



AVALIAÇÃO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULA MULTITESTE E
SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO SOB TENSÃO EM PRESENÇA DE
SULFETO DE UM AÇO DE ESPECIFICAÇÃO API 5L X70

Carlos Henrique Louback Carneiro

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

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro
Setembro de 2017

AVALIAÇÃO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULA MULTITESTE E
SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO SOB TENSÃO EM PRESENÇA DE
SULFETO DE UM AÇO DE ESPECIFICAÇÃO API 5L X70

Carlos Henrique Louback Carneiro

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

Examinada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.

Dr. André da Silva Pelliccione, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2017

Carneiro, Carlos Henrique Louback

Avaliação de permeação de hidrogênio em célula multitestes e susceptibilidade ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto de um aço de especificação API 5L X70/ Carlos Henrique Louback Carneiro – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

IX, 97 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

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

Referências Bibliográficas: p. 93 - 97.

1. Aços API 5 L. 2. Permeação. 3. Corrosão por H₂S I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Quanto mais me aprofundo na ciência mais me aproximo de Deus”

Albert Einstein

*“Não conformeis com este mundo, mas transformai-vos pela renovação da vossa mente,
para que experimenteis qual seja a boa, agradável e perfeita vontade de Deus”*

Epístola aos Romanos 12:2

“Se você pensa que pode ou se pensa que não pode, de qualquer forma você está certo.”

Henry Ford

AGRADECIMENTOS

A Deus por cuidar de mim nos mínimos detalhes.

A minha mãe por ser meu maior exemplo de força, fé e amor à vida.

Ao meu pai (*in memoriam*) pela dedicação a nossa família e exemplo de respeito pelas pessoas.

A minha irmã pela ajuda e compreensão pelo tempo dedicado aos cuidados da nossa mãe.

A minha noiva e futura esposa, Nathalia, pela dedicação, ajuda, incentivo e por sempre me inspirar.

Ao professor Oscar Rosa Mattos pela orientação, incentivo, oportunidade de aprendizado e generosidade. Ao engenheiro Kioshy Santos de Assis pelos ensinamentos, contribuição no aprendizado, incentivo e brilhante ideia para desenvolvimento e proposta de um novo ensaio (BTD modificado).

Aos amigos Pedro, Marcella, Mariana e Felipe Renan pela participação direta na realização deste trabalho, nos ensaios e discussão para seu desenvolvimento.

Aos meus colegas do LNDC, em especial a equipe do CAEIS pela contribuição no desenvolvimento dos softwares de ensaio e apoio durante a realização do trabalho e a todos da oficina por sempre estarem dispostos, auxiliando e apoiando o desenvolvimento desse projeto, sendo fundamentais para conclusão do trabalho.

Ao LNDC pela infraestrutura oferecida e à CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que de certa forma me ajudaram na conclusão deste trabalho

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

AVALIAÇÃO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULA MULTITESTE E
SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO SOB TENSÃO EM PRESENÇA DE
SULFETO DE UM AÇO DE ESPECIFICAÇÃO API 5L X70

Carlos Henrique Louback Carneiro

Setembro/2017

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A indústria de óleo e gás enfrenta ambientes extremamente agressivos, o que exige a utilização de materiais com elevadas resistências à corrosão e tenacidade. No caso do pré-sal brasileiro, o problema é especialmente grave, em virtude dos altos teores de CO₂ (dióxido de carbono) e, principalmente de H₂S (ácido sulfídrico), que aceleram a corrosão dos materiais em contato com o petróleo. Neste ambiente que o aço API 5L X70 estudado nesta pesquisa opera. Nesse contexto, o presente trabalho estudou o efeito de diferentes concentrações de H₂S (solução de 3,5% NaCl com 10% H₂S + 90% N₂ e 100% H₂S) e pressão (1 bar e 10 bar) no comportamento de permeação de hidrogênio do aço API 5L X70, utilizando célula multiteste desenvolvida pelo CENPES/PETROBRAS, e a susceptibilidade ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto (SSC) através do ensaio de tensão à baixa taxa de deformação - BTD (ASTM G129). Os resultados mostraram que existem fortes indícios no aumento da susceptibilidade ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto (SSC) conforme varia a concentração de H₂S e pressão, assim como as variáveis de permeabilidade, solubilidade e difusividade de hidrogênio no material. Também foi discutido a influência do filme de sulfeto formado durante os ensaios na proteção do material.

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

EVALUATION OF HYDROGEN PERMEATION IN MULTITESTE CELL AND
SUSCEPTIBILITY TO SULFIDE STRESS CRACKING OF A SPECIFICATION API
5L STEEL

Carlos Henrique Louback Carneiro

September/2017

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

The oil and gas industry faces extremely aggressive environments, which requires the use of materials with high resistance to corrosion and toughness. In the case of the Brazilian pre-salt, the problem is especially serious because of the high levels of CO₂ (carbon dioxide), and especially of H₂S (hydrogen sulphide), which accelerate the materials corrosion in contact with petroleum. In this environment that the API 5L X70 steel studied in this research operates. In this context, the work present the effect of different concentrations of H₂S (solution of 3.5% NaCl with 10% H₂S + 90% N₂ and 100% H₂S) and pressure (1 bar and 10 bar) in the behavior of hydrogen permeation of API 5L X70 steel, using a multitest cell. Besides, and the susceptibility to sulfide stress cracking (SSC) by the strain test at low strain rate - BTDC (ASTM G129) were performed using a modified specimen. The results showed that there are strong indications of increased susceptibility to sulfide stress cracking (SSC) as the H₂S concentration and pressure change, as well as the variables of permeability, solubility and hydrogen diffusivity in the material. Were also discussed the influence of the sulphide film formed during the tests on the material protection.

Sumário

Capítulo I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E POSICIONAMENTO DO PROBLEMA	1
1.1. Aços API no contexto histórico e industrial.....	1
1.2 Aços API 5L.....	4
1.2.1 Especificações da <i>American Petroleum Institute</i> para tubulações	5
1.2.2 Laminação controlada	8
1.3 Resistência à corrosão dos aços API	15
1.4 Falhas em dutos pela ação do hidrogênio.....	17
1.4.1 Hidrogênio em metais	18
1.4.2 Fontes de hidrogênio	19
1.5 Hidrogênio na microestrutura dos metais.....	19
1.5.1 Sítios aprisionadores de hidrogênio	21
1.5.2 Adsorção e difusão do hidrogênio.....	24
1.6 Modelo matemático para cálculo do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) time-lag.....	27
1.7 Fragilização por hidrogênio (FH).....	31
1.8 Origem do H_2S na indústria do Petróleo	34
1.8.1 Corrosão por H_2S	35
1.9 Influência da formação do filme de sulfeto de ferro	36
1.10 Fatores que influenciam a taxa de corrosão por H_2S	37
1.10.1 pH:.....	37
1.10.2 Efeito da Temperatura.....	38
1.10.3 Concentração e Tempo de Exposição	39
1.11 Célula multitestes.....	39
1.12 Trincamento sob tensão em presença de sulfeto “Sulfide Stress Cracking” (SSC)	42
1.13 Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD).....	44
Capítulo II – MATERIAIS E MÉTODOS	46
2. Materiais.....	46
2.1. Permeação de hidrogênio na célula multitestes	47
2.1.1. Revestimento eletroquímico com Níquel	48
2.1.2 Cálculo dos parâmetros para deposição eletroquímica	49
2.1.3 Circuito de permeação.....	52
2.1.4 Condições dos ensaios experimentais	54
2.2 Análise do filme de sulfeto.....	55

2.3	Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD –modificado)	55
2.3.1	Metodologia ASTM G129	55
2.3.2	Corpo de prova	57
2.3.3	Revestimento eletroquímico com Níquel	59
2.3.4	Montagem experimental dos testes de BTD.....	60
	Capítulo III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.	Caracterização do material	64
3.1.	Ensaio de permeação.....	66
3.1.1	Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade para os testes a 1bar	72
3.1.2	Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade para os testes a 10bar	76
3.1.3	Variação da Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade 10% e 100% de H ₂ S à 1bar e 10 bar. 79	
3.2.	Análise do filme de sulfeto após permeação	79
3.3	Ensaio de Baixa Taxa de Deformação (BTD)	81
3.4	Análises Fractográficas	84
3.5	Resultados dos testes de permeação durante os testes de BTD	87
3.5.1	Comparativo - Resultado Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade para os testes de permeação realizados na célula multitest e durante os testes de BTD.....	89
	Capítulo IV – CONCLUSÕES.....	91
4.	Conclusão.....	91
	Capítulo V – TRABALHOS FUTUROS	92
5.	Trabalhos Futuros.....	92
	Capítulo VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
6.	Referências Bibliográficas	93

Capítulo I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E POSICIONAMENTO DO PROBLEMA

1.1. Aços API no contexto histórico e industrial

No início dos anos 70, o aço API X-70 foi introduzido pela primeira vez na Alemanha para a construção de dutos de transporte de gás. Isso foi possível com o desenvolvimento da prática de laminação controlada. Desde então, o grau API 5L X-70 provou ser um material confiável e começou a ser utilizado em vários projetos de dutos, apresentando excelente soldabilidade (1).

O avanço no processamento termomecânico permitiu reduzir o carbono equivalente de chapas grossas estruturais sem afetar suas características mecânicas, uma vez que os efeitos dos elementos de liga foram substituídos por um intenso e significativo refino do tamanho de grão. Com isso foi possível aumentar simultaneamente o limite de escoamento e a tenacidade, sem aumento significativo no limite de resistência (2) (3).

O próximo passo nessa evolução foi realizado o resfriamento acelerado de chapas grossas após a laminação através da aplicação de água, conceito relativamente antigo que já havia sido aplicado na laminação de tiras a quente desde 1960. Contudo a viabilização eficiente deste recurso metalúrgico somente foi alcançada após a resolução de diversos problemas técnicos complexos, relacionados, principalmente, ao controle da velocidade de resfriamento e a redução de seção em cada passe da cadeia de laminação. Isso somente ocorreu no início da década de 1980 graças aos esforços de diversas usinas, principalmente japonesas, quando se iniciou sua aplicação a chapas grossas e superaram-se algumas dificuldades técnicas (4):

- Garantia de boa planicidade no esboço para evitar acúmulos irregulares de água;
- Superfície do laminado totalmente isenta de carepa grosseira para manter o resfriamento uniforme;
- Nível adequado de automação da linha para se garantir precisão e uniformidade na temperatura do esboço antes do resfriamento acelerado;

- Desenvolvimento de sistemas de controle de aplicação de água que apresentassem taxas de resfriamento consistentes e uniformes através de todo o esboço, o que não é trivial para espessuras maiores.

Finalmente, em 1992, houve a primeira construção de duto feita inteiramente de aço API 5L X-80. O comprimento foi de 250 km, na Alemanha, onde foram utilizadas 145.000 toneladas para este projeto. O fator que incentivou esta grande obra foi a redução da espessura dos tubos necessária para a operação com uma pressão de 100 bar. (5)

Mais recentemente, adições de elementos de liga como molibdênio, nióbio, cobre e níquel, além de processos modificados de resfriamento controlado, possibilitaram o desenvolvimento de aços API 5L grau X-100 e API 5L grau X-120. A figura 1.1 apresenta a evolução do processamento ao longo do tempo.

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

Figura 1.1 - Evolução história do desenvolvimento dos processos de laminação controlada e resfriamento acelerado, juntamente com os mecanismos de endurecimento e normas técnicas envolvidas. (2)

No Brasil, em 2010 a Usiminas renovou sua linha de produção em Ipatinga a fim de aplicar o resfriamento acelerado em chapas grossas, no intuito de atender, entre

outras, a demanda de tubulações de alto nível de resistência mecânica e apropriadas às aplicações ácidas (*sour service application*¹) no setor de óleo e gás, isto é, aços API. O equipamento da Usiminas/Ipatinga conta com seis zonas com controle independente de vazão de água no ambiente superior e seis no inferior, com ajustes de velocidade do laminado e de relação entre as vazões de água das zonas superiores e inferiores, visando obtenção do resfriamento desejado e controlado, tendo controle de temperatura no topo, base e bordas. Na maioria dos materiais, o resfriamento é obtido com a passagem do laminado somente uma vez pela cadeia de laminação (6). Tudo isso para garantir as propriedades desejadas do produto final (resistência mecânica baseada no processo de refino de grãos).

A Figura 1.2 mostra a evolução dos aços grau API para a fabricação de tubos de grandes diâmetros ao longo dos últimos 60 anos. Pode-se observar que a evolução dos processos termomecânicos e das técnicas de fabricação dos tubos levou a um aumento contínuo da resistência mecânica desses aços, refletido na utilização do aço API 5L X42 na década 1950 até o API 5L X120 nos dias atuais (5).

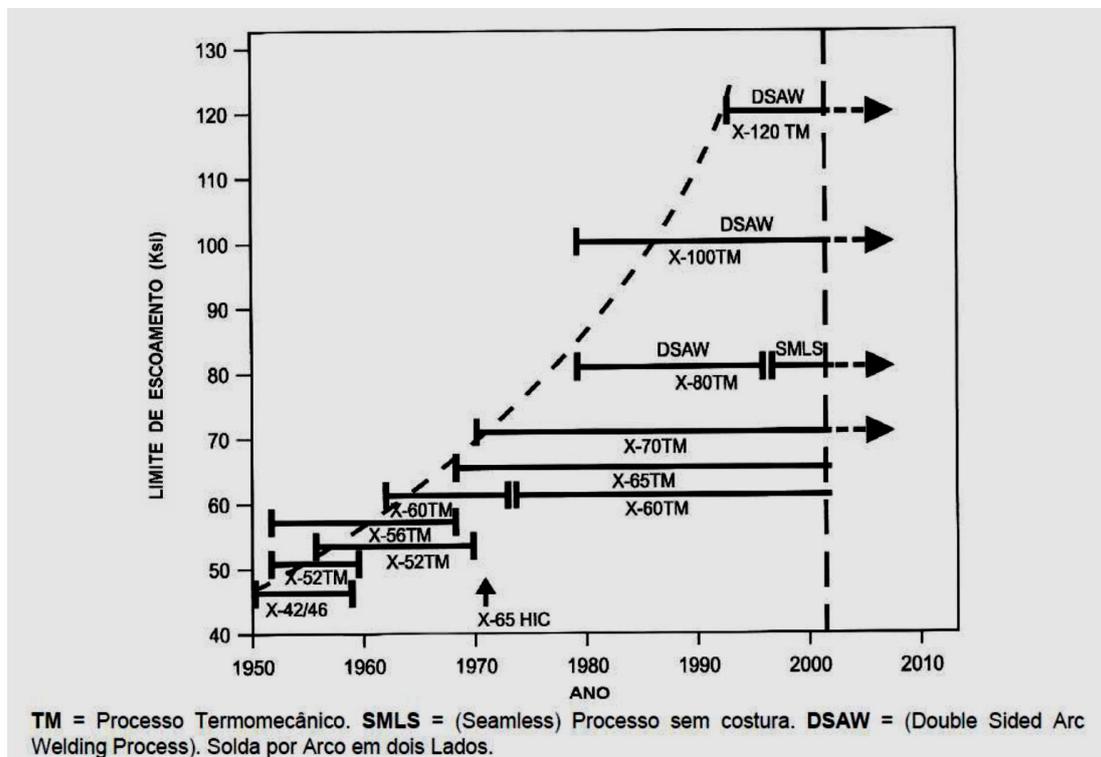


Figura 1.2 - Evolução dos aços API.

¹ Aplicação em serviço ácido

1.2 Aços API 5L

Aços micro ligados, e aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) ou do inglês - *High-Strength Low-Alloy Steel* (HSLA) são aços que possuem baixo teor de carbono aliado a pequenos teores de nióbio, titânio e/ou vanádio, elementos que apresentam uma característica peculiar de facilitar o refino de grão durante a conformação a quente (7) (5).

As bobinas laminadas a quente, conforme API 5L, são adequadas ao processo de fabricação de tubos soldados longitudinalmente pelo processo de resistência elétrica de alta frequência (ERW) ou de fabricação helicoidal ou longitudinalmente pelo processo de arco submerso (SAW). Esses aços são elaborados com as melhores práticas para a produção de aços limpos, assegurando sua aplicação em tubulações onde a tenacidade é requisito fundamental. Fornecidos em bobinas conforme a especificação API 5L são adequados à fabricação de tubos a serem usados para a condução de fluidos sob pressão, como petróleo e seus derivados, gás natural e minérios.

De um modo geral, são classificados como aços ARBL os aços resultantes de um processo de manufatura que incorpora na rota de produção destes aços a aplicação de conceitos como endurecimento por precipitação, refino de grão, adição de elementos micro ligantes associados às diferentes escalas de passes e de temperaturas de laminação. Os aços ARBL foram desenvolvidos pela indústria e atualmente atendem diversos setores que exigem elevado limite de resistência, boa tenacidade a baixas temperaturas, boa conformabilidade e boa soldabilidade, devido ao baixo carbono equivalente (5). A figura 1.3 mostra um exemplo de aplicação do material, como oleoduto.



Figura 1.3 - Montagem de duto (8).

1.2.1 Especificações da *American Petroleum Institute* para tubulações

A *American Petroleum Institute* (API) é uma associação das indústrias de petróleo e gás natural, responsável em criar normas e procedimentos para as indústrias de petróleo. A *API 5L Specification for Line Pipe* especifica tubulações na indústria de petróleo e adota aços de alta resistência e baixa liga na fabricação das tubulações (9). A norma API tem como propósito fornecer padrões para tubulações que transportem gás, água e petróleo, cobrindo os tubos sem solda longitudinal e àqueles que apresentam a solda.

Existe um critério de classificação dos tubos dentro da norma chamado *Product Specification Level* (PSL), que divide os tubos entre PSL 1 e PSL 2. Tubos que se encaixam nessa última classificação são avaliados por critérios obrigatórios que não estão presentes na avaliação dos tubos PSL 1, como: limites específicos de Carbono Equivalente (CE), resistência ao entalhe, limite de escoamento e limite de resistência à tração. Graus compostos pelas letras A ou X têm relação com o limite mínimo de escoamento, que é dado pelos dois últimos dígitos em Ksi, por exemplo, o grau X70 possui 70 Ksi de limite de escoamento mínimo (10).

Como já foi mencionado anteriormente, a norma cobre os tubos sem e com solda longitudinal. Tubos sem solda longitudinal sofrem um processo de conformação a quente e um posterior trabalho a frio que lhes dá a forma e dimensão requeridas sem a necessidade de união. Tubos com solda longitudinal são confeccionados a partir de produtos planos que são unidos por solda.

Os critérios para análise do aço utilizado para a confecção do tubo são composição química e propriedades mecânicas. A tabela 1.1 mostra de forma resumida com algumas composições químicas requeridas para tubos PSL 1 e PSL 2 e seus respectivos limites mínimos de escoamento e resistência. Para tubos PSL 2 exige-se também o cálculo do carbono equivalente (CE), contudo, para grau X80 o teor de CE é o acertado entre o fabricante e o comprador (11).

Tabela 1. 1 – Tabela resumida com a composição química dos aços API PSL 1 e PSL2 (10).

Grau	PSL	Costura	Fabricação	Carbono Equivalente													
				C	Mn	P	S	Si	V	Nb	Ti	Other	CEIHW	CEPcm	LE	LR	
				% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	% máx	min (MPa)	min (MPa)
X52	1	sem	-	0,28	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-	-		
		com		0,26	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-	-		
X52	2	-	N	0,24	1,40	0,025	0,015	0,45	0,10	0,05	0,04	a,b	0,43	0,25	360	460	
		-	Q	0,18	1,50	0,025	0,015	0,45	0,05	0,05	0,04	b	0,43	0,25			
		com	M	0,22	1,40	0,025	0,015	0,45	a	a	a	b	0,43	0,25			
		sem		0,28	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-			
X56	1	com	-	0,26	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-	390	490	
		-	N	0,24	1,40	0,025	0,015	0,45	0,10	0,05	0,04	a,b	0,43	0,25			
		-	Q	0,18	1,50	0,025	0,015	0,45	0,07	0,05	0,04	a,b	0,43	0,25			
		com	M	0,22	1,40	0,025	0,015	0,45	a	a	a	b	0,43	0,25			
X60	1	sem	-	0,28	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-			
		com		0,26	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-			
		-	N	0,24	1,40	0,025	0,015	0,45	0,10	0,05	0,04	a,c	0,43	0,25	415	520	
		-	Q	0,18	1,70	0,025	0,015	0,45	a	a	a	a,b	0,43	0,25			
X65	1	com	M	0,12	1,60	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25			
		sem		0,28	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-			
		com		0,26	1,45	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-	450	535	
		-	Q	0,18	1,70	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25			
X70	1	com	M	0,12	1,60	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25			
		sem		0,28	1,40	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-			
		com		0,26	1,65	0,030	0,030	-	-	a	a	a	-	-	485	570	
		-	Q	0,18	1,80	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25			
X80	2	com	M	0,12	1,60	0,025	0,015	0,45	a	a	a	c	0,43	0,25			
		-	Q	0,18	1,90	0,025	0,015	0,45	a	a	a	d,e	0,43	0,25	555	625	
		com	M	0,12	1,60	0,025	0,015	0,45	a	a	a	d	0,43	0,25			
		com	M	0,10	2,10	0,020	0,010	0,55	a	a	a	d	-	0,25	625	695	
X100	2	com	M	0,10	2,10	0,020	0,010	0,55	a	a	a	d,e	-	0,25	690	760	
		com	M	0,10	2,10	0,020	0,010	0,55	a	a	a	d,e	-	0,25	830	915	

Legenda:

- a - Soma das concentrações de vanádio, nióbio e titânio devem 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 0,5% para o molibdênio.
 - d - Máximo de 0,50% para o cobre, 1,0% para o níquel, 0,50% para o cromo e 0,5% para o molibdênio.
 - e - Máximo 0,004% de boro.
- com – com costura.
sem – sem costura.
- N – *Normalizing rolling* (Normalização)
Q - *Quenched and tempered* (Têmpera)
M – *Thermo mechanical rolling* (Laminação convencional controlada)
PSL1- Nível padrão. PSL2 – Requisitos obrigatórios para a composição química, ductilidade e propriedades de resistência.

1.2.2 Laminação controlada

O processamento termomecânico por laminação controlada tem-se apresentado como a alternativa mais adequada para a produção de chapas de aços microligados. Na laminação controlada o aumento da resistência mecânica do material é conseguido muito mais pelo refino da microestrutura (ou pela obtenção de microestruturas duplex de ferrita-perlita, ou ferrita de morfologia não-poligonal), do que pelo endurecimento do material devido à adição de elementos de liga. Por causa disso, o resultado final é um material com teores reduzidos de elementos de liga (baixo carbono equivalente), um aço com boa soldabilidade e de baixo custo (12).

O advento da laminação controlada permitiu reduzir o carbono equivalente do aço sem afetar suas características mecânicas, uma vez que o efeito dos elementos de liga é substituído por condições específicas de reaquecimento e um controle rígido das temperaturas durante a conformação a quente. Estas condições visam o refino da microestrutura austenítica, o qual é transferido para a estrutura ferrítica final resultante.

Assim se consegue aumentar simultaneamente o limite e escoamento e a tenacidade do aço (13).

Até trinta anos atrás, a laminação a quente de chapas grossas era exclusivamente usada para se dar forma ao material. Os aços utilizados eram relativamente simples, C-Mn. Os mecanismos de endurecimento eram o refino de grão e endurecimento por solução sólida. A crise do petróleo ocorrida entre 1975 e 1985 promoveu a exploração de jazidas localizadas em regiões muito frias, como por exemplo na Sibéria e Alasca. Isso elevou as exigências em termos de tenacidade e soldabilidade do material. A necessidade de redução de custos (relação diâmetro, espessura e conseqüentemente peso) também contribuiu para maior exigência de resistência mecânica (10).

