MITAO S., SHIGERU, Recent Development in Microstructural Control Technologies through the Thermo-Mechanical Control Process (TMCP) ,with JFE Steel's High-Performance Plates,2008.

SICILIANO FULVIO, DOLABELA DA SILVEIRA JOSÉ HERBERT, CAMEY KENJI, Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas Tecnol. Metal. Mater. Miner. São Paulo, v. 8, n. 4, p. 273-278.2011.

SILVA, M. C. Caracterização das Propriedades Mecânicas e Metalúrgicas do Aço API 5L X80 e Determinação Experimental de Curvas J-R para Avaliação da Tenacidade a Fratura, 2004, 117 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2004.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais: Classificação e seleção de aços - 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 646p.

SMIRNOVA ANNA,.SMIRNOVA ANNA, JOHNSEN ROY, NISANCIOGLU KEMAL, Effect of tensile stress on hydrogen permeation in 13% Cr super martensitic stainless steel, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim/Norway,2014.

SOUTHAMPTON ELETROCHEMISTRY GROUP. Instrumental Methods in Electrochemistry, cap. 8, p. 251-283, London, Ellis Horwood, 1990.

STALHEIM, D. G.; BARNES, K. R.; MCCUTCHEON, D. B. Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels.Proceeding of microalloyed steels for the oil and gas industry Symposium, TMS, p. 73-108, 2007.

STROBL COSTA HENRIQUE, Influência das Inclusões sobre a Corrosão Localizada de Aços ARBL na Presença de Sulfeto, trabalho de formatura, São Paulo, 2010.

STROE MIOARA ELVIRA, Hydrogen embrittlement of ferrous materials, Université Libre de Bruxelles, Faculty of Applied Sciences
Department of Matter and Materials , Materials Science and Electrochemistry Group, 2006.

TANG JUNWEN , SHAO YAWEI , GUO JINBIAO , ZHANG TAO , MENG GUOZHE , WANG FUHUI , The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 °C a Corrosion and Protection Laboratory, Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology China, Corrosion Science 52 2050–2058, 2010.

TENARIS, Por que os tubos são importantes na indústria da energia de hoje, catálogo , <www.tenaris.com>, 2013.

TOMOHIKO OMURA* MITSUHIRO NUMATA TORU TAKAYAMA YUJI ARAI ATSUSHI SOUMA TARO OHE HISASHI AMAYA MASAKATSU, Chief Researcher, Hydrogen & Energy Materials Research , 2014.

TOTTEN, George E.: Steel Heat Treatment – Metallurgy and Technologies. 2^a Edição, Portland – USA, Portland State University, 2006.

VASCONCELLOS DA COSTA E SILVA ANDRÉ LUIZ, segregação em aços alta-resistência baixa liga (ARBL) para aplicações em serviço com H₂S: avaliação por termodinâmica computacional, Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 11, n. 1, p. 3-13, 2014.

VALERO ANA MELLADO, Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza, Máster Universitario en Ciencias Odontológicas, Departamento de Estomatología Universidad de Valencia, 2011.

VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. São Paulo : Edgard Blucher, 2000.

VÁZQUEZ GUTIÉRREZ, J. L. Empleo de la técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo, 2011.

Roncero Peña, B.. Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102, 2011.

VIANA, C. Comportamento mecânico do aço API 5L X60 com e sem hidrogênio. Tese de mestrado, Engenharia metalúrgica e de Materiais, UFRJ Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

WOLYNEC, S.; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão; Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo, Edusp, 2003

WOLYNEC STEPHAN, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p.115, 2013.

YEN S.K., HUANG I.B., Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced blistering on AISI 430 stainless steel, Institute of Materials Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 40227, Taiwan, ROC, Materials Chemistry and Physics 80 ,662–666, 2003.

WORLD ENERGY RESOURCES, A Summary, World Energy Council, London-Paris ,2013 .

ZHAO, M. C.; YANG, K.; SHAN, Y. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel. Materials Science and Engineering , v. 57, pp. 14-20, 2002.