As propriedades requeridas pelos tubos variam muito, dependendo das características específicas da aplicação: diâmetro do tubo, propriedades do fluido a ser transportadas (por exemplo, pH e abrasividade), condições de transporte (por exemplo, pressão e temperatura), meio ambiente ao qual o tubo estará exposto, custos de instalação e operação, facilidade de reparo, etc. A figura 1.4 mostra uma correlação entre tendências e requisitos associados para tubos.

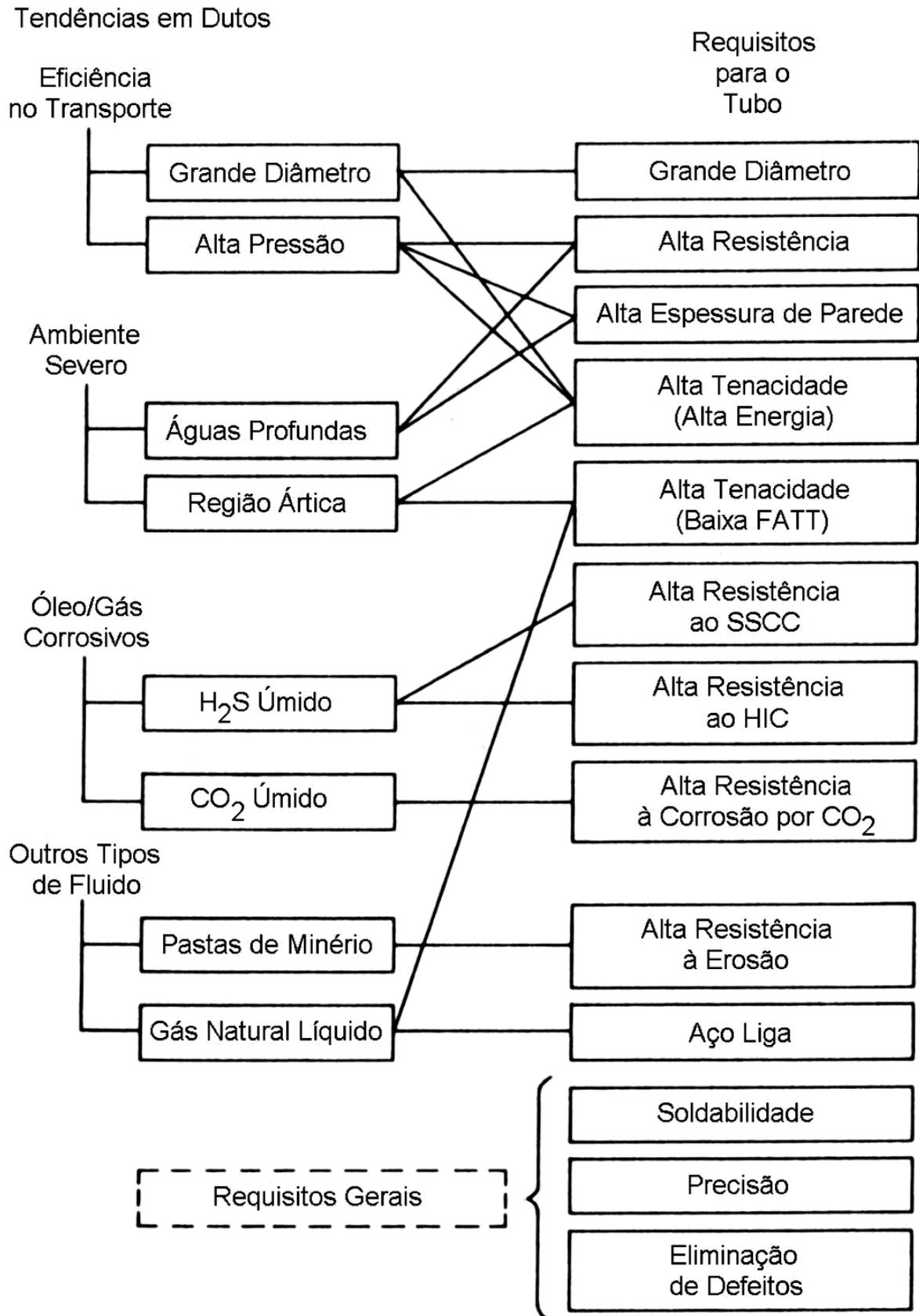


Figura 1.4 - Correlação entre as tendências para dutos e os requisitos correspondentes para tubos. (14) (7).

Este tratamento termomecânico basicamente toma partido na supressão da recristalização da austenita entre os passes de deformação a quente que ocorrem sob temperaturas relativamente baixas. Esse fenômeno metalúrgico diminui significativamente o tamanho de grão da austenita e aumenta seu grau de encruamento, dando origem após sua transformação a uma microestrutura ferrítica final igualmente refinada, elevando substancialmente a tenacidade do produto final (13). A figura 1.5 mostra as etapas da laminação controlada, dividida em três etapas, região de altas temperaturas (I), região de temperaturas intermediárias (II) e região de temperaturas abaixo de A_{r3} (III).

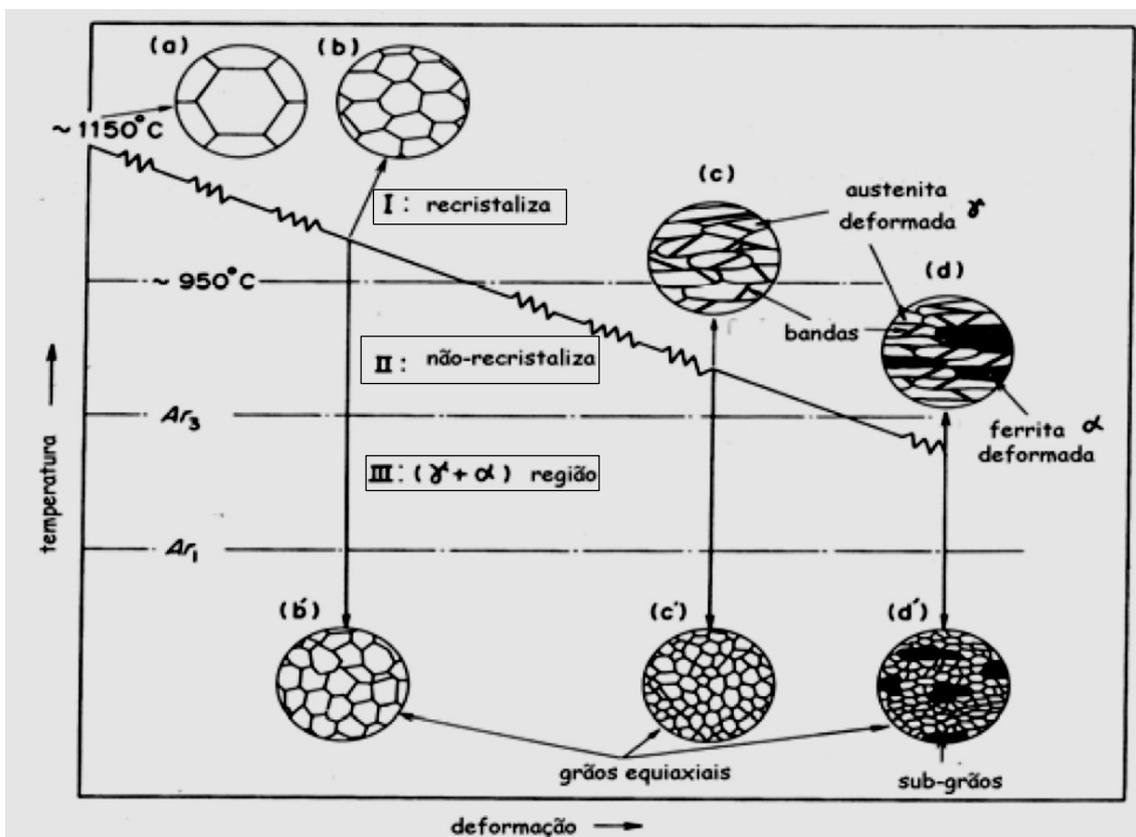


Figura 1. 5- Etapas da laminação controlada com as respectivas mudanças micro estruturais (13).

A deformação é aplicada nessas três regiões de temperatura:

- I. Região de altas temperaturas – onde a austenita deformada se recristaliza a cada passe, promovendo refino de grão por ciclos sucessivos de deformação e recristalização;

- II. Região de temperaturas intermediárias – onde a austenita é deformada sem que ocorra recristalização entre passes, dessa forma o material apresenta um processo cíclico de encruamento que se acumula a cada passe, promovendo maior número de sítios disponíveis para a nucleação da ferrita.
- III. Região de temperaturas abaixo da A_{r3} – onde existe uma mistura de austenita e ferrita. Aqui a ferrita sofre encruamento, levando a um aumento da resistência do material. A austenita, por outro lado, sofre um encruamento adicional, aumentando ainda mais o número de sítios para nucleação de ferrita de grão ainda mais fino que na região II.

A temperatura de não recristalização (T_{nr}) separa a região I da região II e a temperatura de início de transformação austenita/ferrita (A_{r3}) separa a região II da região III. A determinação destas temperaturas é fundamental para se projetar um esquema de laminação controlada (13).

Em laminação de chapas grossas, o intervalo típico de temperaturas de reaquecimento situa-se entre 1.100°C e 1.230°C , dependendo da composição química, garantindo assim a solubilização completa dos elementos de liga. A laminação de desbaste causa a primeira homogeneização microestrutural e é realizada até, aproximadamente, $950-1.000^{\circ}\text{C}$. A laminação de acabamento começa em cerca de 950°C , terminando entre $730-850^{\circ}\text{C}$, dependendo da espessura da chapa e da potência do laminador. Nessa etapa, objetiva-se uma austenita encruada que será transformada em fases com microestrutura refinada (15).

O refino de grão promovido pela laminação controlada pode ser entendido com maior clareza observando-se a figura 1.6.

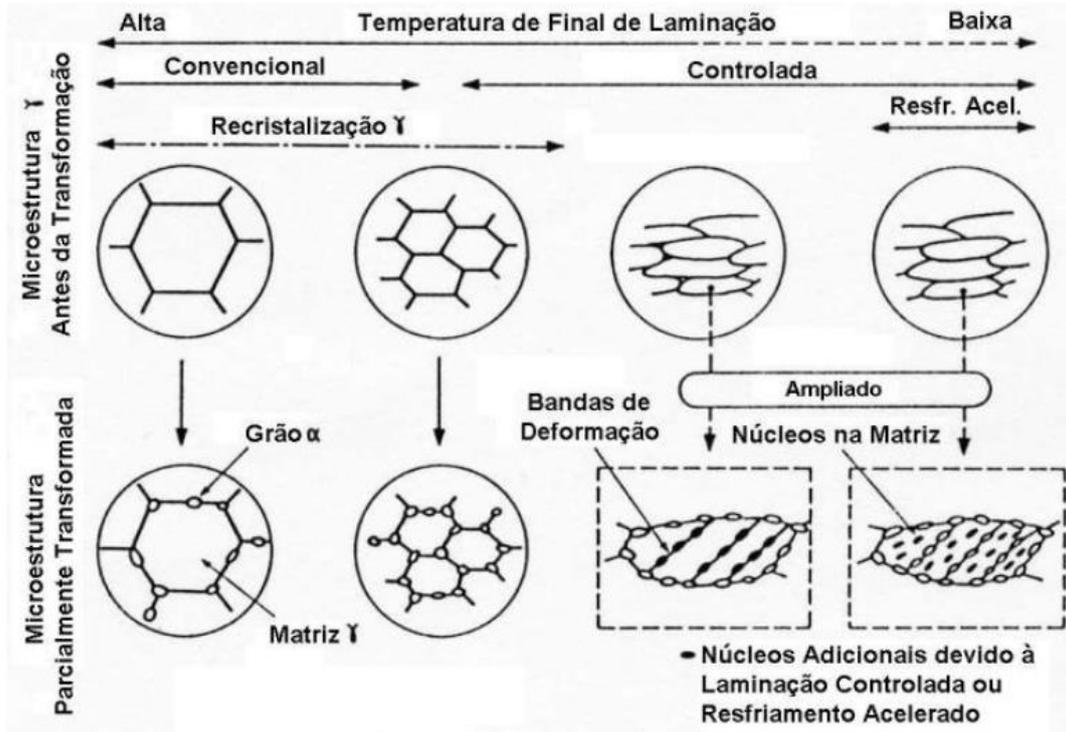


Figura 1.6- Evolução do tamanho de grão da austenita e da nucleação posterior de ferrita a partir dela em função da evolução de temperatura aplicada durante o processo. (7)

A partir dela é possível observar que, na laminação convencional de aços comuns (os dois casos à esquerda), a nucleação da ferrita ocorre exclusivamente nos contornos de grão prévios da austenita. O abaixamento da temperatura final de laminação promove microestrutura final mais refinada e, portanto, mais resistência e tenacidade. Já a laminação controlada dos aços microligados (terceiro caso na figura 1.5) faz com que a nucleação da ferrita também ocorra nas bandas de deformação intragranulares decorrentes do encruamento da austenita, refinando ainda mais a microestrutura final.

O endurecimento proporcionado pelo refino de grão também é complementado por outros fenômenos metalúrgicos. Os elementos micro ligantes ainda em solução sólida também podem precipitar simultaneamente com a transformação da austenita em ferrita durante o resfriamento da chapa, aumentando ainda mais sua resistência mecânica, ainda que comprometendo um pouco a tenacidade do material (7).

É importante que o laminador tenha potência suficiente para aplicar graus de deformação elevados (da ordem de até 30% de redução), a fim de homogeneizar a microestrutura, garantindo bons resultados de tenacidade. O uso de um laminador

potente permite ainda realizar a laminação de acabamento em temperaturas mais baixas, permitindo atingir maiores níveis de resistência, esse efeito é ilustrado na figura 1.7.

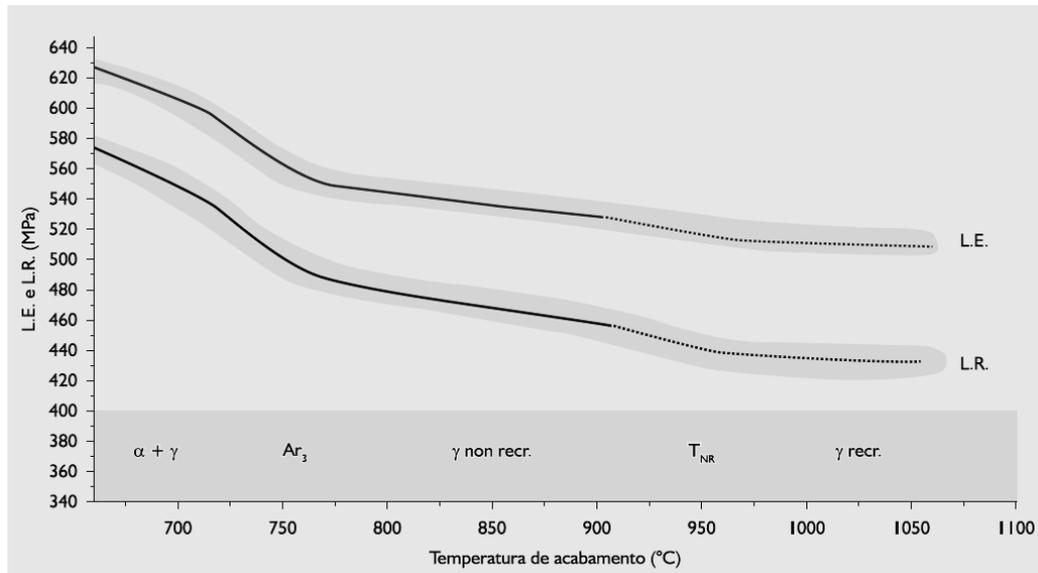


Figura 1.7 - Influência da temperatura de acabamento no grau de resistência de um aço API. (15)

Outro importante fator a ser considerado para melhoria da propriedade dos aços API é o resfriamento acelerado após a laminação. O resfriamento acelerado é uma etapa de extrema importância na fabricação dos aços API para serviço ácido (resistentes à fragilização pelo hidrogênio), uma vez que existe uma limitação na adição de elementos de liga endurecedores intersticial ou por solução sólida como carbono e manganês, respectivamente. Portanto, a aplicação do resfriamento acelerado com taxas de resfriamento da ordem de 15-20°C/s torna-se necessária na maioria dos casos. As Figuras 1.8 a e b mostram a influência na resistência à fragilização por hidrogênio com taxa de resfriamento (15).

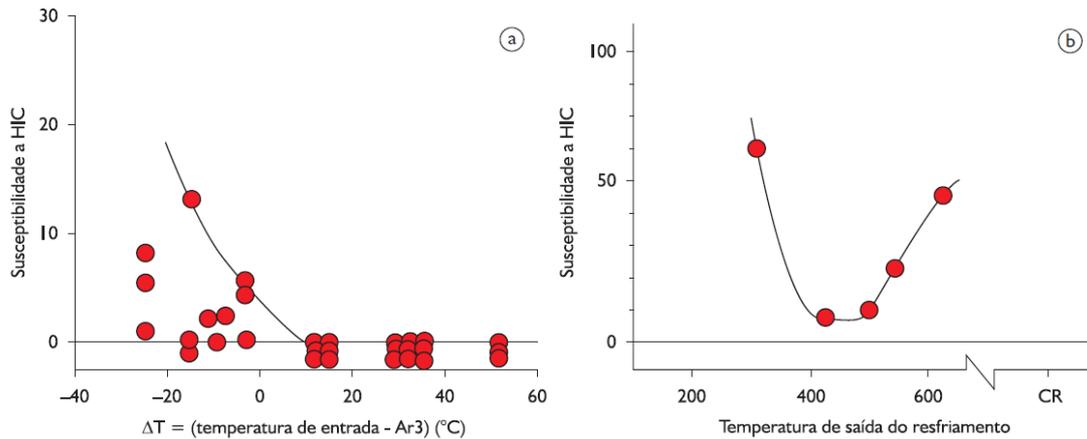


Figura 1.8 - Efeito na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de: a) temperatura de entrada no resfriamento acelerado (representado pela diferença com a temperatura Ar₃); e b) da temperatura de saída do resfriamento acelerado. (15).

Dentre as vantagens da utilização do resfriamento acelerado, podem-se listar: aumento de resistência mecânica obtendo graus API 5L X80 e superiores, redução dos teores de elementos de liga, e melhoria da tenacidade.

1.3 Resistência à corrosão dos aços API

A produção de chapas mais espessas é destinada à fabricação de tubos de grande diâmetro para condução de produtos petrolíferos e constituem uma das classes mais sofisticadas de produtos planos de aço, em função dos requisitos que devem atender em termos de resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão, entre outros fatores. Esse desafio contínuo vem sendo vencido pela siderurgia há décadas, através da aplicação de conceitos metalúrgicos sofisticados à concepção de produção e aplicação desses materiais, bem como do desenvolvimento das tecnologias associadas aos seus processos de fabricação e aplicação (7).

A resistência à corrosão é outro aspecto muito importante para o material a ser usado na fabricação dos tubos. Em muitos casos é necessária a aplicação de proteção contra oxidação na superfície externa, seja através da aplicação de um revestimento ou de proteção catódica. Além disso, as fontes de petróleo bruto exploradas a partir da década de 1950 passaram a apresentar como principal característica altos teores de H₂S, condição que está se tornando cada vez mais frequente e que piora à medida que o campo petrolífero envelhece. Este gás fica em solução aquosa, juntamente com o CO₂, o chamado gás ácido (sour gas), que é extremamente corrosiva. A ação dessa substância

faz com que a superfície interna do tubo trinque mesmo sem estar submetido a tensões externas. Essa é a chamada trincamento induzido por hidrogênio (HIC) (16).

O ataque do ácido sulfídrico na superfície do tubo gera hidrogênio atômico através de reações de dissociação do H_2S e oxidação do aço. Em seguida, o hidrogênio é adsorvido na superfície e absorvido pelo aço em função do gradiente de composição química que se estabelece entre a superfície externa (onde há adsorção) e a interna (concentração nula de hidrogênio). Assim, o hidrogênio atômico difunde até pontos específicos da microestrutura, chamados de sítios de aprisionamento.

Esses sítios podem ser de alta energia e baixa energia. Contornos de segundas fases e inclusões são sítios característicos de alta energia de aprisionamento e/ou irreversíveis, locais onde o efeito é mais deletério. Já contornos de grão e interstícios (tetraédricos ou octaédricos) são característicos sítios de baixa energia e/ou reversíveis, onde em função da temperatura o hidrogênio aprisionado pode ser retirado e por isso possui efeito menos deletério. Nos sítios de alta energia de aprisionamento os átomos de hidrogênio podem se recombinar formando hidrogênio molecular o qual não mais se difunde pelo aço e alteram abruptamente o campo de tensões locais através do surgimento de uma tensão hidrostática (σ_H). Esses valores de tensões locais podem atingir níveis tais que podem superar a tensão de escoamento do aço ou em certas situações até mesmo o limite de resistência e provocar seu rompimento (17). Uma melhor e mais detalhada descrição acerca dos sítios de aprisionamento e suas principais características será realizada no capítulo 1, ver item 1.5.1.

O trincamento induzido pelo hidrogênio pode ser combatido através da purificação prévia ou adição de inibidores ao óleo ou gás a serem transportados, mas estas soluções aumentam o custo operacional do duto. O ideal é usar tubos de aço capazes de suportar tais condições. Entre as medidas necessárias para tal está a redução da presença de sulfetos na microestrutura do material, bem como a globulização das inclusões remanescentes através de técnicas de esferoidização durante a fabricação. A redução da segregação central formada durante o lingotamento contínuo das placas é fundamental, conforme mostrado na figura 1.9, pois, quanto maior for a dureza da região segregada, pior será o desempenho do material quanto ao trincamento induzido pelo hidrogênio.

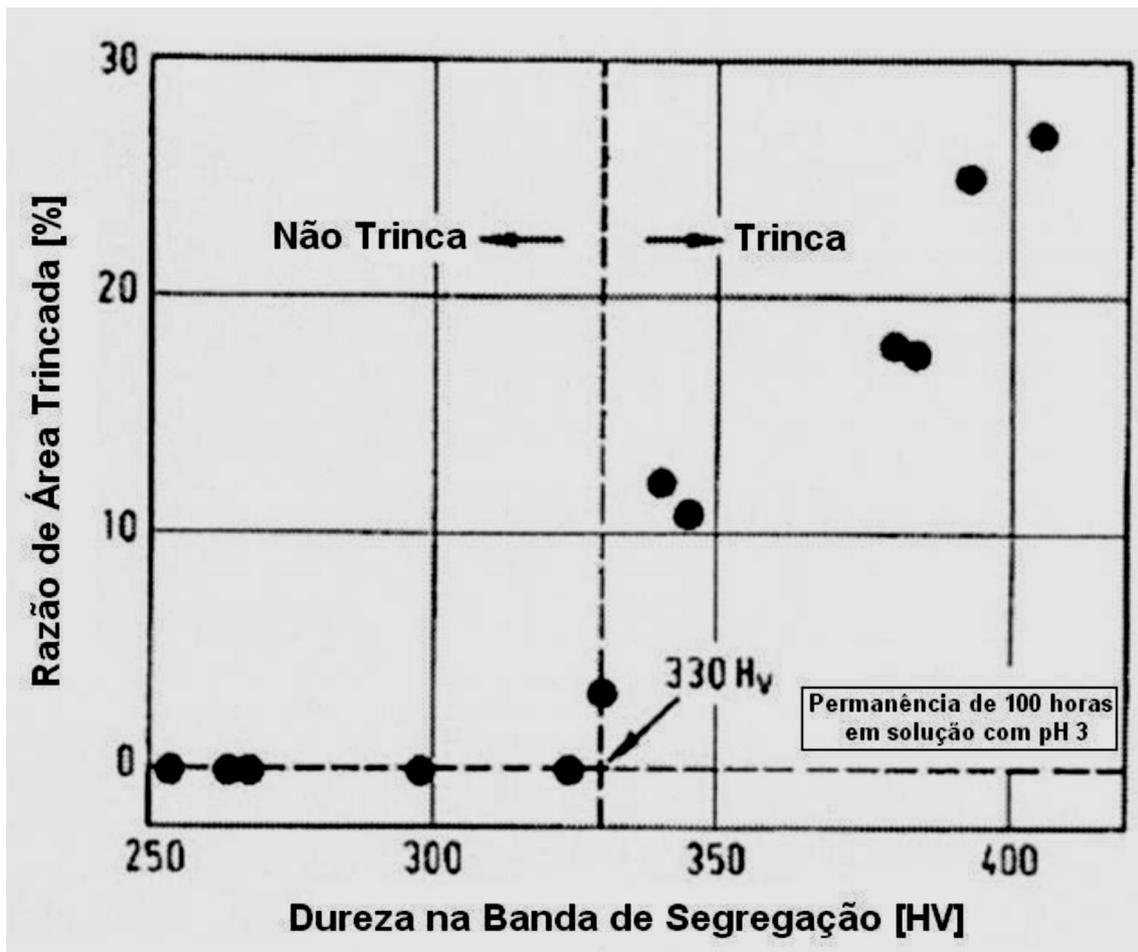


Figura 1.9 - Relação entre dureza na banda de segregação central da chapa grossa e o trincamento decorrente ao trincamento induzido por hidrogênio. (7)

1.4 Falhas em dutos pela ação do hidrogênio

A crescente demanda mundial de energia requer a rápida exploração de novas reservas de hidrocarbonetos em locais de difícil acesso. Prevê-se que o consumo anual de gás natural para o ano de 2025 deva alcançar níveis recordes de 150 trilhões de pés cúbicos por ano (4,2 trilhões de metros cúbicos por ano); estes incrementos também ocorrerão no caso do petróleo (18).

A avaliação do impacto ambiental, tanto quanto do impacto social e econômico, na construção dos dutos para condução de gás natural, petróleo e seus derivados tem grande importância para a sociedade e para a economia. Sendo assim, falha destes dutos pode causar sérios danos ambientais, à saúde e trazer perdas econômicas, como ocorreu nos locais apresentados na figura 1.10. Todo esse cenário leva a desafios técnicos e científicos para manter a integridade em operação.



Figura 1.10 - Falhas em tubulações de transporte de petróleo e gás nos EUA (a) Winchester, Kentucky; (b) Milford; (c) Bellingham, Washington; e (d) San Bruno, Califórnia (21).

1.4.1 Hidrogênio em metais

O hidrogênio possui basicamente dois grandes efeitos em materiais, sendo que um efeito é danoso, leva ao fenômeno da fragilização por hidrogênio, e outro é uma aplicação tecnológica que tenta seu armazenamento em sistemas seguros para utilizá-lo como fonte de energia (19).

O primeiro efeito tem sido um tormento na indústria, uma vez que a ocorrência de fragilização por hidrogênio é difícil de ser evitada. Existem relatos de peças tubulares ou maciças que se partem, muitas vezes sem carga mecânica aplicada (20).

O segundo efeito, bastante pesquisado nas últimas décadas, está associado à economia do hidrogênio, que visa o uso energético do hidrogênio para armazenamento e produção de energia limpa. É explorada a capacidade de absorção de hidrogênio em ligas metálicas e, mais recentemente, outros materiais são pesquisados como nano materiais e até materiais orgânicos, buscando-se melhorar sua cinética de absorção/desorção, capacidade de armazenamento, vida úteis e diminuição de custos (19). Este segundo aspecto não será abordado neste estudo.

1.4.2 Fontes de hidrogênio

O hidrogênio sempre penetra no metal como um processo exógeno. Um componente ou sistema pode ser contaminado com hidrogênio em vários estágios de sua vida útil. Como exemplo, está a contaminação que pode ocorrer desde a etapa de fundição, pois a solubilidade no metal fundido é muito maior que no estado sólido, ou em etapas de acabamento como acontece no processo de galvanização, onde o hidrogênio é reduzido concomitantemente com o metal.

Na montagem de estruturas soldadas, a absorção de hidrogênio pode ocorrer durante a soldagem devido a umidade nos consumíveis, nos materiais de enchimento, fluxos ou gases de proteção (10).

São também fontes de hidrogênio os processos eletroquímicos, como decapagem ácida, eletrodeposição, superdimensionamento da proteção catódica e também a corrosão por H_2S em meio aquoso (21). Estas condições são frequentemente encontradas nos processos em refinarias, indústria química e/ou petroquímica (22).

Uma discussão melhor acerca do efeito do hidrogênio na microestrutura dos metais será feita a seguir.

1.5 Hidrogênio na microestrutura dos metais

Devido ao hidrogênio possuir pequena massa e raio atômico menor que todos os outros átomos, seu coeficiente de difusão é elevado no reticulado cristalino de ligas ferrosas. Sua energia de ativação para a difusão é pequena, mas, a difusão no interior do metal pode ser retardada devido a presença de aprisionadores como discordâncias, lacunas e outras imperfeições (23).

O hidrogênio pode ser encontrado no interior dos metais, principalmente na forma atômica (H^0), como molécula gasosa (H_2), ou ainda formando hidretos metálicos, a partir de uma concentração característica para cada metal (19). Além disso, o hidrogênio pode promover transformação de fase adifusional (transformação martensítica em matriz austenítica devido à deformação plástica causada pelo surgimento de uma tensão hidrostática) (24) (25). A figura 1.11 ilustra os sítios intersticiais para as diferentes estruturas cristalinas.

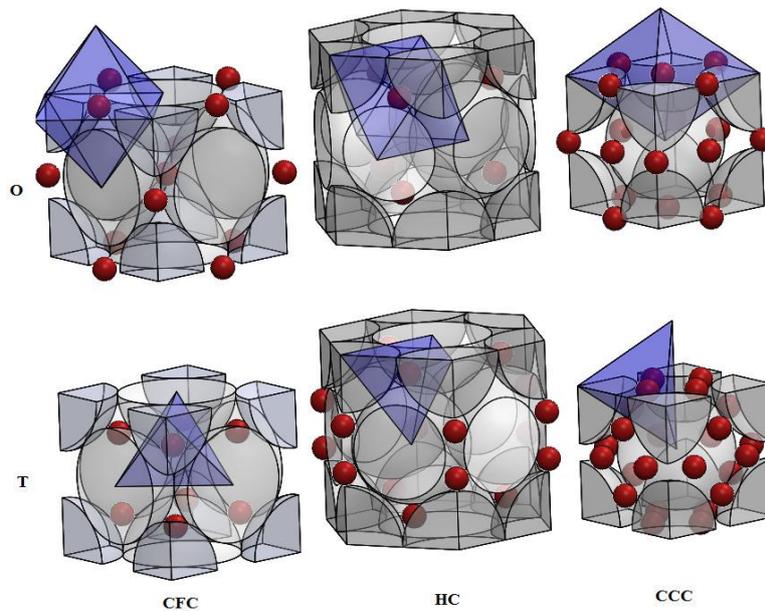


Figura 1. 11 - Sítios intersticiais para o hidrogênio na estrutura cristalina, O = octaédrico, T = tetraédrico (29).

Sendo o tamanho, geometria e características destes sítios peculiares, há uma diferença entre os coeficientes de difusão e solubilidade do hidrogênio para cada uma das estruturas cristalinas. Na rede cúbica de corpo centrado (CCC) o hidrogênio se difunde mais rapidamente ($D \approx 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$) que na estrutura cúbica de face centrada (CFC) de $\approx 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$. Todavia a solubilidade é maior nos aços CFC ($D \approx 10^5 \text{ mol H/m}^3$) que nos CCC ($D \approx 10^{-1} \text{ mol H/m}^3$) (26). A figura 1.12 ilustra como varia a solubilidade do hidrogênio na estrutura cristalina em função da variação da temperatura.

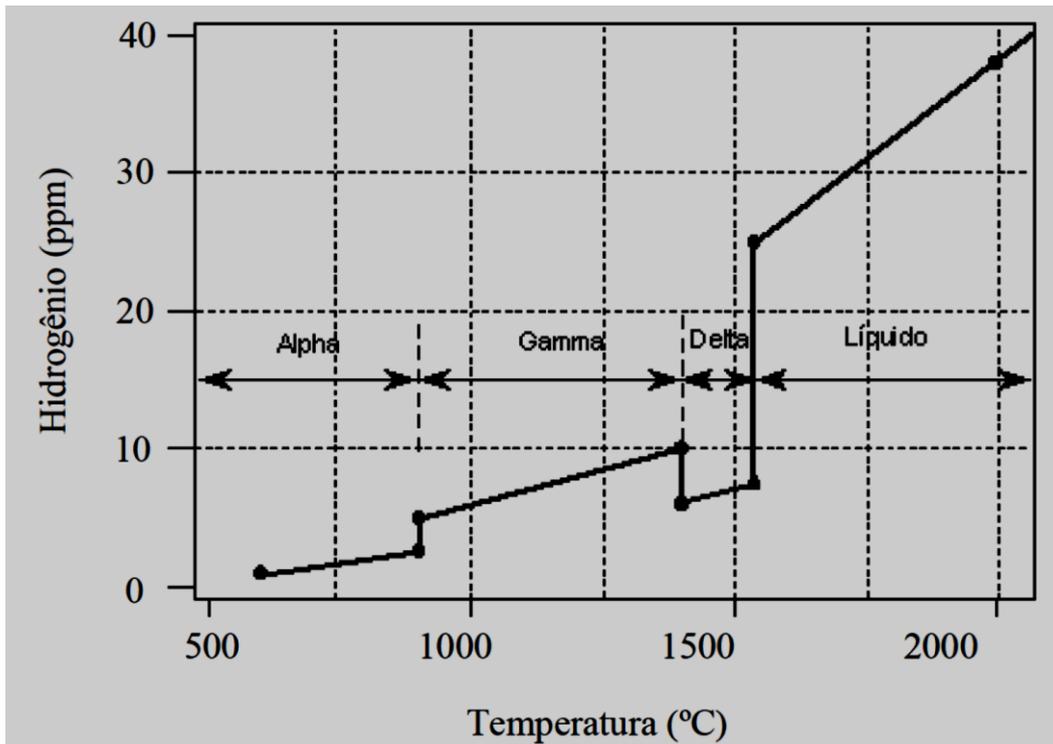


Figura 1.12 - Solubilidade do hidrogênio no ferro, em função da temperatura, na pressão de 1atm (31).

De um modo geral (mesmo levando em consideração a diferença de solubilidade para cada tipo de reticulado cristalino), observa-se que a solubilidade aumenta com a temperatura, o que é esperado, pois, devido ao aumento de temperatura há o aumento da agitação térmica dos átomos e, conseqüentemente, energia de ativação disponível para que o processo difusional ocorra.

1.5.1 Sítios aprisionadores de hidrogênio

A rede cristalina não é perfeita, ela possui uma grande variedade de defeitos como discordâncias, contornos de grão, precipitados e interfaces entre diferentes fases e inclusões. Estes defeitos podem atuar como armadilhas, então chamados de sítios aprisionadores de hidrogênio (25).

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pelos aprisionadores de hidrogênio. Estes locais da rede cristalina atraem o hidrogênio porque existe uma probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores (está relacionada com a densidade numérica destes sítios) e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão (fato relativo à maior energia de ligação, do hidrogênio com os aprisionadores). Uma grande saturabilidade de

aprisionadores irreversíveis pode, em geral, permitir um acúmulo de hidrogênio a um valor crítico necessário para iniciar uma trinca assistida por hidrogênio (27).

A consequência dos aprisionadores é a diminuição da taxa de transporte do hidrogênio pelo metal. Estes locais de aprisionamento agem essencialmente como fontes ou sumidouros de átomos de hidrogênio e, neste sentido, a 2ª Lei de Fick não é mais válida. Em vista do que foi exposto, é normal dividir os sítios com que o hidrogênio interage em três tipos: sítios de difusão, sítios reversíveis e sítios irreversíveis (27).

Alguns dos diferentes sítios aprisionadores são apresentados na figura 1.13.

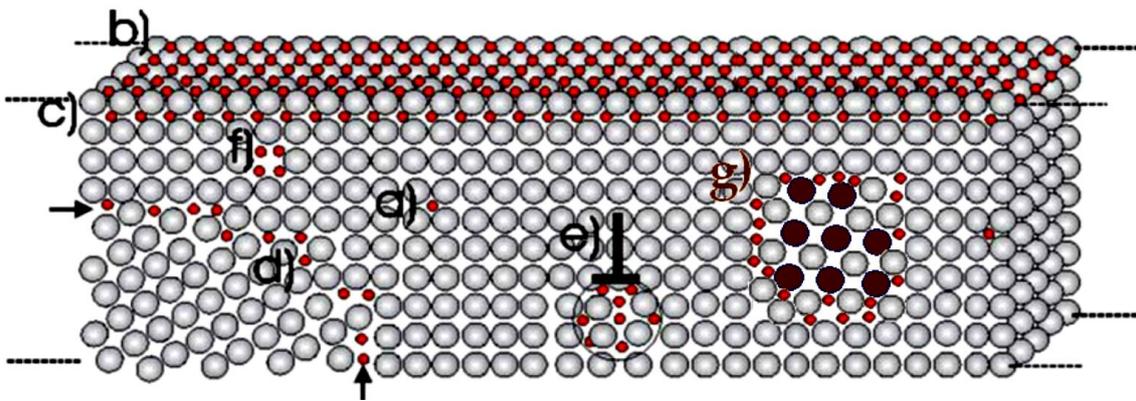


Figura 1. 13 - Tipos de aprisionadores de hidrogênio. (a) Sítios intersticiais, (b) adsorvido, (c) difundido, (d) contorno de grão, (e) discordâncias, (f) lacunas, (g) interfaces de precipitado. (29)

Estes defeitos que aprisionam o hidrogênio são comumente denominados de “armadilhas” e a cada um deles está associada uma energia de ligação específica como mostra a tabela 1.2.

Tabela 1. 2 - Energia de ligação do hidrogênio com diferentes armadilhas que podem estar presentes em aços. (33)

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

Os valores apresentados na tabela 1.2 são aqueles encontrados na literatura e podem ser classificados de acordo com a sua intensidade: assume-se que uma armadilha é “forte” quando está acima de 30 kJ/mol, aproximadamente. Assim, as armadilhas se dividem em duas categorias (28):

- Armadilhas fracas ou reversíveis: elementos microestruturais que capturam e cedem o hidrogênio à rede cristalina;

- Armadilhas fortes ou irreversíveis: elementos microestruturais que capturam o hidrogênio e não o cedem à rede cristalina.

No entanto, a definição de armadilha fraca ou forte não é absoluta, visto que a capacidade de aprisionamento do hidrogênio por parte dos defeitos na rede depende também da temperatura. Quando se considera a temperatura e, com isso, a energia associada à vibração térmica dos átomos da rede, o comportamento das armadilhas pode sofrer alterações. Isso acontece principalmente em altas temperaturas, já que a energia de vibração térmica é significativa e favorece a liberação de hidrogênio das armadilhas. Nestes casos, armadilhas ditas fortes podem passar a ser consideradas fracas (28).

No que diz respeito às armadilhas reversíveis, elas atuam como fonte de hidrogênio fragilizante, tanto em altas como em mais baixas temperaturas. Isso pode ser afirmado devido aos baixos valores das energias de ligação entre o hidrogênio e este tipo de armadilha. Armadilhas fracas representam um grande perigo ao material, pois existe um equilíbrio dinâmico nas suas proximidades, o que faz com que o hidrogênio se desprenda da armadilha e fragiliza o material (28).

As principais consequências do aprisionamento do hidrogênio em metais e ligas são:

- O aumento da solubilidade aparente (S_{app}) do hidrogênio na matriz;
- A diminuição da difusividade aparente (D_{app}), aumentando assim o tempo de difusão;
- Uma possível alteração na cinética de penetração, em consequência de uma mudança na atividade do hidrogênio na superfície;
- Promover a segregação do hidrogênio e o aumento local da concentração, favorecendo mecanismos de fragilização (29) (30).

1.5.2 Adsorção e difusão do hidrogênio

A adsorção do hidrogênio é o aprisionamento do gás junto a uma superfície sólida em forma molecular. O tipo de adsorção é ditado pela natureza das forças de interação (adsorção física, atômica ou adsorção química) (31). Na Figura 1.14, pode-se observar claramente as etapas de dissolução do hidrogênio no interior do metal desde o processo de adsorção na superfície metálica a partir da fase gasosa.

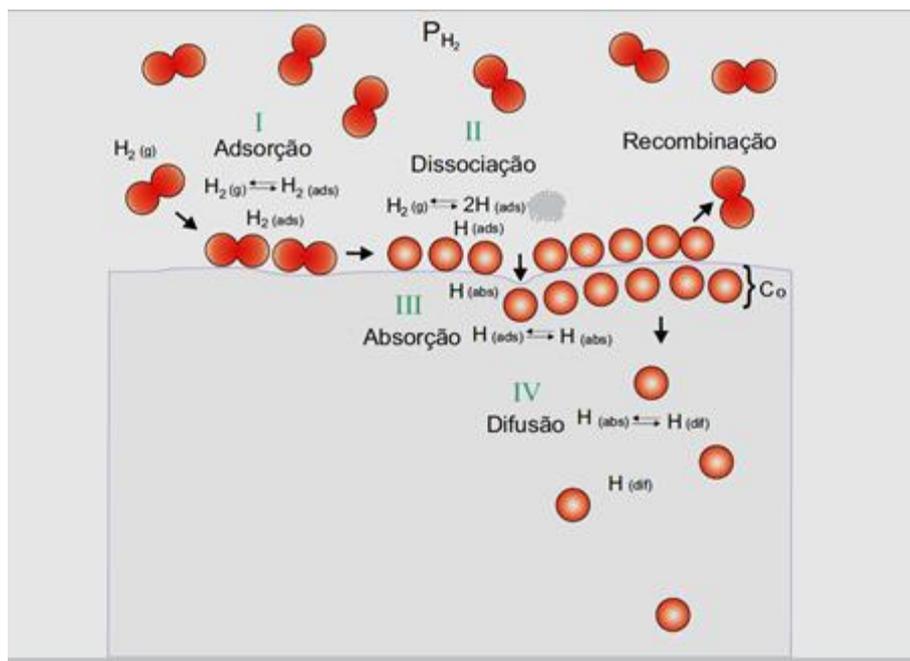


Figura 1. 14 - Etapas da dissolução do hidrogênio no metal (37).

Em sequência ocorre a penetração do átomo pela superfície do metal, no qual o átomo de hidrogênio passa do estado de adsorção química para o estado de solução sólida. Isso ocorre quando o átomo ultrapassa a barreira de potencial da superfície (29). No interior do material, o hidrogênio pode difundir pela rede cristalina e ser aprisionado nos sítios aprisionadores como contornos de grão, discordâncias, lacunas, precipitados, entre outros. Velasco *et al.* (32) define difusividade com a propriedade que qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais .

Em alguns processos gasosos onde a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação, geralmente é necessário conhecer o perfil de concentrações dos átomos hidrogênio dissolvido no metal. O hidrogênio após ser absorvido, se difunde através do metal. Neste caso, a força motriz para esse fenômeno é o gradiente de potencial químico existente na matriz, ou seja, a diferença de atividade promoverá a difusão da região de maior potencial químico para regiões de menor potencial químico. De toda forma, ainda existem outros fatores que podem afetar a difusão do hidrogênio na matriz: gradiente de estados de tensões internas, temperatura, presença de um potencial elétrico, entre outros.

Caso o movimento de hidrogênio seja controlada pela difusão, o hidrogênio irá se difundir pela rede cristalina respeitando a primeira Lei de Fick, dada na equação 1 (24):

$$\mathbf{J(x)} = - \mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde D é o coeficiente de difusão do átomo de hidrogênio, C é a concentração de hidrogênio e X é um parâmetro relativo a distância ou posição.

Já o coeficiente de difusão, pode ser determinado pela equação 2:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D_0} \exp\left[\frac{-E_0}{RT}\right] \quad \text{Equação 2}$$

Onde D₀ é o coeficiente intrínseco de difusão do hidrogênio, E₀ é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta do meio.

No estado transiente, a concentração e a distância até a superfície mudam com o tempo, e com isso a primeira lei de Fick já não é mais válida. Assim, para essa etapa se aplica a segunda lei de Fick, podendo assim ser possível acompanhar o comportamento espacial e temporal da concentração do hidrogênio, através da equação 3 (24):

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}^2} \quad \text{Equação 3}$$

A susceptibilidade dos metais à permeação e fragilização ao hidrogênio dependem tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores do meio. Dentre os fatores metalúrgicos estão a presença de elementos de liga, a microestrutura, segregação e inclusões não metálicas. Já como fatores do meio podem ser citados a presença de H₂S e CO₂, temperatura, pH do meio e presença de íons agressivos com o Cl⁻ (22).

A permeabilidade de hidrogênio é geralmente definida como o transporte de átomos em estado estacionário através do material que está submetido a um gradiente de concentração. Segundo Velasco *et al.* (32) a permeabilidade é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida num tempo determinado.

A permeabilidade (ϕ), assim como a difusividade, é um processo termicamente ativado e, portanto, segue uma equação do tipo de Arrhenius, sendo assim tal grandeza pode ser expressa como na Equação 4:

$$\phi = \phi_0 \exp\left[-\frac{E_0}{RT}\right] \quad \text{Equação 4}$$

onde ϕ_0 é a permeabilidade intrínseco da rede cristalina, E_0 é a energia de ativação, R é a constante dos gases 8,31 J/mol.K e T é a temperatura em Kelvin.

Já a solubilidade (S) ou constante de Sieverts é definida como a quantidade de hidrogênio na rede cristalina do metal, ou conforme definido por Velasco *et al.* (32) é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, a maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal; e, no volume do material e expressa por uma equação também do tipo Arrhenius conforme a equação 5:

$$S = S_0 \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right] \quad \text{Equação 5}$$

S_0 é o coeficiente de equilíbrio em mol H/m³, ΔH é a energia de formação de hidrogênio no metal em KJ/mol, R é a constante dos gases 8,31 J/mol.K e T é a temperatura em Kelvin.

Portando a permeabilidade pode ser definida em função de D e S . Relacionando as equações 2, 4 e 5 temos a equação 6, onde a permeabilidade é proporcional ao produto da difusividade pela solubilidade:

$$\phi = S \times D \quad \text{Equação 6}$$

1.6 Modelo matemático para cálculo do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) time-lag

O coeficiente de difusão é a propriedade que qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais (33). A difusividade é dita aparente, pois engloba o efeito das armadilhas no material.

O estudo de eletroquímica/corrosão a câmara de permeação é comumente utilizada através de uma célula de dois compartimentos primeiramente proposta por Devanathan, mostrada na figura 1.15.