ZHANG, F; PAN, J; LIN, C. Localized corrosion behavior of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. Corrosion Science, v. 51, p. 2130-2138, 2009.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. Corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid. Corrosion Science, Calgary, Canada, n. 51, p. 1589–1595, 2009

ZHANG, Z., Hydrogen Permeation Behaviors of X52 Pipeline Steel in NACE A Solution with Saturated H₂S/CO₂. 2012. Journal of Wuhan University of

Technology-Mater. Sci. Ed. Ago., 2012.

ZHOU CHENGSHUANG , CHEN XINGYANG , WANGB ZHENG, ZHENG SHUQI , LI XIAO, ZHANG LIN ,Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions, Institute of Material Forming and Control Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou , China, Corrosion Science 89 ,p.30–37. 2014.

ZUOA XIURONG, ZHOUA ZHENGYUE, Study of Pipeline Steels with Acicular Ferrite Microstructure and Ferrite-bainite Dual-phase Microstructure, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052, PR, China, Materials Research.; 18(1): 36-41,2015.

Z.F. YIN, W.Z. ZHAO, Z.Q. BAI, Y.R. FENG, W.J. ZHOU, Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂ Electrochemical Acta 53 3690–3700, 2008.

APENDICE A

As tabelas apresentadas a seguir apresentam um resumo geral dos resultados obtidos no presente estudo.

Tabela A.1- Resumo da discussão: Inclusões e Microestrutura

Aços /Características	Aço X65LMn	Aço X65E	Aço X80
Forma das Inclusões	Arredondado C: Ca, Al, Ti e Mn	arredondado C: Ca, Al, Mg e Ti.	Arredondado e irregulares C: Al,Ca- O, S e Mn
Tamanho das inclusões	1,3 e 5,6 μm .	1,8 e 6,4 μm .	2,8 e 9,2 μm .
Tipo das inclusões	<i>D-globular oxide-sulfides serie fina</i>	<i>D-globular oxide-sulfides serie fina</i>	<i>D-globular oxide-sulfides-serie grossa</i>
Microestrutura	Matriz ferrita, M/A e Perlita PSL 1	Matriz ferrita, M/A e Perlita- PSL 1	Matriz ferrita e M/A PSL 2
Tamanho dos grãos	$(6,8 \pm 0,3) \mu\text{m}$	$(6,5 \pm 0,3) \mu\text{m}$	$(4,6 \pm 0,3) \mu\text{m}$
Textura ou forma dos contornos do grão	texturas aciculares (contornos de grão simétricos)	texturas aciculares (contornos de grão simétricos)	textura poligonal (contornos de grãos com vários vértices)
Teor de Manganês	0,39 % Mn	1,37 % Mn	1,79 % Mn

Tabela A.2- Resumo da discussão: Ensaio Eletroquímico

Aços / Características	Aço X65LMn	Aço X65E	Aço X80
OCP_24 horas_Sol . A_aerada	1	2	3
OCP_24 horas_Sol . A_desaerada	1	2	3
OCP_24 horas_Sol . A_des. + H ₂ S	1	2	3
EIS_24 horas_Sol . A_aerada	1	2	3
EIS_24 horas_Sol . A_desaerada	1	2	3
EIS_24 horas_Sol . A_des. + H ₂ S	1	2	3
EIS_f(t)_24h_Sol.A_des. +H ₂ S	1	2	3
Curvas de Polarização Três condições	Velocidade de Corrosão 3	Velocidade de Corrosão 2	Velocidade de Corrosão 1
Tipo de corrosão e intensidade (avaliado em meios <i>sour gás</i>) Produtos de Corrosão	corrosão localizada- densidade de pites leve/ corrosão generalizada. EDS: Fe, Mn, Na, Cl, O e S.	forte ataque localizado EDS: Fe, Mn e S	corrosão generalizada com forte incidência de corrosão localizada. EDS: Fe, Ca, O e S.

*1= Melhor comportamento

*2= Comportamento intermédio

*3= Pior comportamento

Tabela A.3- Resumo da discussão: Ensaio de Trincamento Induzido pelo Hidrogênio (HIC)

Aços /Características	Aço X65LMn	Aço X65E	Aço X80
Presença de trincas	Não	Não	Sim
Desempenho condições <i>Sour Gás</i>	Recomendável	Recomendável	Não recomendável