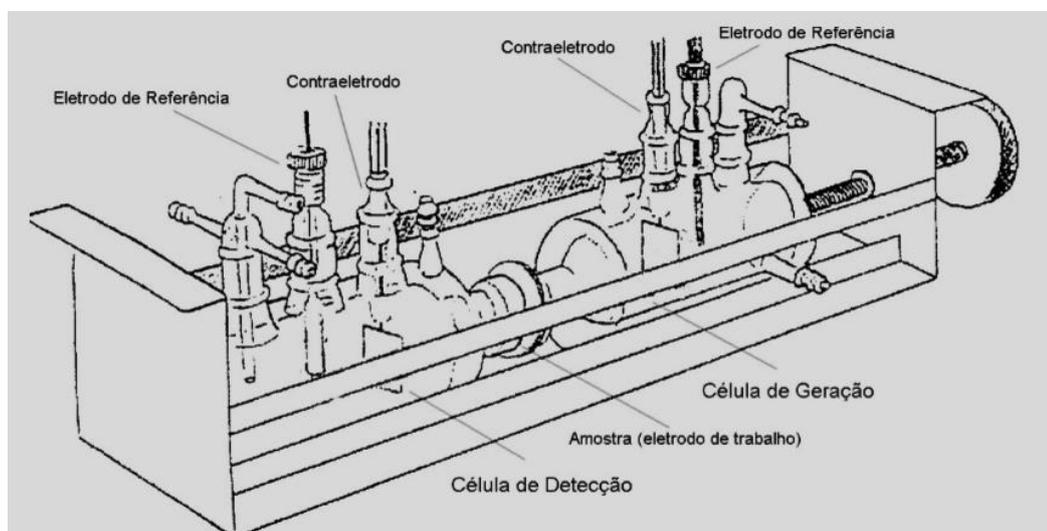


Figura 1. 15 - Célula de Devanathan (32).

Nesta célula o hidrogênio é gerado em um lado da mesma ou pela aplicação de uma corrente catódica ou, se for o caso, por uma solução contendo H_2S . Uma parte desse hidrogênio é adsorvido na superfície da membrana e entrando na mesma por difusão é oxidado na superfície posterior no segundo compartimento da célula dando origem a uma corrente $I(t)$ que será proporcional ao processo de permeação no interior do metal. É comum para aumentar a eficiência da detecção do hidrogênio na saída da membrana, após a permeação, revestir a superfície com paládio ou níquel. No presente estudo foi utilizado revestimento de níquel por ser de maior durabilidade, facilidade de aplicação e mais barato quando comparado ao filme de platina. A viabilidade de se utilizar este tipo de revestimento já foi discutida na literatura por Azevedo *et al.* (34).

O método do tempo de retardamento (comumente chamado de *time-lag*) faz uso de um sistema constituído por duas câmaras separadas entre si pela membrana de estudo (35). Consiste basicamente na aplicação de uma perturbação em degrau na concentração ou pressão numa dessas câmaras, a câmara de permeação, e registo da variação de concentração/pressão ao longo do tempo na outra câmara, a câmara de detecção. O método *Time-lag* é normalmente utilizado para determinar a permeabilidade de membranas a gases ou solutos (36), levando em consideração os sítios de aprisionamento ou “armadilhas” presentes no reticulado.

A razão pela qual este método se denomina de *Time-lag* está diretamente relacionada com o atraso existente entre a perturbação na pressão/concentração no lado da câmara de permeação e o registo dessa perturbação na análise de variação de pressão/concentração na câmara de detecção (35).

Um resultado importante para os testes de permeação é a curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)$ versus t (s), com o aspecto sigmoidal, que permite estimar valores para o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}). A determinação da D_{ap} é função do tempo necessário para a passagem do hidrogênio pela espessura da amostra (37). A figura 1.16 representa uma curva típica de um ensaio de permeação e a utilização do método *Time-lag*, onde J_{∞} é densidade de corrente eletroquímica no estado estacionário.

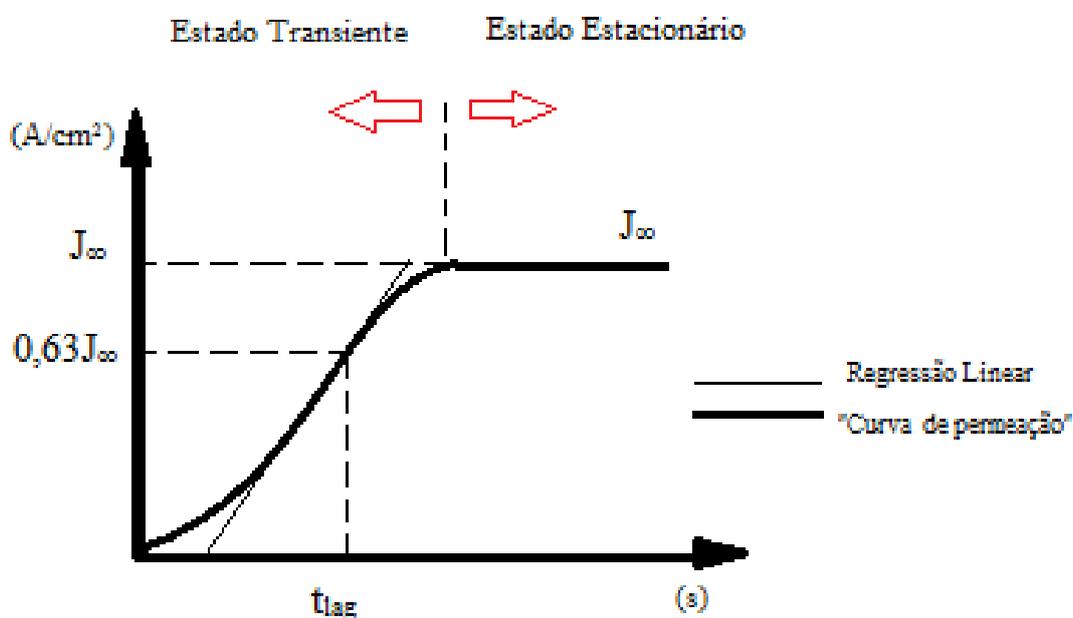


Figura 1. 16 - Gráfico esquemático de permeação e utilização do método "time-lag".

Há outros modelos matemáticos para o cálculo da D_{ap} dependendo do modo com que é feita a polarização, ou algumas vezes, como é feita a perturbação na superfície da membrana. Um desses modos é o chamado galvanostático, que consiste em aplicar uma corrente constante no compartimento de geração de hidrogênio; e, no outro uma polarização anódica, onde se registrará a corrente de oxidação. Um segundo modo é o duplo-potenciostático onde aplica-se um potencial catódico no compartimento de geração de hidrogênio, e do outro, aplica-se um potencial anódico, onde também se

registra a corrente de oxidação do hidrogênio no lado de detecção (33). A tabela 1.3 apresentam os modelos, para cálculo de D_{ap} , de forma resumida.

Tabela 1. 3- Métodos para calcular difusividade aparente (33).

Nome	Método	Formula	Modo
"time-lag"	Procura-se no transiente de permeação o tempo, t_{lag} , para o qual o fluxo de hidrogênio atinge o 63% do fluxo estacionário. $I(t)=0,63I_{\infty}$	$D_{ap} = L^2/t_{lag}$ $D_{ap} = L^2/6t_{lag}$	Galvanostático Duplo-potenciostático
Tempo médio	Procura-se no transiente de permeação o tempo, $t_{1/2}$, para o qual o fluxo de hidrogênio atinge o 50% do fluxo estacionário.	$D_{ap} = 0,14 \frac{L^2}{t_{1/2}}$ $D_{ap} = 0,21 \frac{L^2}{t_{1/2}}$	Galvanostático Duplo-potenciostático
Tempo de inflexão	Procura-se no transiente de permeação o ponto de inflexão e lê-se t_i	$D_{ap} = 0,17 \frac{L^2}{t_i}$ $D_{ap} = 0,14 \frac{L^2}{t_i}$	Galvanostático Duplo-potenciostático

Conforme explicitado por Velasco *et al.* (32) cada material tem uma forma diferente de interagir com o hidrogênio. Por isto, essas diferenças são qualificáveis por meio da difusividade, permeabilidade e solubilidade. Portanto, após o cálculo da difusividade através dos métodos matemático apresentados, calcula-se a permeabilidade e solubilidade.

A corrente gerada com a oxidação no hidrogênio na superfície do corpo de prova ensaiado é proporcional ao fluxo de massa de hidrogênio que atravessa o material no regime estacionário (J_{∞}), dado por.

$$J_{\infty} = \frac{I}{FA} \quad \text{Equação 7}$$

Onde A é a área dada em cm^2 , F constante de Faraday (96500 C/mol), I é a corrente em amperes e J_{∞} em mol/s.cm^2 .

Já permeabilidade é proporcional ao fluxo de massa de hidrogênio que atravessa uma espessura conhecida, dada por:

$$\varphi = J_{\infty} L$$

Equação 8

Onde L é a espessura da membrana em cm e a permeabilidade (φ) em mol/s.cm.

De posse da difusividade e da permeabilidade, utilizando a equação 6, obtemos a solubilidade.

A tabela 1.4 mostra alguns resultados de difusividade aparente calculado com os métodos apresentados acima, para os aços API.

Tabela 1. 4 - Sumário de parâmetros de permeação de hidrogênio para aços API 5L na literatura – Adaptado (44) (45).

Aço	Solução	Revestimento	Microestrutura	Método	D ($10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	C _{app} (mol H m ⁻³)
X70	0.5 M H ₂ SO ₄ +	Ni	F + AF	Time lag	0.263	28.8
X100	250 mg/l NaAsO ₂	Ni	F + B	Time lag	0.01	134
X65	NACE	Pd	DP/AF/B, % M/A, %	Breakthrough	4.05 – 9.4	13–28
			F + AF 8.12 5.73			
			F + B 9.38 4.45			
			F + DP 3.75 1.28			
			F + DP 3.93 0.88			
X70	NACE	Pd	F + DP + AF, F + AF + BF	Breakthrough	0.5–4.3	–
X52	NACE	Pd	F + P, AF + P	Breakthrough	0.15–0.24	2.6 × 10 ⁵ –27.41
X65 ^a	0.1 N NAOH	–	Q&T	Time lag	0.9–0.96	–
X65 ^b	NACE	–	F + P	Breakthrough	2.4	5.7
			B + M/A	Breakthrough	1.1	20.1
			F + P	Time lag	2.5	5.5
			B + M/A	Time lag	1.2	15.6
API	NACE	Pd	F + P, F + B, F + AF	Breakthrough	3.5-9.5	–
X80	0.5 M H ₂ SO ₄	Pd	F + BF + M/A	Time lag	0.2	26
X70	0.1 N NAOH	Pd	F + P + M	Time lag	0.73–0.79	–

F - Ferrita, AF - Ferrita Acicular, B - Bainita, DP - Perlita Degenerada, M/A - Martensita/Austenita, P - Perlita, BF - Ferrita bainítica, GB - Bainita Granular, Q&T - Temperado e revenido
a Para amostras com 1mm de espessura
b Para tensionamento zerado

1.7 Fragilização por hidrogênio (FH)

A fragilização por hidrogênio é um tipo de deterioração que pode ser ligada a processos de corrosão (ex. corrosão por H₂S) e de controle de corrosão (ex: proteção catódica). Trata-se da entrada de hidrogênio em um componente e a redução considerável da ductilidade e capacidade de suporte de carga, devido ao acúmulo deste no reticulado, levando ao surgimento de trincas e, em alguns casos, falhas catastróficas em tensões abaixo do limite de escoamento. A fragilização por hidrogênio ocorre de variadas formas, um exemplo de fragilização por hidrogênio é o trincamento de peças soldadas ou aços endurecidos quando expostas a ambientes que podem introduzir hidrogênio no componente. A fragilização não afeta todos os materiais metálicos de

forma igual. Os mais vulneráveis são aços de alta resistência, ligas de titânio e ligas de alumínio (38).

Em alguns materiais o mecanismo de fragilização já se encontra razoavelmente elucidado, como em aços austeníticos e metais com forte tendência à formação de hidretos. Várias teorias são propostas para explicar a FH, não havendo uma única aceita como geral para todos os casos. Vários mecanismos poderiam atuar sinergicamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e de aplicação do material (39).

O acúmulo do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e promover a nucleação de trincas, as quais, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados.

Teorias de fragilização por hidrogênio em função da microestrutura susceptível:

- **Transformação martensítica da austenita induzida:**

Sob condições de hidrogenação, aços austeníticos do tipo AISI 304 e 306, sem tensão mecânica externa aplicada, podem apresentar o surgimento de microtrincas superficiais. A introdução de hidrogênio na austenita produz expansão da rede cristalina e tensões internas suficientes para que parte da austenita se transforme em martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta, fenômeno conhecido como transformação martensítica induzida por deformação. Durante a desgaseificação posterior do material acontece ainda a formação de martensita α , de estrutura cúbica de corpo centrado, a partir da martensita ϵ . Esse surgimento de tensões internas, formação de martensita e consequente nucleação de microtrincas se restringem a zonas superficiais, pois a difusividade de hidrogênio na austenita é baixa (39).

- **Formação de hidretos:**

Alguns metais de transição, terras raras, metais alcalinos e suas ligas estão sujeitos à fragilização e fratura devido à formação de hidretos. Entre esses metais os mais importantes comercialmente são titânio, tântalo, zircônio, urânio, tório e suas ligas. A presença de hidretos nesses metais pode causar aumento significativo na resistência e grande perda de ductilidade e tenacidade. Como em outros tipos de ligas, hidrogênio em excesso é rapidamente absorvido durante a fusão e soldagem, ocorrendo assim a formação de hidretos durante o

resfriamento subsequente. O uso de fusão à vácuo e a modificação de composição química das ligas podem reduzir a susceptibilidade à formação de hidretos. O hidrogênio também pode ser removido no recozimento à vácuo. No caso da solda deve ser utilizada a proteção com gás inerte para diminuir a absorção de hidrogênio.

As partículas de hidretos frequentemente têm a forma de plaquetas e mostram orientação preferencial e incoerente no reticulado, dependendo do metal e da composição química da liga. A grande mudança no volume associada à formação dos hidretos leva a uma forte interação entre o processo de formação dos hidretos e as tensões aplicadas. Essas tensões podem causar alinhamento preferencial dos hidretos ou realinhamento. Na maioria dos casos o hidreto tem ductilidade muito menor que a fase matriz (10).

No trabalho de Westlake *et al* (40) é proposto que, em aços, a fratura também poderia ocorrer por formação e rompimento de hidretos na região em frente à ponta da trinca. Porém, sendo o hidreto de ferro extremamente instável, este modelo não tem sido considerado como viável para aço.

- **Teoria da pressão interna:**

Sob nome inicial de “teoria da pressão molecular”, foi primeiramente proposta por Zapffe *et al* (41) para explicar a diminuição de plasticidade de aços contendo concentração de hidrogênio muito maior do que a solubilidade de equilíbrio do hidrogênio neste material à temperatura ambiente. Estas concentrações de supersaturação seriam atingidas em processos envolvendo o resfriamento de aço, pois a solubilidade do hidrogênio diminui com abaixamento de temperatura, ou então na redução catódica do hidrogênio, onde altas concentrações superficiais podem ser atingidas (39).

O hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina daria origem, sob forma molecular, em defeitos internos, tais como micro porosidades, desenvolvendo pressões internas suficientes para formação de micro trincas.

Essa teoria não pode explicar a existência de fragilização em pressões reduzidas de hidrogênio, sendo, porém, um mecanismo válido apenas para nucleação de trincas em altas concentrações de hidrogênio (39).

- **Teoria de decoesão:**

A ideia básica é que o hidrogênio atômico absorvido pelo material diminui a força de coesão entre os átomos da rede cristalina (39). Propõe-se que os

elétrons dos átomos de hidrogênio seriam cedidos aos átomos da rede, passando a ocupar a camada 3d incompleta do ferro. Com o aumento eletrônico na concentração nestas bandas, ter-se-ia um acréscimo nas forças de repulsão entre os átomos de ferro, tornando-os mais distantes uns dos outros, tendo como consequência uma diminuição nas forças interatômicas de coesão (42). Devemos imaginar o hidrogênio dissolvido intersticialmente como um próton que cedeu seu elétron para a nuvem eletrônica do metal. O aumento da densidade de elétrons dos metais de transição aumenta a força repulsiva diminuindo a força de ligação metálica entre os átomos. A teoria de decoesão é um modelo válido para explicar a fragilização por hidrogênio a baixas concentrações de hidrogênio (39).

1.8 Origem do H₂S na indústria do Petróleo

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, quando em baixas concentrações, e extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É bastante inflamável e sua temperatura de autoignição é de 260°C, enquanto o limite de baixa explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume). Devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo ocasionar óbito de um ser humano, de acordo com a concentração, em questão de minutos (43).

O sulfeto de hidrogênio em solução aquosa é chamado de ácido sulfídrico, considerado um ácido fraco, pois se ioniza pouco. Este pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais.

Na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. A geração natural do H₂S, portanto, está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações. Os mecanismos de geração de H₂S necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄); um mediador, como as bactérias, ou as elevadas temperaturas são agentes

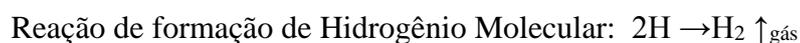
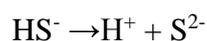
catalisadores, cuja presença implicará no aumento da velocidade da reação de oxirredução (43).

1.8.1 Corrosão por H₂S

A corrosão pelo H₂S é tratada com muita atenção pelos especialistas da área. Isso porque a grande maioria dos materiais metálicos utilizados comercialmente, incluindo muitas das ligas resistentes à corrosão (do inglês, corrosion resistant alloys - CRA) é susceptível à corrosão na presença deste gás em meio aquoso. A interação do gás sulfídrico com metais pode ser catastrófica, pois além do efeito anódico tem o efeito catódico que gera dano ao material pelo hidrogênio (44).

Quando um aço está em contato com o H₂S em meio aquoso pode ser formada na superfície uma camada de um filme de sulfeto de ferro (FeS). No entanto, esse filme raramente é uniforme e aderente. Com isso, este sulfeto pode ser facilmente arrancado da superfície do metal, podendo deixar uma pequena região exposta ao ambiente corrosivo (44).

As reações de corrosão do aço exposto ao H₂S, em presença de umidade, que geram as espécies nocivas, são (45).



Os íons H⁺ presentes na solução sofrem reações de redução, combinando-se com os elétrons liberados pelo metal, formando hidrogênio atômico na superfície. Na ausência de H₂S, 98% dos átomos de hidrogênio, formados pela corrosão do aço em meios ácidos, combinam-se formando gás hidrogênio na superfície do metal, o restante difunde para o interior do aço. Mas, na presença de H₂S, este retarda a cinética da reação de formação de hidrogênio molecular, fazendo com que o teor de hidrogênio que difunde para o interior do material aumente em até 10 vezes, esse fenômeno é conhecido como “veneno anódico” (45) (16).

1.9 Influência da formação do filme de sulfeto de ferro

O mecanismo de corrosão do aço carbono pelo H_2S e formação de um filme de sulfeto de ferro formado como produto de corrosão é um processo complexo e ainda precisa ser melhor compreendido. O filme formado por esse produto pode ser ou não protetor, influenciando diretamente a taxa de corrosão. A magnitude do ataque corrosivo é aparentemente muito dependente da natureza do filme de sulfeto de ferro formado. O filme protetor é geralmente denso, e com boa aderência na superfície do aço, o filme não protetor é poroso, quebradiço e não aderente na superfície do aço, podendo dar origem a corrosão localizada e falhas (46).

Nos últimos anos muitos estudos foram realizados para melhorar o entendimento sobre os mecanismos envolvidos no processo de corrosão pelo H_2S e o papel do filme formado pelo sulfeto de ferro na superfície do aço. Os primeiros trabalhos não propõem um mecanismo propriamente dito. São estudos que exploram condições específicas (variando pH do meio, temperatura e etc.) e analisam em que situação o filme de sulfeto de ferro protege ou não o aço.

Por exemplo, no trabalho realizado por Cheng *et al* (47) o H_2S tanto acelera quanto inibe a corrosão do aço em diferentes condições experimentais. Na maioria dos casos é efetivo em acelerar a corrosão, principalmente em meios mais ácidos, mas em condições especiais, pode inibir fortemente a corrosão. De acordo com o levantamento de outros estudos realizados por Cheng *et al* (47), as condições ditas como especiais para que o filme formado seja efetivo na redução do processo de corrosão do ferro pelo H_2S são:

- pH entre 3 – 5;
- Tempo de exposição > 2 horas;
- Concentração de H_2S abaixo de $0,04 \text{ mol/dm}^3$.

O efeito de inibição é atribuído à formação do filme de sulfeto (filme protetor na superfície do metal). Entretanto a estrutura e composição do filme protetor é apenas relacionadas com a concentração de H_2S , pH da solução e tempo de exposição (47), sem discussão de mais detalhes sobre mecanismo de formação do filme de sulfeto.

1.10 Fatores que influenciam a taxa de corrosão por H₂S

1.10.1 pH:

O pH tem também grande influência na forma estável do ácido sulfídrico na solução. A forma mais estável em meio aquoso, do ácido sulfídrico, está relacionada com suas constantes de dissociação. Na temperatura ambiente, em pH abaixo de 7, o ácido sulfídrico estaria predominantemente na forma de H₂S, em pH 7 à pH 12 estaria na forma de HS⁻, enquanto que em meio básico (pH entre 12 e 14) estaria, predominantemente, na forma de S²⁻, conforme apresentado na figura 1.17, abaixo.

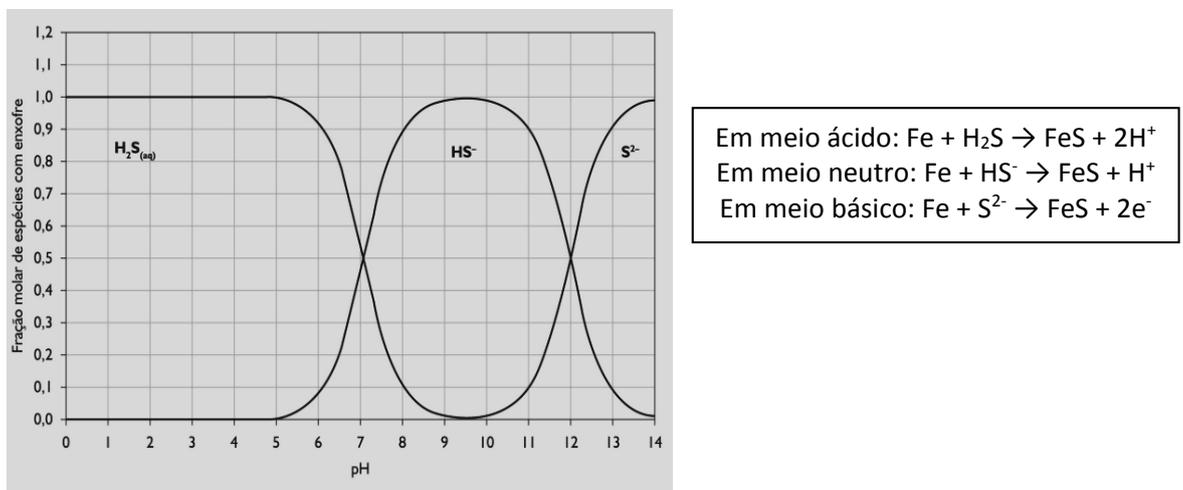


Figura 1. 17 - Estabilidade das substâncias que contêm enxofre em solução aquoso (22).

O pH da solução é extremamente importante, quanto mais baixo o pH da solução, maior a oferta de hidrogênio e mais facilmente podem os átomos de hidrogênio migrar para o interior do material, favorecendo a ocorrência do fenômeno de fragilização por hidrogênio. A diminuição do pH desfavorece a formação da camada de sulfeto de ferro, que poderia atuar como barreira contra a corrosão. A figura 1.18 apresenta duas superfícies de tubo API 5L X65 em solução com pH 3,3 e solução com pH 5, após ensaio de polarização (16).

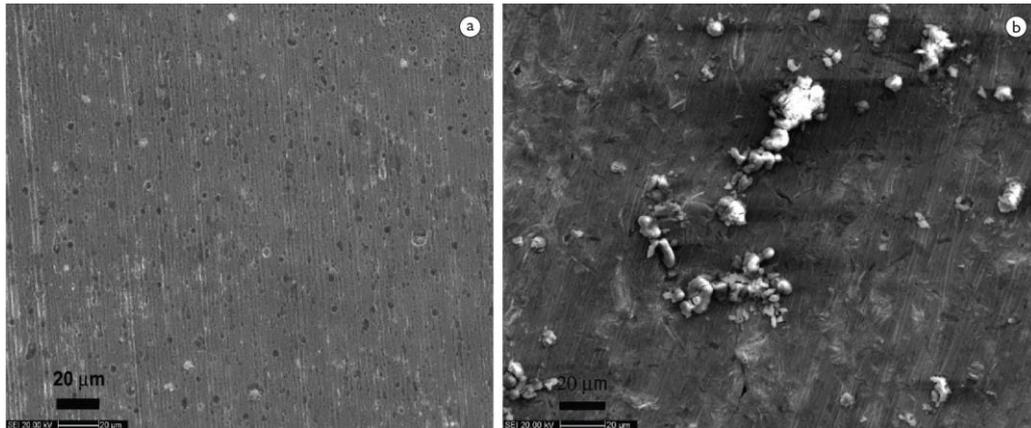


Figura 1. 18 - Superfícies de tubo API 5L X65 após ensaio de resistência de polarização. (a) Solução com pH igual a 3,3. (b) Solução com pH igual a 5 (20).

O estudo realizado por Bieffer *et al* (48) demonstrou este fato, ensaiando aços da classe API 5L X42 e X52, em solução de água do mar sintética, água pura e solução de ácido acético, todas as soluções saturadas com H₂S (com pH aproximado das soluções, respectivamente, de 5, 4 e 3), foram obtidas trincas em degraus (comumente chamadas de *stepwise*) mais facilmente em função da redução do pH (48) (49).

1.10.2 Efeito da Temperatura

. O aumento da temperatura tem pelo menos três efeitos de acordo com Zheng *et al* (50):

- a) O aumento da temperatura acelera todo o processo envolvendo a corrosão pelo H₂S, incluindo as reações eletroquímicas, as reações químicas assim como a precipitação do sulfeto de ferro e o transporte das espécies;
- b) A solubilidade do gás na água é diminuída;
- c) A solubilidade do produto de corrosão também pode mudar.

Dependendo desses efeitos apresentados, a temperatura pode aumentar ou diminuir a taxa de corrosão. No caso da corrosão em que o filme protetor de sulfeto de ferro não é formado, que pH é muito baixo, a taxa de corrosão aumenta com o aumento de temperatura.

1.10.3 Concentração e Tempo de Exposição

A concentração de H₂S tem grande influência sobre a capacidade de proteção do filme de sulfeto formado. À medida que a concentração de H₂S aumenta, o filme formado tende a ser mais frágil e desprender-se da superfície do aço, contribuindo menos para o efeito de inibição da corrosão (51).

No trabalho realizado por Sun e seus colaboradores (52) pode ser visto este comportamento, descrito anteriormente, através dos resultados plotados no gráfico apresentado na figura 1.19. Já com o aumento do tempo de exposição o filme formado se torna mais efetivo na diminuição da taxa de corrosão, este tendendo ao aumento da sua espessura e conseqüentemente tornando-se mais protetor.

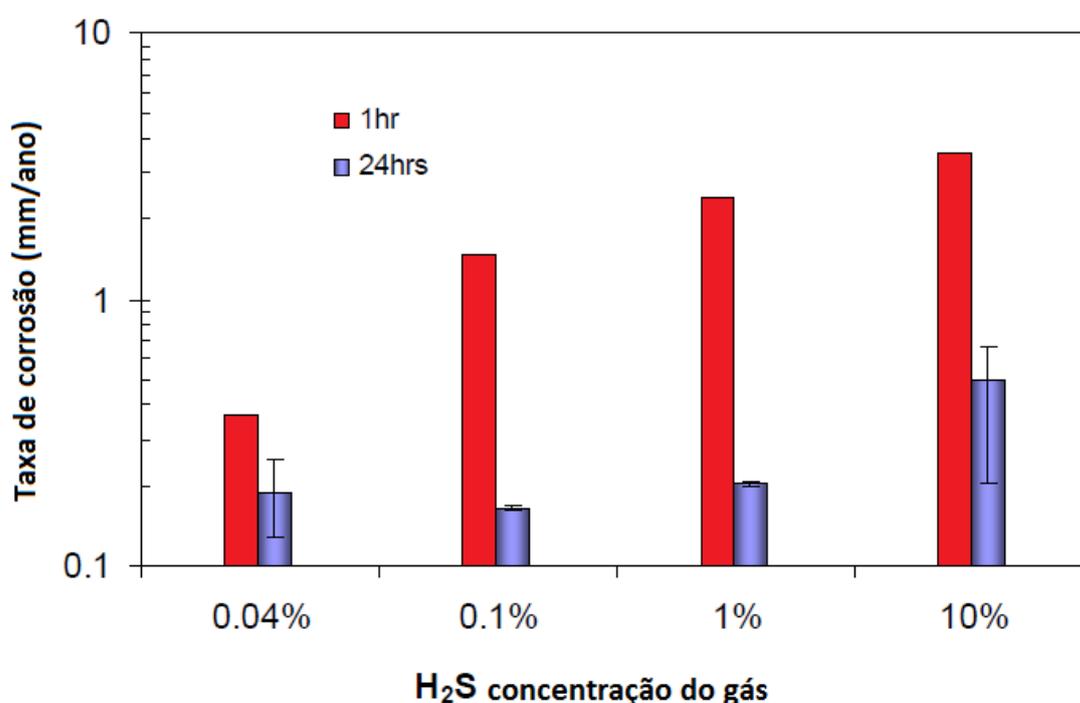


Figura 1. 19 - Taxa de corrosão vs. concentração de H₂S, após 1 hora e 24 horas de exposição. Pressão 1bar e temperatura 80°C (61).

1.11 Célula multitestes

Baseado na célula de Devanathan (26) foi desenvolvido no LNDC/CENPES uma célula de permeação para se trabalhar em elevadas pressões e ao mesmo tempo poder ser realizados testes eletroquímicos como impedância e polarização. Esta célula teve como objetivo maior sua utilização em trabalho de campo (34) (53) (54). Esta célula

recebeu o nome de Célula Multiteste e como será utilizada neste trabalho, será descrita abaixo com mais detalhe.

Nesta célula, apresentada nas figuras 1.24 - 1.26, o fluido corrosivo passa no interior de tubos de pequeno diâmetro, que são isolados eletricamente entre si. Com isso, se tem a detecção do hidrogênio com pouco tempo de defasagem, uma vez que a permeação de hidrogênio em um material exposto a um determinado meio é inversamente proporcional à sua espessura.

Na célula de permeação de hidrogênio, um eletrodo em formato tubular confeccionado do material de teste e revestido por níquel eletroquímico na superfície externa representa o eletrodo de trabalho (ET). Este eletrodo é disposto de maneira concêntrica a um outro de diâmetro maior, o qual representa o eletrodo auxiliar (EA) confeccionado em aço inox AISI 316 L, que é a carcaça da célula. Dois cilindros de liga Hastelloy C276, ligados entre si, são atravessados, devidamente isolados por conexão plástica, até o meio reacional para atuar como eletrodo de referência (ER) (pseudo-referência). Um esquemático da célula multiteste pode ser visto na figura 1.20 e 1.21 (54) (53).

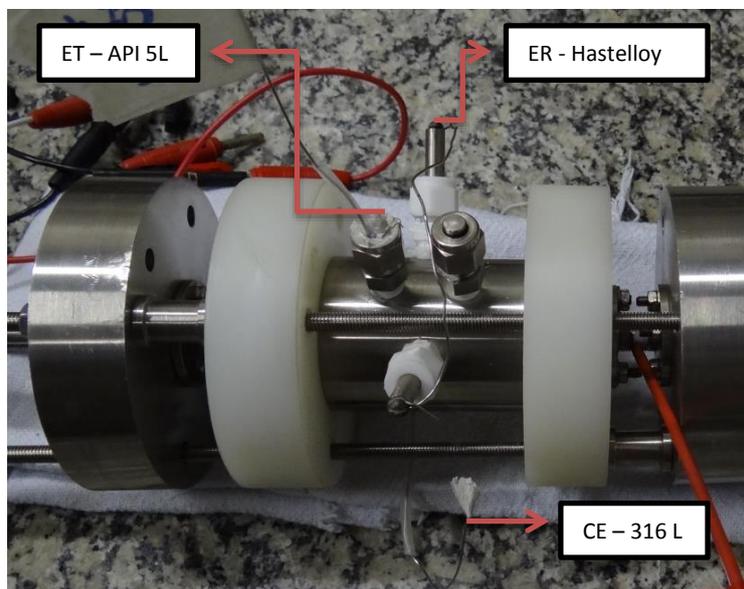


Figura 1. 20 - Nesta imagem é apresentada a unidade de permeação da célula multiteste.

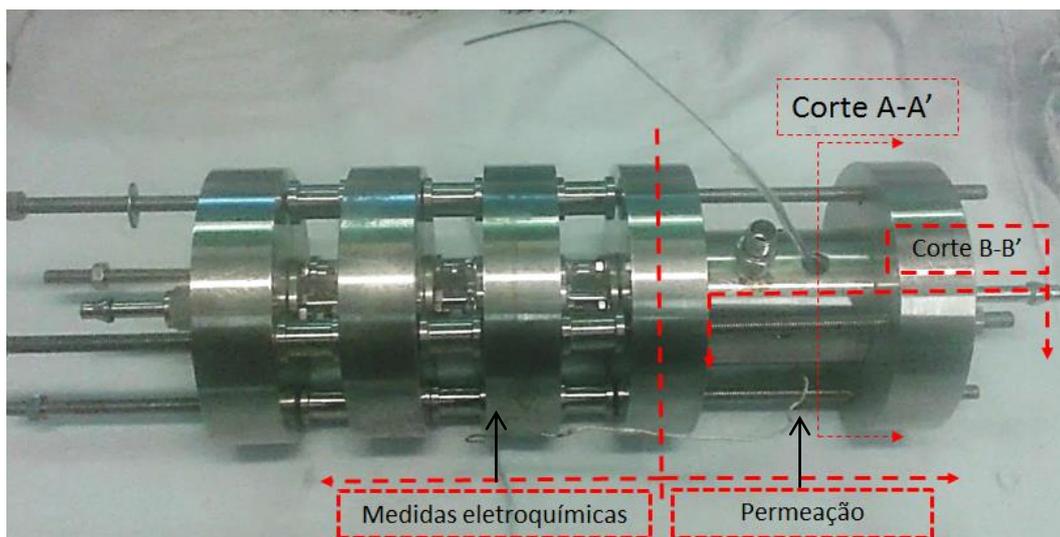


Figura 1. 21 - Célula multiteste.

Para facilitar o entendimento, a figura 1.22 é representado o corte transversal A-A' indicado na figura 1.21.

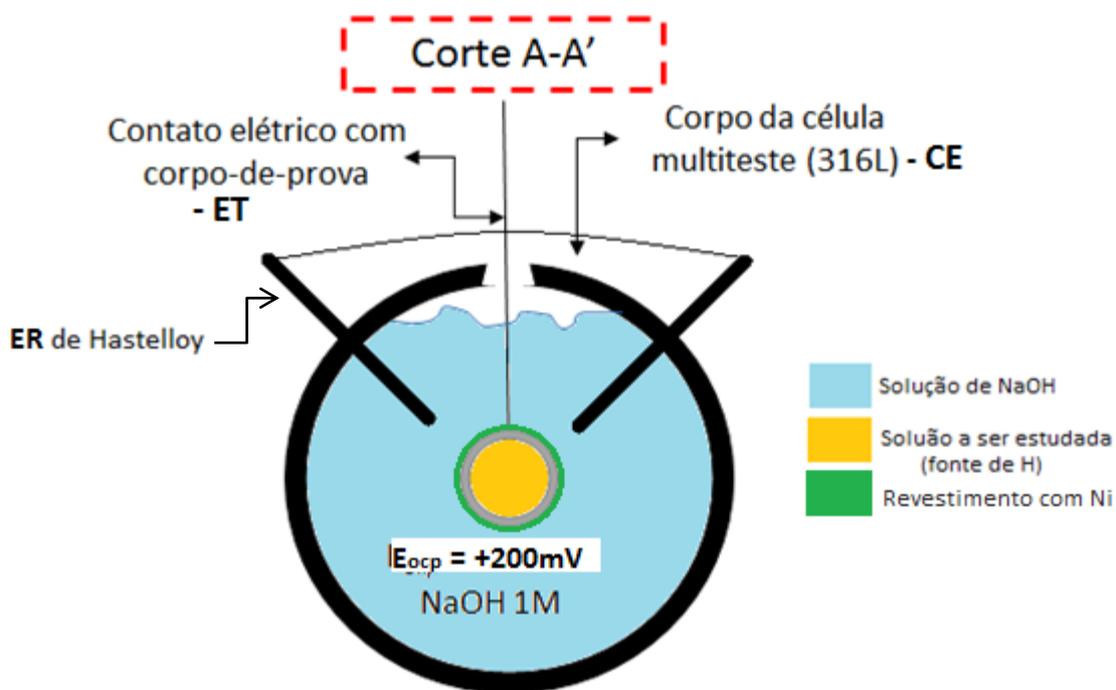


Figura 1. 22 - Corte A-A' na unidade de permeação.

Esta célula permite que se efetuem diversas medidas eletroquímicas. Além da permeação de hidrogênio: impedância eletroquímica (EIS), ruído eletroquímico (EN) e polarização linear (LPR), dentre outras. Isto é possível devido a coexistência de 03 tubos isolados eletricamente entre si e alinhados com o tubo da permeação, dentro dos quais circula o fluxo da solução a ser estudada, conforme detalhado na figura 1.22.

Nesta célula eletroquímica, átomos de hidrogênio gerados, devido à corrosão interna do tubo pela presença de H₂S (caso estudado na presente dissertação) ou pela proteção catódica, após permearem pela parede do mesmo, são oxidados na superfície niquelada e assim produzem uma corrente elétrica, a qual é relacionada ao fluxo de hidrogênio permeado. Na figura 1.23, corte B-B' está representado de forma esquemática o funcionamento da célula. O hidrogênio gerado internamente permeia pela parede do tubo e a leitura da quantidade de hidrogênio que permeia é feita de forma contínua.

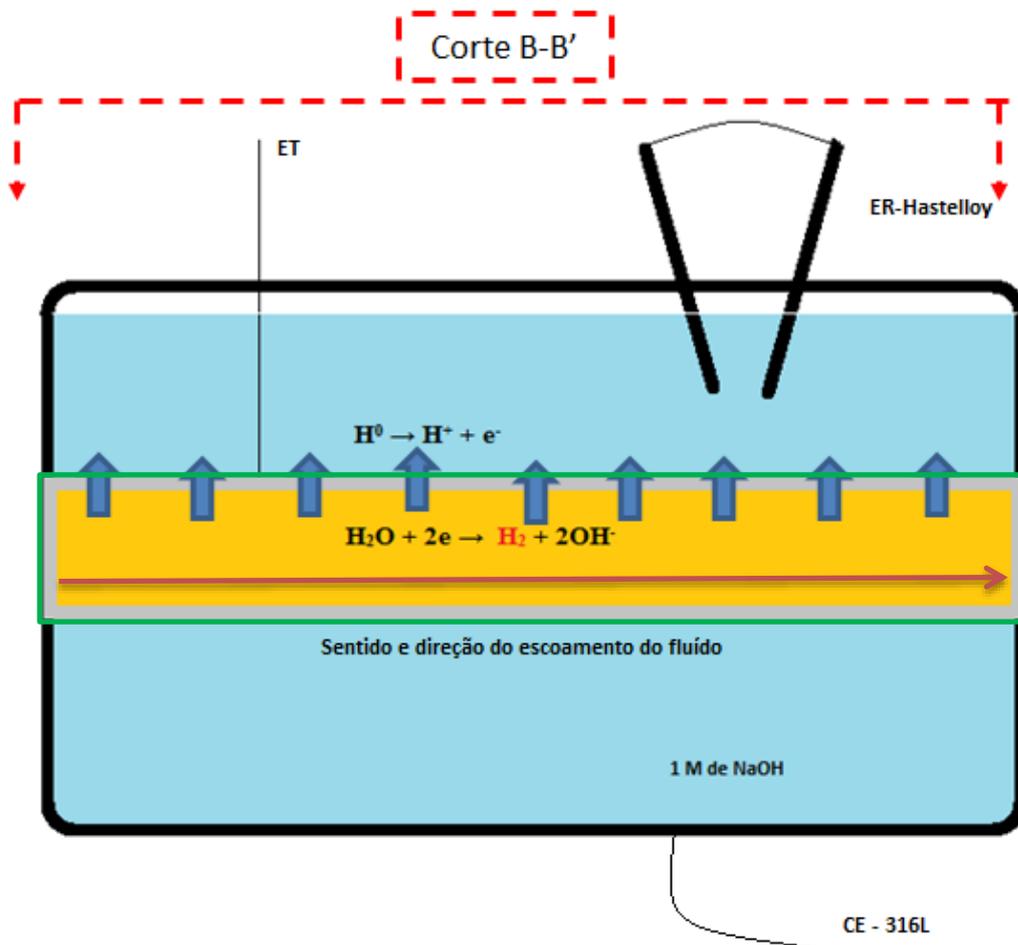


Figura 1. 23 - Corte B-B' na unidade de permeação da célula multiteste.

1.12 Trincação sob tensão em presença de sulfeto “Sulfide Stress Cracking” (SSC)

Na indústria petrolífera, o fator mais preocupante no que diz respeito à fragilização por hidrogênio é a presença de H₂S. Este aspecto se deve a duas características determinantes do H₂S: sua natureza ácida e sua capacidade hidrogenante,

sendo assim, atuando tanto no sentido anódico (dissolução do metal) quanto no sentido catódico (evolução do gás). Esta última possui extrema importância, pois uma vez formado o hidrogênio, sua permeação através da estrutura de determinados materiais metálicos poderá originar danos internos irreversíveis (55).

Este mecanismo é caracterizado, em geral, pela fratura frágil por trincamento resultante da ação conjunta de tensões trativas e corrosão em presença de água contendo H_2S , a figura 1.24 representa esquematicamente as etapas do fenômeno. É uma forma de trincamento assistido pelo hidrogênio, resultante da absorção de hidrogênio atômico produzido pelo processo de corrosão por H_2S na superfície do metal. Em juntas soldadas, o trincamento sob tensão por sulfeto pode ter início na superfície do aço em zonas localizadas de alta dureza, no metal de solda e na zona termicamente afetada (56).

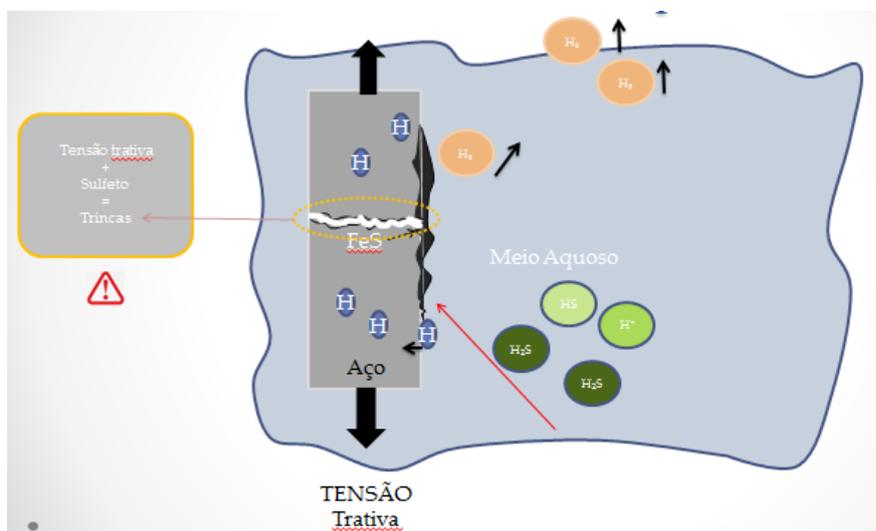


Figura 1.24 – Representação esquemática do mecanismo de trincamento sob tensão na presença de sulfeto.

O trincamento sob tensão por sulfeto em ambientes contendo H_2S é sensível a variação do pH da solução. Hudgins *et al* (57) mostraram que o tempo de falha de corpos de prova entalhados ou não, decresce com a redução do pH. O decréscimo do tempo de falha com a redução do pH pode ser explicado com base na redução do tempo de nucleação da trinca, no aumento da velocidade de crescimento das trincas ou com ambos os efeitos combinados.

Outros fatores críticos segundo Pelliccione et al (58) que afetam e diferenciam as várias formas de danos por H₂S em meio aquoso são:

- Propriedades do material (dureza, microestrutura, resistência mecânica);
- Nível de tensão de tração (aplicada ou residual);
- Condições do meio (pH, teor de H₂S, contaminantes, temperatura).

1.13 Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD)

O ensaio de baixa taxa de deformação (BTD) é amplamente utilizado como procedimento experimental de forma a avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio de diferentes ligas metálicas nos mais diversos ambientes corrosivos. No entanto, mesmo com a aplicação desta metodologia, a determinação de “valores limites” para serem utilizados como parâmetros de projeto não é uma tarefa fácil no atual estágio de conhecimento na área de corrosão. Isto ocorre porque o processo de nucleação e propagação da trinca é facilmente alterado pela temperatura, meio corrosivo e taxa de carregamento. A estas características se deve a complexidade dos mecanismos de corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio (ação combinada de processos mecânicos e eletroquímicos) (55) (59).

Este ensaio (BTD) foi desenvolvido por Parkins *et al* (60) e é utilizado para determinar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de metais, através de um teste de tração realizado a uma taxa de deformação constante até a ruptura. A avaliação da susceptibilidade do material à corrosão sob tensão é feita pela comparação da ductilidade do material ensaiado ao ar e no meio agressivo, a partir de dados como tempo de ruptura, redução de área e redução de alongamento segundo a norma ASTM G 129-00 (59).

A taxa de deformação tem uma função decisiva na realização dos ensaios BTD. Se esta for muito alta, a influência do meio será nula, sendo a ruptura do corpo de prova devido apenas a fatores mecânicos. A grande vantagem dos ensaios BTD é permitir que o efeito sinérgico do meio agressivo associado às tensões mecânicas se manifeste sobre o material ensaiado em uma taxa de deformação adequada (11).

A avaliação da susceptibilidade do material pode também ser realizada por critérios qualitativos, embasadas na presença ou não de trincas secundárias ou na morfologia da fratura. Este ensaio apresenta a vantagem de permitir a obtenção de resultados em curto espaço de tempo (11).

Neste trabalho serão apresentados os resultados em elevadas pressões, envolvendo a célula multitestes de permeação e a correlação destes resultados com o ensaio de BTM – modificado, onde o corpo de prova permite em seu interior a passagem do eletrólito saturado com H_2S , conforme a figura 1.25, abaixo. A configuração da célula do ensaio de BTM-modificado é a mesma da célula multitestes, com eletrodo de referência a liga Hastelloy C276 e contra eletrodo aço inoxidável 316L.

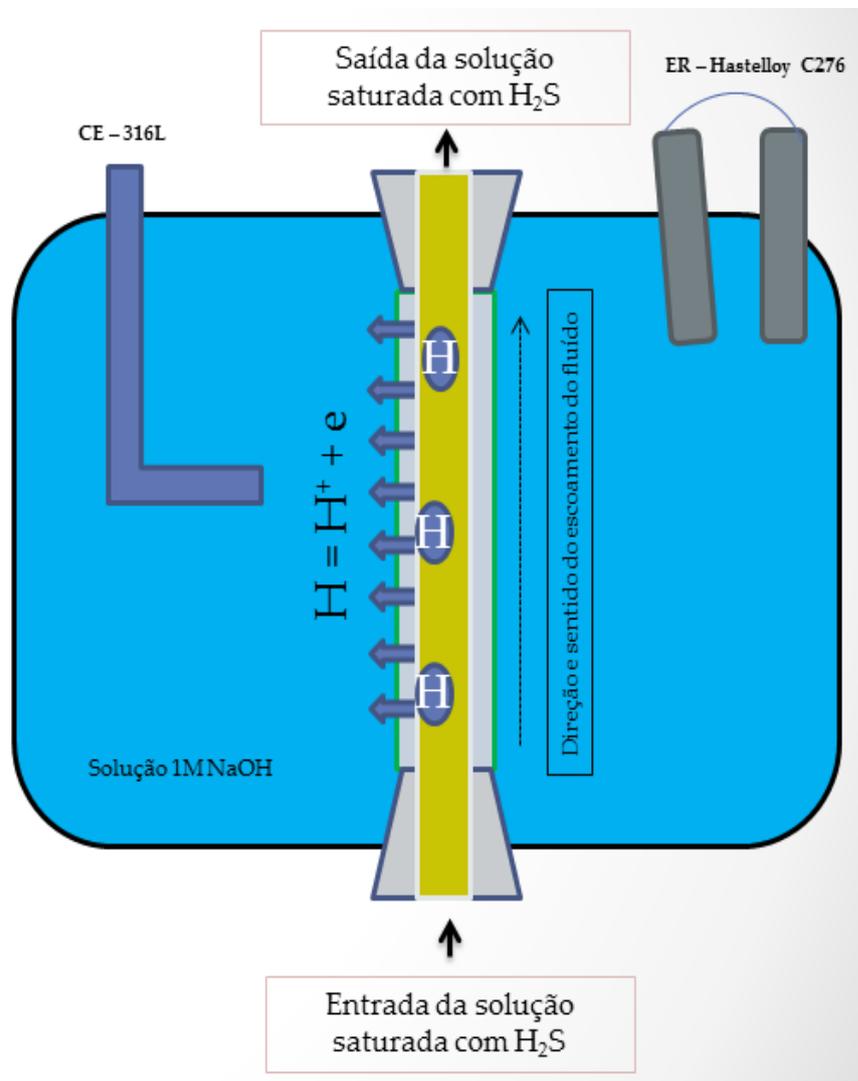


Figura 1.25 - Ensaio BTM – modificado. Corpo de prova com furo longitudinal por onde circula a solução saturada de H_2S simultaneamente ao carregamento.

Capítulo II – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material pesquisado (API 5L X70) e aspectos inerentes ao procedimento experimental acerca da permeação de hidrogênio em célula multitestes dos testes de susceptibilidade ao trincamento sob tensão em baixa taxa de deformação ao ar e em meio contendo H₂S, caracterização microestrutural e análise fractográfica das amostras após testes.

2. Materiais

O material estudado, devido à aplicação offshore em gasodutos e oleodutos, foi o aço de alta resistência baixa liga com classificação API 5L X70. A fabricação do aço estudado é de acordo com a Especificação API 5L (61).

A composição química do material foi determinada pelo método de espectrometria de emissão ótica no aparelho da marca Thermo Electron, modelo ARL 4460, realizado no IST SENAI Solda.

Foi realizado ensaio de dureza Vickers com equipamento da marca Buehler, modelo Macromet 5101R.

A caracterização microestrutural do material foi realizada através de metalografia e medição do tamanho de grão médio.

Para realização do ensaio metalográfico as amostras do aço API 5L X70 foram cortadas com dimensão de aproximadamente 10 mm x 10 mm, embutidas a frio, lixadas nas lixas de granulometrias de 110, 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500#, respectivamente. Em seguida foi realizado polimento eletrolítico e ataque por imersão em uma solução de Nital 2% por aproximadamente 30 segundos.

Foi utilizada microscopia ótica com diferentes aumentos para caracterização das amostras. Para isto, foi utilizado um microscópio óptico da marca ZEISS, modelo Imager.M1m.

Para determinar o tamanho médio dos grãos do aço API X70, utilizou-se a norma ASTM E112 (62). Através do método dos interceptos linear foi estimado o

tamanho médio do grão. Portanto, com base na norma o número de grãos por milímetro quadrado (N_a), é calculado por:

$$N_a = f \left(N_{interior} + \frac{N_{interceptado}}{2} \right) \quad \text{Equação 9}$$

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

De acordo com a norma ASTM E112 (62) o tamanho de grão ASTM pode ser calculado utilizando a expressão:

$$G = (3,321928 \times \log N_a) - 2,954 \quad \text{Equação 10}$$

2.1. Permeação de hidrogênio na célula multitestes

O corpo-de-prova do material estudado, aço API 5L X70, utilizado na permeação em célula multitestes tem o formato tubular, por onde passa a solução saturada com o ácido sulfídrico. A dimensão do corpo de prova está apresentada na figura 2.1 abaixo.

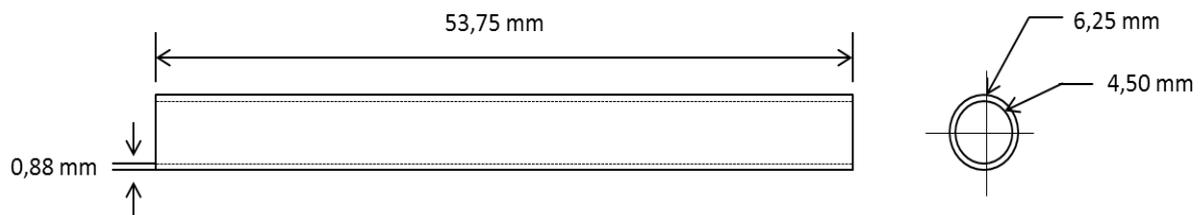


Figura 2. 1 - Dimensões corpo de prova

Vale ressaltar que tanto a forma quanto a dimensão do corpo de prova respeitam a norma ASTM G148 (63), onde está relatado que o corpo de prova pode ser plano ou tubular e que a relação de raio e espessura seja no mínimo 10:1. O corpo de prova foi o mesmo utilizado no trabalho realizado por Moreira (54).

2.1.1. Revestimento eletroquímico com Níquel

A eletrodeposição em metais é um processo muito utilizado para a proteção de outro economicamente viável e possibilita obter filmes extremamente finos e pouco porosos, além da facilidade de controlar a quantidade de material a ser depositado (64).

Para o teste de permeação, a eletrodeposição é utilizada visando possibilitar que as reações de adsorção que ocorrem na superfície do material ocorram de forma homogênea ao longo do tempo. Por exemplo, o objetivo de revestir com filme de paládio ou níquel, o lado onde o hidrogênio será detectado, é para catalisar a oxidação do hidrogênio permeado de forma homogênea, aumentando a eficiência da reação de oxidação do hidrogênio sobre a superfície. Em estudos realizados por Garcia (53) verificou-se que o níquel pode ser utilizado em lugar do Paládio, pois assim como o Paládio, este material também gera baixa corrente de fundo (ruído), assegura uma elevada eficiência de captura de hidrogênio, e possui um óxido estável com o tempo, além de ser um custo mais baixo (53).

Antes do revestimento com o níquel eletroquímico, as superfícies das amostras de aço API 5L X 70 foram tratadas com lixa (granulações de 100, 200, 400, 600). Em seguida, foi fixado por soldagem por ponto (*spot welding*) o contato elétrico, seguido de limpeza com água destilada em banho ultrassônico e acetona. Após a preparação da superfície, a amostra foi revestida com níquel eletroquímico na superfície externa de detecção (interface anódica da célula multiteste). Importante ressaltar que o revestimento deve ser realizado com agitador magnético, pois durante o revestimento é formado gás hidrogênio. O agitador impede que bolhas fiquem na superfície, o que pode prejudicar a qualidade do revestimento e a possível absorção de hidrogênio atômico. A figura 2.2a apresenta o corpo-de-prova antes e 2.2b depois do revestimento com níquel.



(a)



(b)

Figura 2. 2 - (a) Superfície do corpo de prova antes de revestir com níquel. (b) Superfície do corpo de prova depois de revestir com níquel.

Neste estudo, o corpo de prova foi recoberto com um filme fino de aproximadamente 25 μ m de espessura de Níquel. A eletrodeposição foi realizada tendo como base as leis de Faraday, como será apresentado na discussão abaixo.

2.1.2 Cálculo dos parâmetros para deposição eletroquímica

Para o cálculo da massa de níquel a ser depositada na superfície que resultará na espessura requerida, foi utilizada a equação:

$$m = e \times A \times d$$

**Equação
11**

Onde:

m = massa [g];

e = espessura [cm];

A = área da superfície depositada [cm²];

d = densidade do níquel [g/cm³].

A solução enriquecida de níquel, de cor esverdeada apresentada na figura 2.3, utilizada no revestimento com níquel foi NiSO₄.6H₂O 240 g/L; NiCl₂.6H₂O 30 g/L;

H₃BO₄ 20 g/L; ácido acético (6,8g/L); lauril (0,15g/L) e Cumarina (0,1g/L) a temperatura . A célula utilizada é mostrada na figura 2.3.



Figura 2. 3 - Célula de eletrodeposição de níquel

Com base na literatura, foi utilizado neste estudo uma densidade de corrente de 30 mA/cm². Deste modo, sabendo da área a ser depositada, pode-se chegar a corrente aplicada na célula eletroquímica (65), através da equação:

$$I = J \times A$$

Equação 12

Onde:

I = corrente elétrica [A];

J = densidade de corrente elétrica [A/cm²];

A = área [cm²].

Após o cálculo da massa de níquel depositado e da corrente aplicada, é necessário calcular o tempo para obter a espessura desejada do filme de níquel. Desta forma, através da equação 15, pode-se obter o tempo da deposição eletroquímica.

$$T = \frac{m \times F \times Z}{MM \times I}$$

Equação 13

Onde:

$I = [A];$

$m = [g];$

$F =$ constante de Faraday $[C/mol];$

$Z =$ número de cargas envolvida na reação;

$MM = [g/mol].$

Através dos cálculos chegou-se aos seguintes resultados, tempo de deposição de 41 minutos com uma corrente de 0,31 A. Na figura 2.4 pode ser observada a configuração da célula eletroquímica. O corpo-de-prova a ser revestido está conectado ao eletrodo de trabalho e contra eletrodo, já a tela de platina é utilizada como eletrodo de referência.

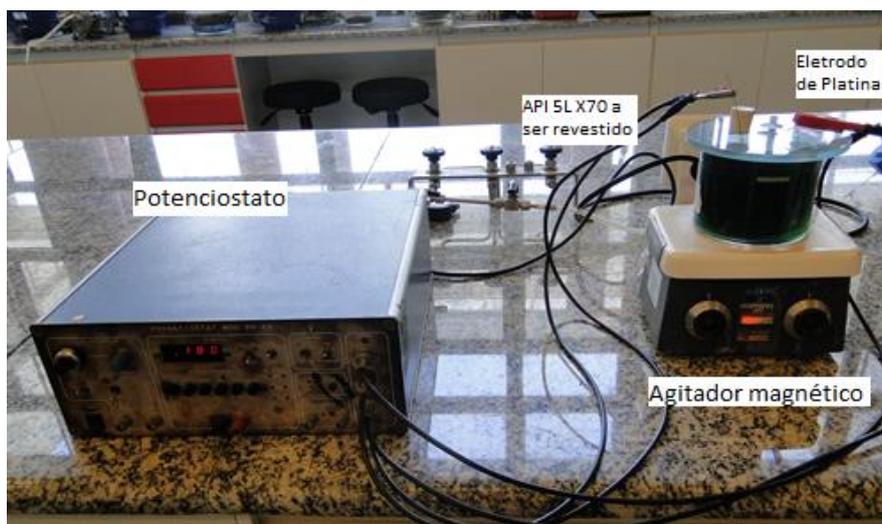


Figura 2. 4 - Montagem da célula de eletrodeposição de níquel

A operação de montagem em si é uma tarefa relativamente complexa que requer muita experiência anterior nesta montagem, haja vista que a multiteste possui no seu projeto mais recente aproximadamente 150 componentes. Contudo, neste estudo foi utilizado apenas a parte de permeação da célula multiteste, montando dois módulos de permeação em série, conforme mostrada na figura 2.5.

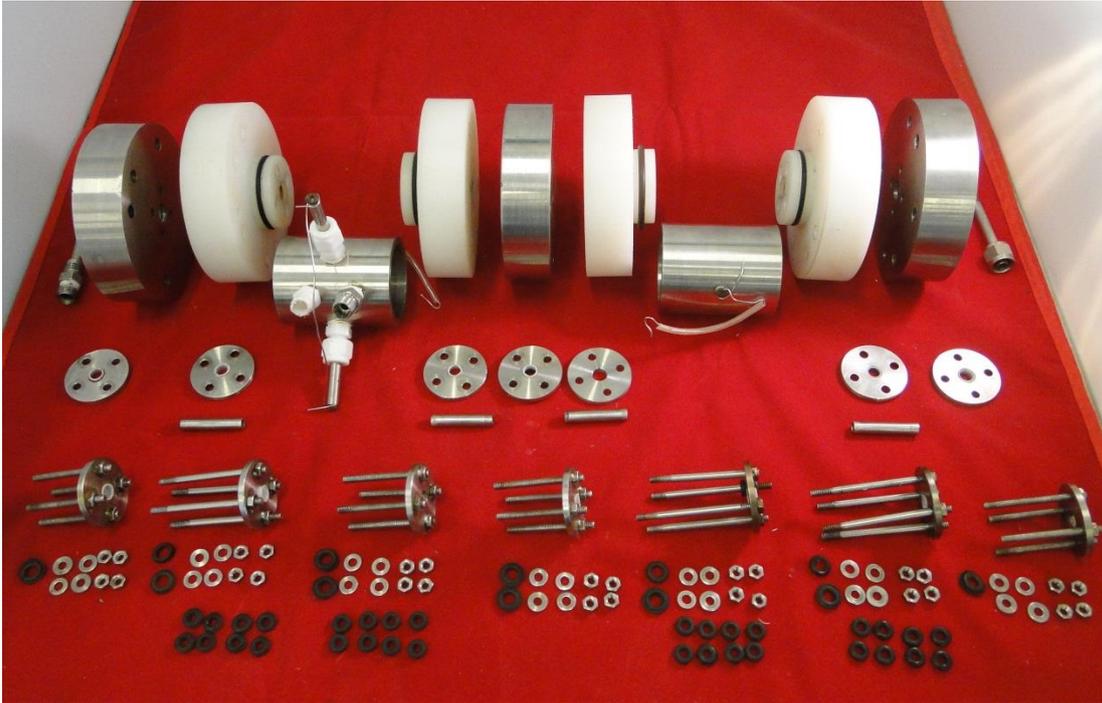


Figura 2. 5 - Peças da Célula multitest antes da montagem

2.1.3 Circuito de permeação

Nesse trabalho foi utilizada autoclave fabricada com liga de alta resistência à corrosão, Hastelloy C276, com capacidade volumétrica de 2,2 L. Uma bomba para recircular a solução, exaustor, borbulhador e linhas de gases conectados diretamente na autoclave e célula multitest foram montadas em série com a autoclave e a bomba, formando um circuito fechado como apresentado na figura esquemática 2.6. Vale ressaltar que o circuito de permeação, por questão de segurança, é redundante. Caso ocorra vazamento em algum seguimento do circuito, este pode ser isolado pela válvulas.

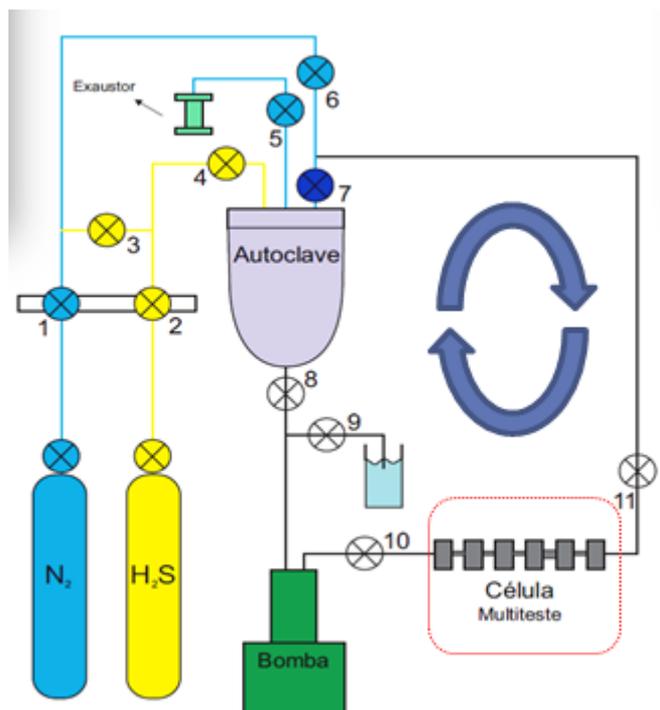


Figura 2. 6 - Arranjo esquemático da montagem do *loop* de permeação na célula multiteste.

A vedação de cada eletrodo com os flanges adjacentes, assim como do tubo de entrada e saída eram feitos por esmagamento de O-rings, ou seja, cada flange tem um sistema que promove o esmagamento dos seus dois O-rings pelo torqueamento de porcas de ajuste. O grande número de possíveis vazamentos tornava obrigatória a execução de teste pneumático após a montagem do “miolo” da célula multiteste.

Antes de iniciar o teste de permeação era realizada a desaeração do circuito fechado (autoclave-bomba-multiteste), assim como da solução salina de NaCl, com o objetivo de evitar qualquer interferência do O₂ nos processos corrosivos.

Após realizar a desaeração da solução e do circuito, através de válvulas, fecha-se o contato da autoclave com o circuito e em seguida a solução era transferida para a autoclave, onde é saturada pelo gás contendo o sulfeto de hidrogênio.

Neste estudo foi avaliada a influência da pressão da permeação de hidrogênio, em que a pressão foi de 10 bar. Portanto, antes de liberar a válvula da autoclave, esta foi pressurizada até 10 bar com o gás contendo sulfeto de hidrogênio, deixando a válvula de saída de gás da autoclave ligeiramente aberta, passando pelo borbulhador e então para o sistema de exaustão, garantindo assim que havia presença de gás recirculante para

renovar a solução. Em ensaios com pressão de 1bar, não há necessidade de pressurização, logo após saturação é iniciado o ensaio através do acionamento da bomba, para circulação da solução e monitoramento pelo sistema de aquisição de dados.

Em paralelo à montagem do circuito fechado (autoclave, bomba e célula multitestes), decorrida a montagem da célula multitestes, no compartimento da permeação era adicionada a solução de 1M de NaOH. O corpo-de-prova revestido externamente com níquel eletroquímico entrava em contato com a solução. Media-se o potencial de circuito aberto do corpo de prova em solução de 1M de NaOH. Logo após foi aplicado + 200mV em relação ao potencial de circuito aberto (E_{ocp}), monitorando como resposta a leitura da corrente. O ensaio de permeação foi iniciado a partir de uma corrente de “base”, extremamente baixa, na ordem de grandeza de 10 nA.

A aquisição de dados da permeação de hidrogênio foi efetuada através do sistema Gamry Instruments, cujo componente principal é um potenciostato modelo reference 600, com interface para um microcomputador PC, acoplado a um multiplexador.

2.1.4 Condições dos ensaios experimentais

A fim de ilustrar a forma sistemática dos testes, abaixo na figura 2.7 é apresentado as condições experimentais utilizada.

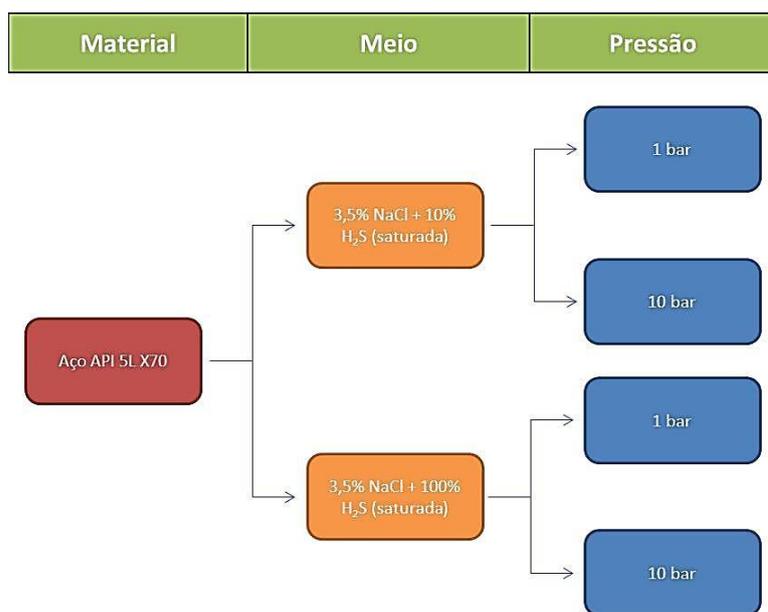


Figura 2. 7 - Esquema da sequência de ensaio.

O objetivo das condições experimentais para os testes de permeação em célula multitestes é de extrair resultados inerentes à influência das diferentes pressões parciais de H₂S na permeabilidade do hidrogênio, bem como analisar a evolução da espessura da camada de sulfeto em função do percentual de H₂S. Além disso, será feito, *à posteriori*, uma comparação entre os parâmetros obtidos (permeabilidade, difusividade e solubilidade) obtidos via permeação em célula multitestes e os parâmetros de difusão que serão obtidos utilizando o testes de baixa taxa de deformação modificado (mais informação acerca da metodologia deste teste serão apresentadas adiante), onde teremos o processo difusional ocorrendo concomitantemente com a baixa taxa de deformação aplicada.

2.2 Análise do filme de sulfeto

Após o ensaio de permeação os eletrodos de trabalho foram cortados transversalmente, com auxílio de um equipamento de corte com ajuste fino (Isomet), e embutidos a frio, lixados e polidos. Em seguida, os corpos-de-prova foram levados a um microscópio eletrônico de varredura, utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X para medição da espessura média do filme de sulfeto e para análise qualitativa da composição química, respectivamente.

2.3 Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD –modificado)

2.3.1 Metodologia ASTM G129

A metodologia adotada consistiu na realização de ensaios de baixa taxa de deformação conforme a ASTM G129 (59), para determinação do grau de susceptibilidade ao trincamento do aço API 5L X70 para diferentes concentrações de H₂S.

A norma ASTM G129 (59) descreve o uso de amostras íntegras e/ou pré-trincadas para a determinação da resistência ao trincamento assistido por meio corrosivo (EAC) de materiais metálicos. O procedimento envolve a aplicação de baixas taxas de deformação (entre 10⁻³ e 10⁻⁷ mm/s) sobre a amostra durante o carregamento e alongamento da amostra. O ensaio BTD é conduzido até a fratura da amostra. Em geral,

os resultados dos ensaios realizados em um ambiente de teste são comparados com os resultados dos ensaios correspondentes para o mesmo material em um ambiente de controle. O grau de suscetibilidade a EAC é geralmente avaliado através da observação das diferenças no comportamento do material nos ambientes de teste e controle (55).

Para amostras íntegras, sem trincamento prévio, tanto a mudança no tempo até a falha, quanto na ductilidade da amostra, e até mesmo na combinação desses parâmetros, são utilizados na determinação da suscetibilidade ao trincamento assistido pelo meio.

Os resultados a serem utilizados para a avaliação da resistência do material a EAC em ensaios BTM pode depender da aplicação pretendida e do desempenho em serviço. As seguintes relações podem ser utilizadas na avaliação de dados de ensaio BTM para uma taxa de deformação em particular:

- **Tempo até a falha (RTTF):** É a relação de tempo até a falha determinado para o material no ambiente de teste (TTF_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (TTF_c).

$$RTTF = \frac{TTF_e}{TTF_c} \quad \text{Equação 14}$$

- **Redução do alongamento plástico (RE):** É a relação entre o alongamento plástico do material no ambiente de teste (E_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (E_c).

$$RE = \frac{E_e}{E_c} \quad \text{Equação 15}$$

- **Taxa de redução de área (RRA):** É a relação entre a redução da área após a fratura da amostra em ambiente de teste (RA_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (RA_c).

$$RRA = \frac{RA_e}{RA_c} \quad \text{Equação 16}$$

Em todos os casos, a avaliação das relações acima descritas para a determinação da suscetibilidade ao EAC deve basear-se na aproximação dos valores dos parâmetros

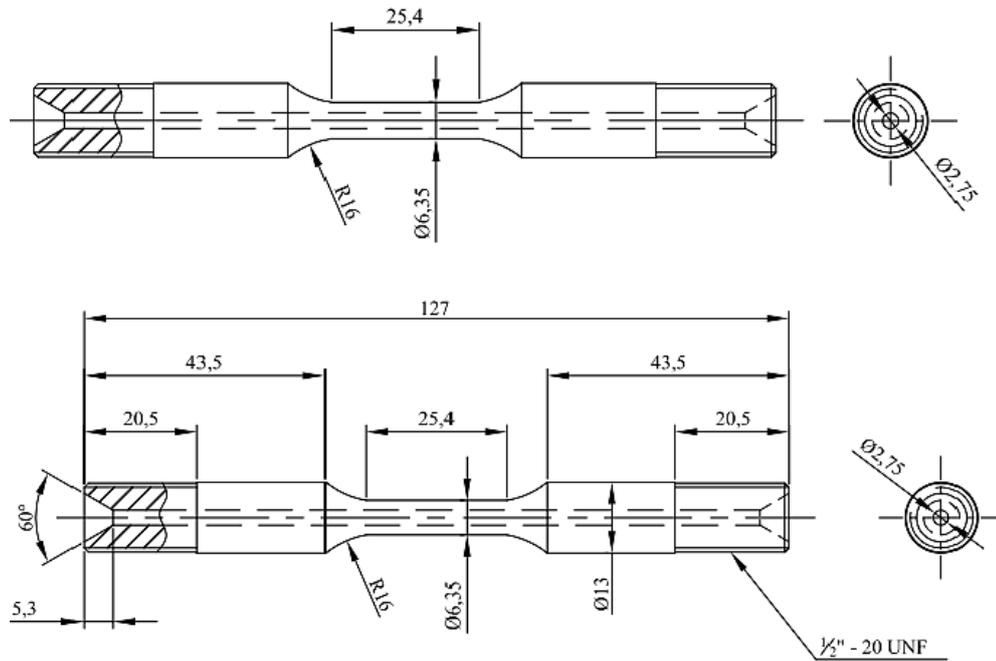
obtidos no meio em relação aos testes ao ar. Portanto, para maximizar a resistência à EAC, é desejável obter os valores dos fatores tão próximo quanto possível daqueles obtidos nos testes ao ar. Os valores mais baixos geralmente indicam aumento da suscetibilidade à EAC. No entanto, foram relatados casos nos quais valores mais baixos e afastados dos testes ao ar foram obtidos em amostras de ensaios sem indicações de EAC (55).

Esses casos estão normalmente associados a ambientes que podem produzir corrosão localizada ou a ambientes que podem carregar a amostra com hidrogênio e, dessa forma, causam uma diminuição da ductilidade sem produzir fratura frágil.

Contudo, é extremamente coerente indicar alta susceptibilidade ao EAC quando há redução significativa nos parâmetros de testes se comparado aos testes ao ar e se há comprovação fractográfica que o micro mecanismo de fratura é característico e associado ao efeito do hidrogênio (quasi clivagem e/ou clivagem).

2.3.2 Corpo de prova

Para o ensaio BTM deste trabalho foram utilizados corpos de prova lisos, sem entalhe de acordo com a norma ASTM G129, mas com uma pequena modificação. Os mesmos possuem um furo central de modo a permitir que o teste de BTM seja realizado concomitantemente ao teste de permeação. A figura 2.8 apresenta o aspecto e as dimensões do corpo de prova do ensaio.



(a)



(b)

Figura 2. 8 – (a) Desenho e (b) fotografia do corpo de prova BTDT – modificado.

Com objetivo de estudar o comportamento da permeação de hidrogênio durante o teste de baixa taxa de deformação, um furo longitudinal, com 2 mm de diâmetro foi feito ao longo do corpo de prova, por onde circula a solução saturada com H₂S, fonte de hidrogênio. Com isso, espera-se observar alguns aspectos interessantes e pertinentes, por exemplo, o momento em que ocorre a falha após se atingir a corrente no estado estacionário de permeação (momento em que a seção útil de teste atinge a solubilidade

máxima de hidrogênio), a influência do hidrogênio no micromecanismo de falha e a influência do filme de sulfeto de ferro na permeação de hidrogênio.

2.3.3 Revestimento eletroquímico com Níquel

O procedimento experimental para o revestimento com níquel eletroquímico foi semelhante ao descrito no item 2.1.1, tomando-se alguns cuidados com a diferença de área a ser revestida e conseqüentemente a corrente aplicada. Seguindo os cálculos do item 2.1.2, a corrente utilizada para o revestimento foi de 0,18 A e o tempo foi mantido em 42 min.

A área revestida foi a região do corpo útil do cp de tração, alguns cuidados foram necessários. Nas figuras 2.9 e 2.10 é mostrada a proteção realizada no corpo de prova. Somente a região de interesse (corpo útil) ficou exposta na solução. E como barreira para proteger o restante da área do corpo de prova foi utilizado teflon e uma borracha transparente.



Figura 2. 9 - Corpo de prova após a eletrodeposição de níquel



Figura 2. 10 - Corpo de prova sendo revestido na célula eletroquímica.

Durante o ensaio de deformação (BTD – modificado) a parte externa, assim como no ensaio de permeação em célula multiteste, fica em contato com a solução de 1M NaOH, essa região é a de detecção de hidrogênio, como a região de detecção de

interesse é a do corpo útil do corpo de prova, então também foi necessário tomar alguns cuidados. Para isolar o restante do corpo de prova foi utilizado uma fita isolante líquida, pode ser vista a figura 2.11, deixando somente exposta para solução de 1M de NaOH a região útil, revestida com níquel.



(a)



(b)

Figura 2. 11 - Uso de fita isolante líquida em corpo de prova para evitar contato com solução de 1 M de NaOH.

2.3.4 Montagem experimental dos testes de BTD

A célula utilizada no presente trabalho tem montagem simples e bastante conhecida nos estudos de BTB. A figura 2.12 apresenta a célula de teste, bem como a que foi utilizada no ensaio de permeação descrito no item 2.1. Uma solução de 1M de NaOH é colocada em contato com a parte externa do corpo de prova, este já revestido com níquel eletroquímico. Para isolar o contato entre a solução e as extremidades do corpo de prova, este foi revestido com tinta isolante (de cor azul), conforme, também, apresentado na figura 2.12.



Figura 2. 12 - Corpo de prova em célula BTD, isolado com fita líquida, ficando em contato com a solução de 1M de NaOH somente a região de interesse.

A solução saturada com H_2S circula com fluxo contínuo pelo interior do corpo de prova, no circuito fechado (célula, autoclave bomba), assim como no ensaio de permeação. A figura 2.12 corresponde a uma fotografia do arranjo experimental. A figura 2.13 corresponde ao esquema do arranjo experimental propriamente dito e a figura 2.14 corresponde a uma foto tirada da montagem do ensaio, mostrando todos os equipamentos utilizados.

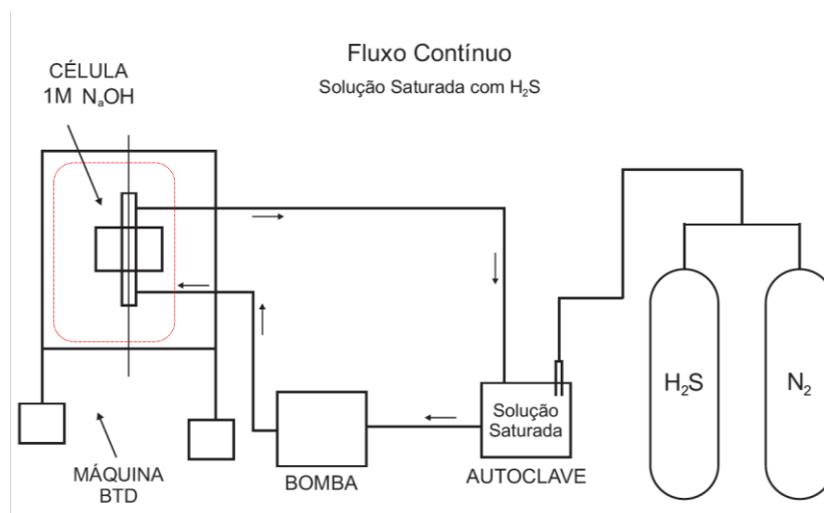
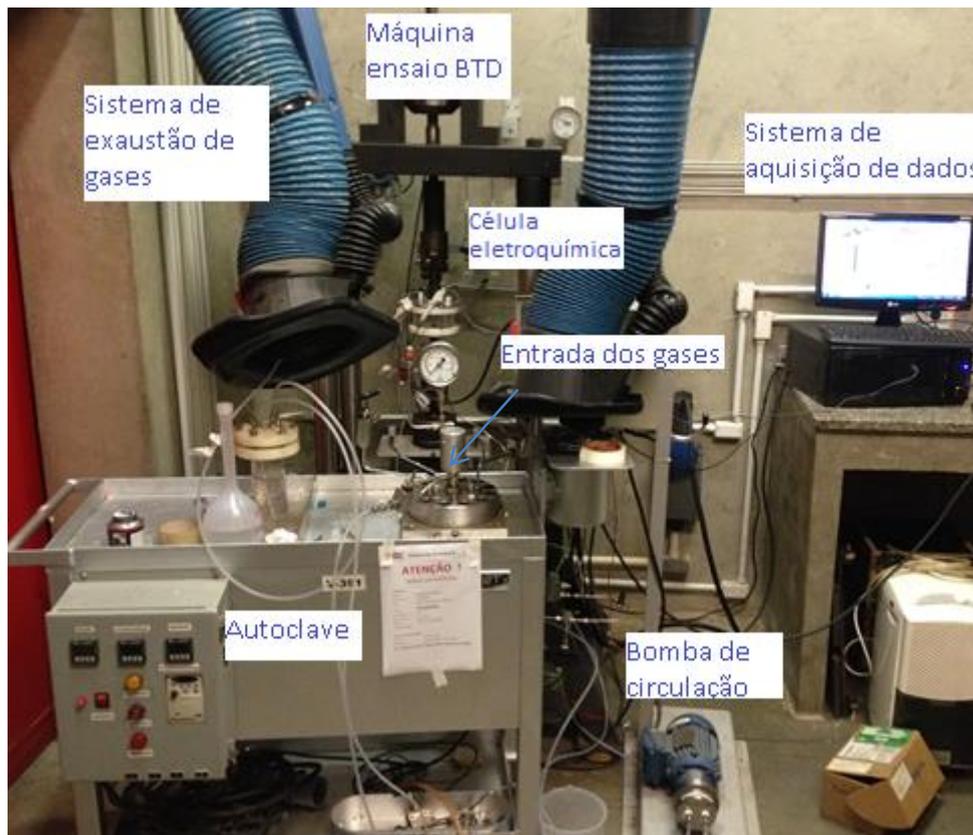
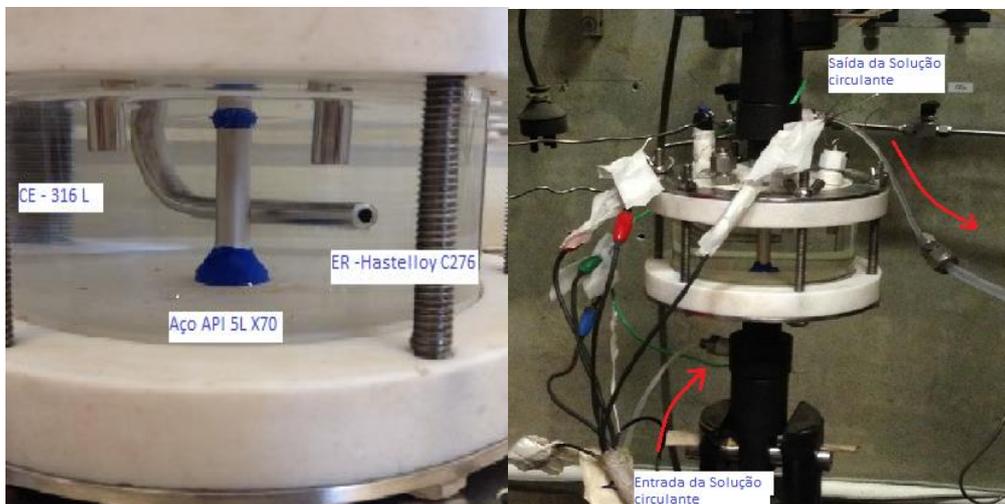


Figura 2. 13 - Esquema de ensaio BTD modificado, com fluxo contínuo (circuito fechado).



(a)



(b)

(c)

Figura 2. 14 - Ensaio BTDC modificado (a) aparato experimental. (b) eletrodos de trabalho (API 5L X70), referência (Hastelloy C276) e contra eletrodo (316L). (c) sentido da entrada e saída da solução, saturada em H₂S, circulante pelo interior do corpo de prova.

Vale ressaltar que o procedimento experimental para o ensaio de permeação, durante o ensaio de BTB, é semelhante ao descrito no item 2.1.4, com o mesmo sistema de aquisição de dados.

O ensaio BTB foi realizado de acordo com as normas ASTM G129 (59), para a avaliação do trincamento sob tensão em um aço API 5L X70, foi utilizando um sistema automatizado desenvolvido pelo grupo de Instrumentação, Controle e Automação do LNDC/COPPE/PEMM/UFRJ (CAEIS/LNDC/COPPE/PEMM/UFRJ).

O corpo de prova é deformado até o rompimento com controle online da taxa de deformação. O gráfico apresentado na figura 2.15 mostra como é realizado o controle da taxa de deformação, durante o ensaio. O valor médio da taxa de deformação é de $2,13 \times 10^{-5}$ mm/s. As linhas tracejadas indicam o valor de referência e a variação da taxa de deformação (em vermelho a referência e em roxo a variação).

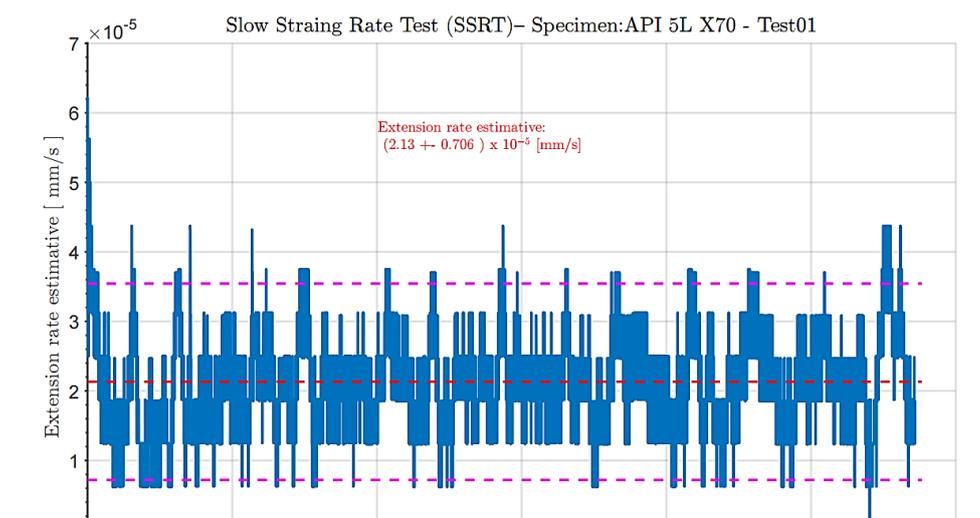


Figura 2. 15 - Controle da taxa de deformação ao longo do ensaio de BTB.

Capítulo III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. Caracterização do material

A composição química e dureza do material são mostrados nas tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3. 1- Composição química do aço API 5L X70

Material	Elemento químico														
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Nb	Ti	V	B
API 5L X70	97,1	0,033	0,326	1,71	0,003	0,001	0,05	0,27	0,105	0,035	0,236	0,035	0,014	0,017	0,0001
DesvPad	0,058	0,003	0,009	0,059	0,002	0,001	0,004	0,011	0,001	0,003	0,011	0,008	0,004	0	0

Tabela 3. 2 - Dureza Vickers.

Material	Dureza (HV)
API 5L X70	227,5 ± 1,8

Como pode ser visto, trata-se de um aço carbono com elementos de liga como alumínio, cromo, manganês, molibdênio e silício. Estes elementos de liga aumentam a resistência mecânica do aço e melhoram também a resistência à corrosão. Esta composição química está de acordo com a norma API 5L 2007 (61).

Após determinação da composição química do material, foi calculado o carbono equivalente a fim de avaliar se o material está de acordo com sua especificação. Para este cálculo foram utilizadas como base a norma ISO 3183:2007 e a norma API 5L 2007. Baseada na equação do trabalho de Ito Bessyo (61):

$$CE_{Pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Equação 17}$$

Com base nessa equação, o valor máximo de carbono equivalente (CE_{Pcm}) é de 0,25% para o aço API 5L X70 (61).

Outra equação segundo a norma usada como referência é:

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} \quad \text{Equação 18}$$

Esta equação foi apresentada pelo Instituto Internacional de Soldagem (IIW). Para o aço API 5L X70 o valor máximo de carbono equivalente recomendado segundo a

Especificação API 5L 2007 é de 0,43% (61). Na tabela temos os valores do carbono equivalente e carbono equivalente máximo segundo cada uma das equações e normas supracitadas.

Tabela 3. 3 - Resultado do carbono equivalente no Aço estudado API 5L X70

	CE (%)	Máx. CE
CEPCM	0,15	≤ 0,25
CEIIW	0,39	≤ 0,43

Pode-se concluir que o material estudado apresenta valores de carbono equivalente dentro dos valores adotados pelas normas ISO 3183:2007 e API 5L 2007, respectivamente.

A caracterização micro estrutural do material foi feita em microscopia ótica. Como pode ser visto nas figuras 3.1 a e b, este material possui uma microestrutura constituída de ferrita e perlita. Devido ao processamento termomecânico, com a rota de deformação controlada e resfriamento acelerado, a ferrita nucleia tanto nas bandas de deformações como nos contornos dos grãos austeníticos, resultando em maior taxa de nucleação, precipitação e, conseqüentemente, grãos ferríticos bem refinados.

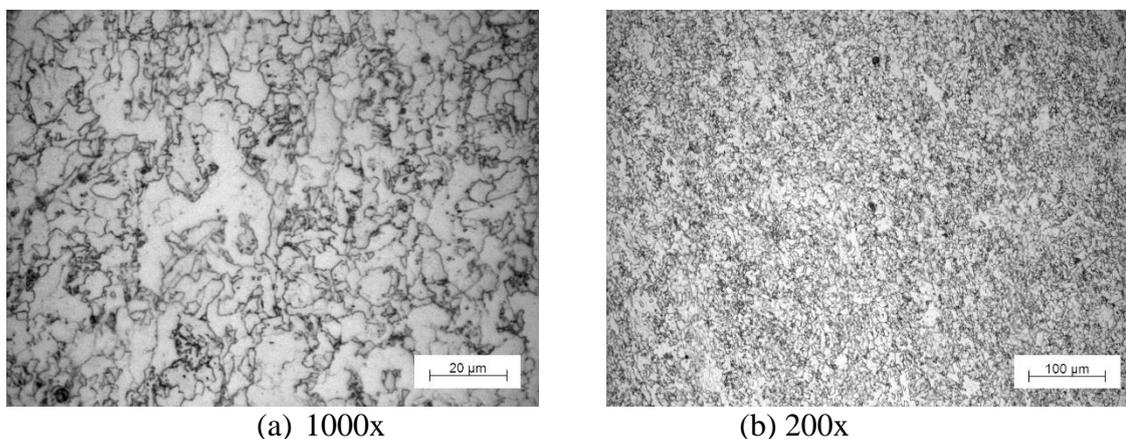


Figura 3. 1-Microestrutura típica do aço API 5L X70. (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 200x

Como mencionado no capítulo 2, com base na norma ASTM E112 (62), foi medido o tamanho médio do grão do material estudado. Na tabela 3.4, é apresentado o resultado do tamanho médio dos grãos do material estudado.

Tabela 3. 4 - Tamanho de grão do aço API 5L X70.

Imagem	N_{interior}	N_{interceptado}	N_a (grãos/mm²)	A (mm²)	d (mm)	G (grão ASTM)
1	18	15	5100	1,96E-04	1,40E-02	9,03
2	20	12	5200	1,92E-04	1,39E-02	9,05
3	23	16	6200	1,61E-04	1,27E-02	9,31
Média	20,3	14,3	5500	1,82E-04	1,35E-02	9,13
Desvio Padrão	2,5	2,1	496,66	1,91E-05	7,23E-04	0,12

O tamanho médio dos grãos, $1,35E10^{-2}$ mm ou 13,5 μ m (número ASTM 9,13 \pm 0,12) está de acordo com valores encontrados na literatura para este material (7) (66).

O aço API 5L X70 analisado está de acordo normas ISO 3183:2007 e API 5L 2007 (61).

3.1. Ensaio de permeação

As variáveis do ensaio de permeação foram: percentual de H₂S (10% e 100%) e pressão total de 1bar e 10bar. Nesta sessão serão discutidos os resultados dos ensaios realizados em solução 3,5% de NaCl saturada com 10% H₂S e 100% H₂S, nas pressões de 1 e 10 bar. As curvas de permeação de hidrogênio obtidas nestas condições experimentais estão mostradas nas figuras 3.2 – 3.9, onde é indicada a densidade de corrente de permeação J (μ A/cm²). Os ensaios realizados em duplicata e apresentaram repetibilidade nos resultados.

100% H₂S 1 bar

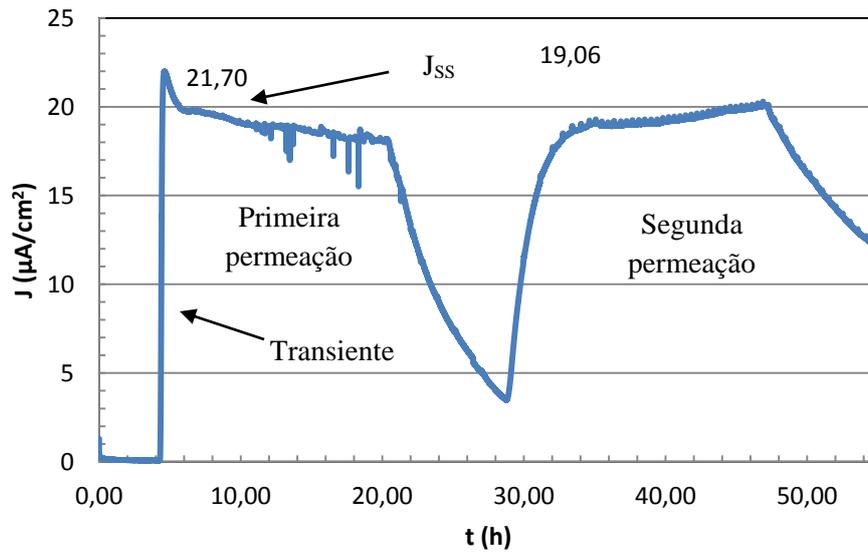


Figura 3. 2 - Permeação em célula multitestes, com pressão de 1 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 100% de H₂S

100% H₂S 1 bar

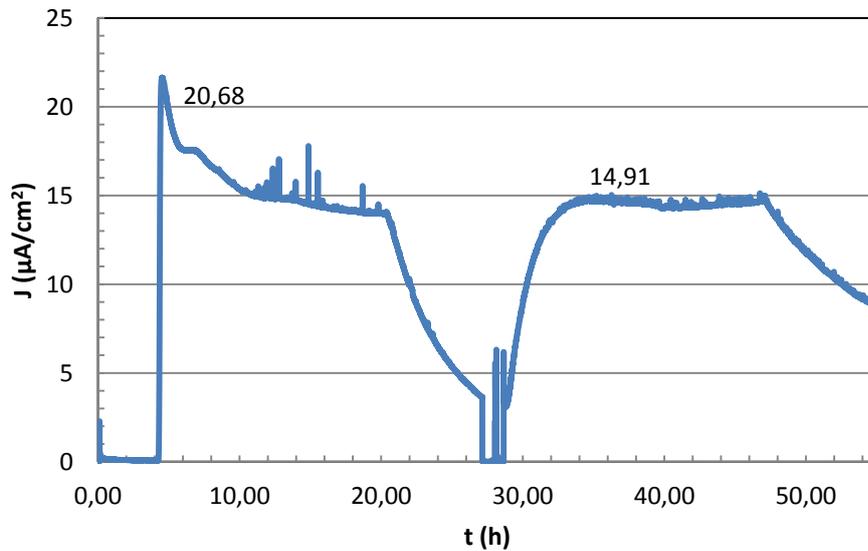


Figura 3. 3 - Permeação em célula multitestes, com pressão de 1 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 100% de H₂S

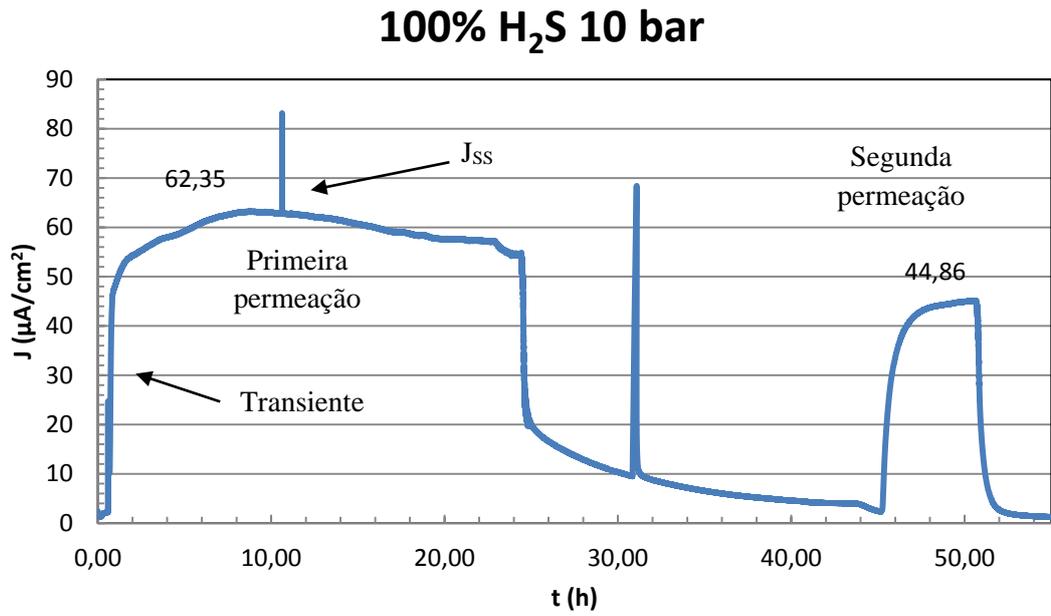


Figura 3. 4 - Permeação em célula multitestes, com pressão de 10 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 100% de H₂S

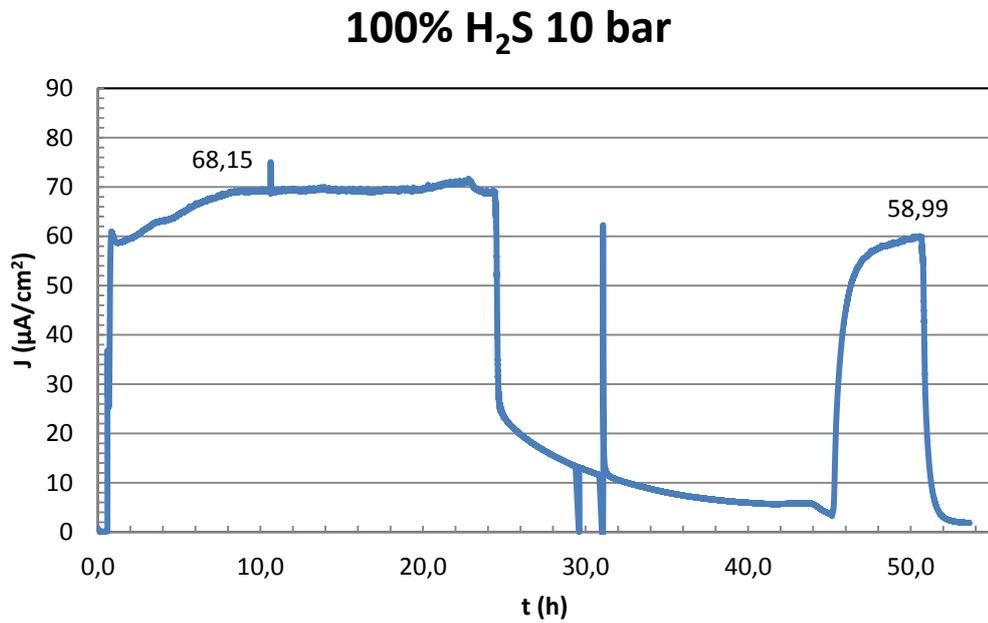


Figura 3. 5 - Permeação em célula multitestes, com pressão de 10 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 100% de H₂S

10% H₂S 1 bar

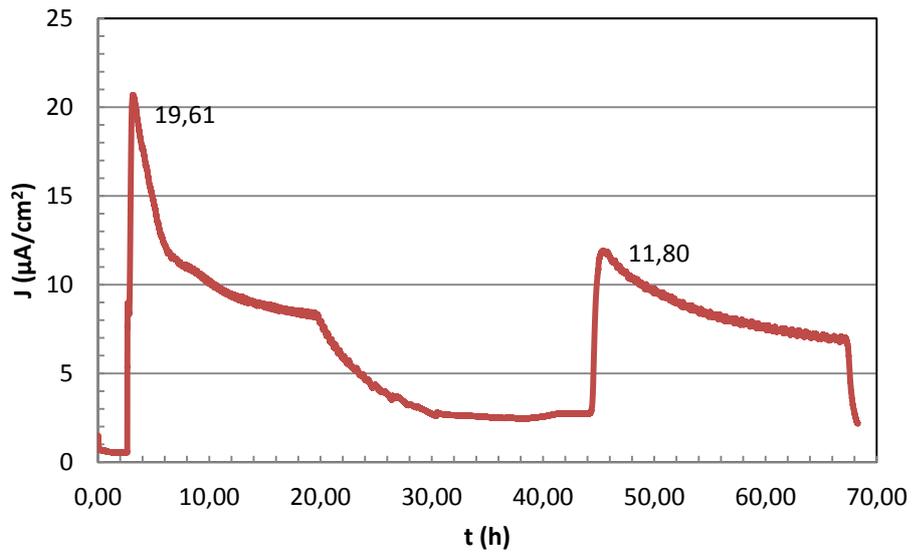


Figura 3. 6 - Permeação em célula multitest, com pressão de 1 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 10% de H₂S

10% H₂S 1 bar

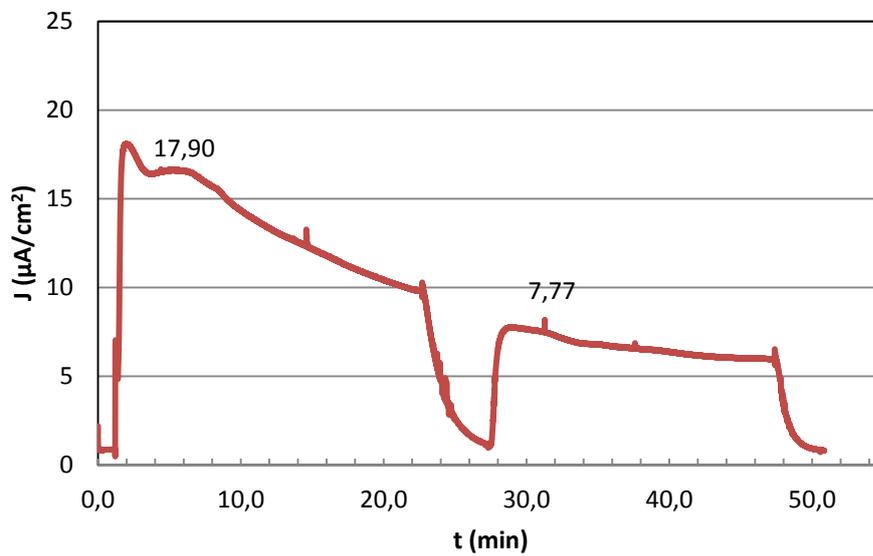


Figura 3. 7 - Permeação em célula multitest, com pressão de 10 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 10% de H₂S

10% H₂S 10 bar

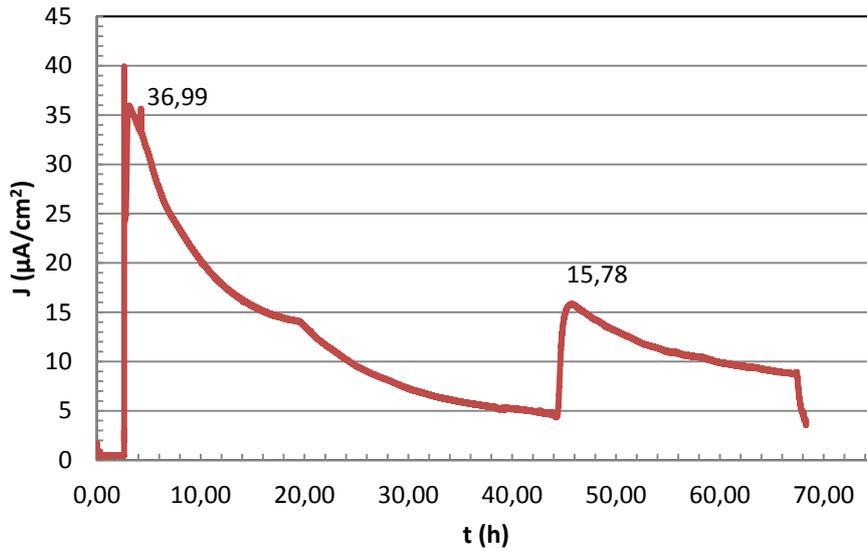


Figura 3. 8 - Permeação em célula multitestes, com pressão de 10 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 10% de H₂S

10% H₂S 10 bar

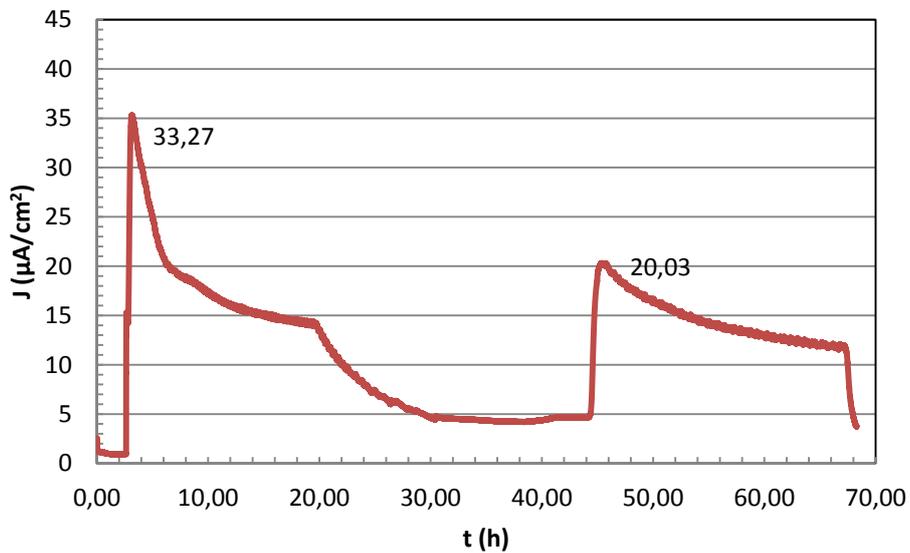


Figura 3. 9 - Permeação em célula multitestes, com pressão de 10 bar e solução de 3,5% de NaCl saturada com 10% de H₂S

Como pode ser observado, as curvas têm comportamento semelhantes, com mesmo perfil transiente, onde a principal característica é o curto intervalo de tempo para

se chegar a um valor de densidade de corrente do estado estacionário ou de saturação (J_{ss}), quando comparado com células tradicionais (Células de Devanathan). Após o início de permeação do corpo-de-prova, a densidade de corrente aumenta rapidamente, esse comportamento justifica o nome dado pelo LNDC/CENPES/Petrobras para o equipamento, como sendo uma célula resposta rápida (67). Logo após atingir o ponto máximo, as curvas caem continuamente até que seja atingido o valor de densidade de corrente característico do estado estacionário, onde a densidade de corrente apresenta variação insignificante ao longo do tempo.

A solução com maior percentual de H_2S (100%), como esperado, atingiu maiores valores de densidade de corrente do estado estacionário. O aumento da concentração de H_2S resulta em uma solução mais agressiva, aumentando a taxa de corrosão, e, conseqüentemente, existe mais hidrogênio disponível para interação com o metal. Assim, a permeabilidade indica que há maior gradiente de concentração da espécie adsorvida na superfície de entrada (52). Este resultado se mostrou mais eficiente do que o mesmo tipo de ensaio realizado com a célula de Devanathan clássica em meio de H_2S (34). Devido à espessura do aço utilizado como membrana, o tempo para permeação era longo e um filme de sulfeto se formava na superfície do material. No presente trabalho como a permeação é mais rápida este efeito foi diminuído. Vê-se, entretanto, o decaimento ao longo do tempo. Acredita-se que esse decaimento, como no trabalho citado de Zhou *et al.* (68) ocorre devido a formação de uma camada de sulfeto, após o atingimento da densidade de corrente máxima. Existe uma tendência desta densidade de corrente cair, pois, com o tempo de exposição, mais efetiva se torna a proteção do filme de sulfeto. Em outras palavras, o filme de sulfeto se torna uma barreira e inibe as reações de adsorção na superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão (52) (53) (69). Esse decaimento também foi mais acentuado na curva com maior percentual de H_2S .

Em todos os testes de permeação foram utilizadas duas curvas de permeação, que chamamos de primeira e segunda permeação. Esta metodologia foi adotada para que durante a primeira permeação todos os sítios de aprisionamento (de baixa e alta energia) fossem preenchidos e assim valores de solubilidade, difusividade e permeabilidade aparente pudessem ser extraídos de forma correta. É importante destacar que um indicativo de que houve preenchimento dos sítios de aprisionamento é a comparação entre os valores de densidade de corrente do estado estacionário obtidos nas

duas permeações. Foi evidente a queda nesse valor, o que indicou necessidade de menor gradiente de composição química da espécie adsorvida (hidrogênio) para que ocorresse o processo difusional.

3.1.1 Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade para os testes a 1bar

Através dos resultados obtidos do fluxo máximo, $J_{\text{máx}}$, foram feitos os cálculos de coeficiente de difusão pelo método do *Time Lag* (D_{lag}), pela equação $D = L^2 / (6t_{\text{lag}})$, onde L é a espessura do corpo de prova e t_{lag} é o tempo no qual a curva de densidade de corrente atingiu 63% do estado estacionário, conforme descrito nos itens 1.6.2 e 1.7. Os resultados são apresentados nas figuras 3.10 a 3.15

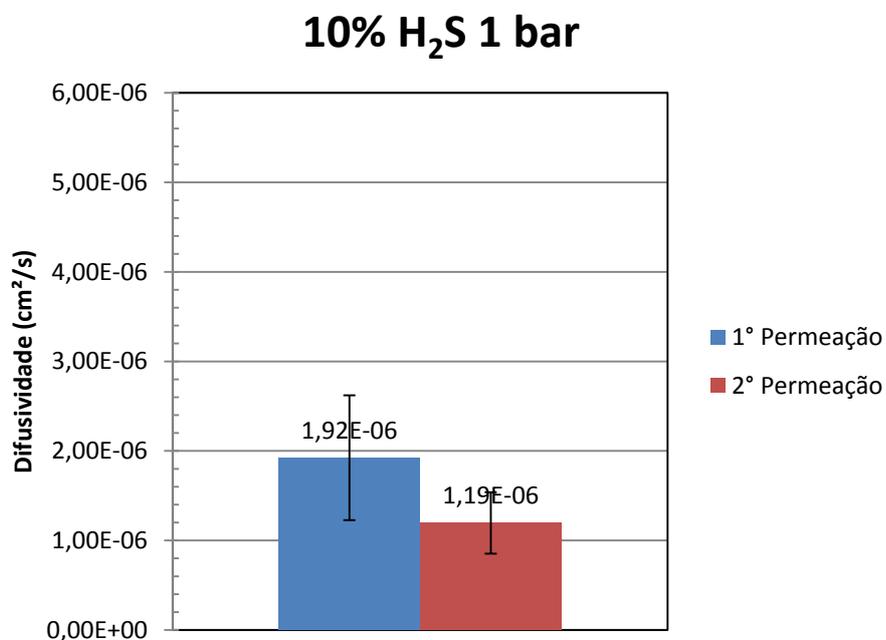


Figura 3. 10 - Variação da Difusividade de hidrogênio entre a 1° e 2° permeação.

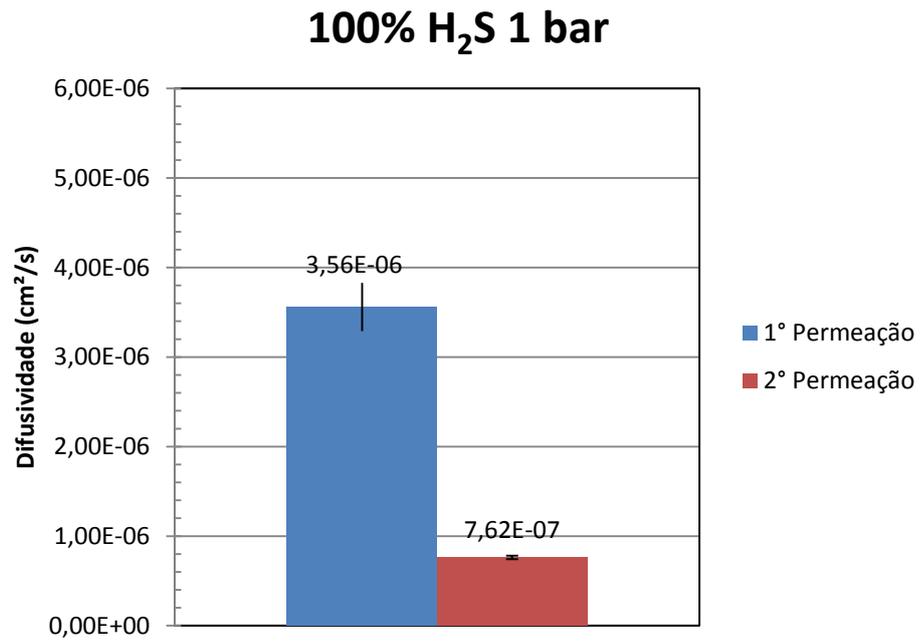


Figura 3. 11- Variação da Difusividade de hidrogênio entre a 1° e 2° permeação.

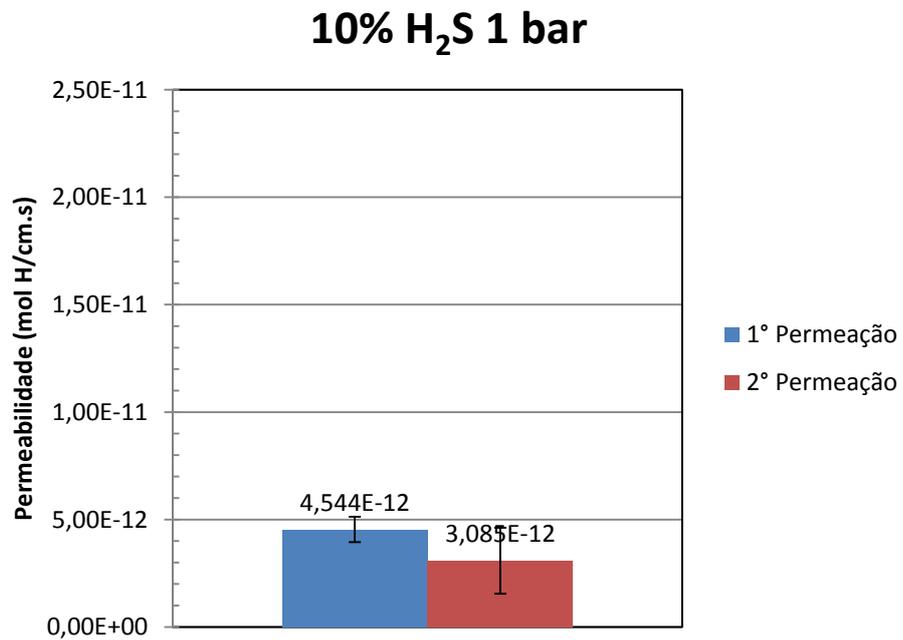


Figura 3. 12 - Variação da permeabilidade de hidrogênio entre a 1° e 2° permeação.

100% H₂S 1 bar

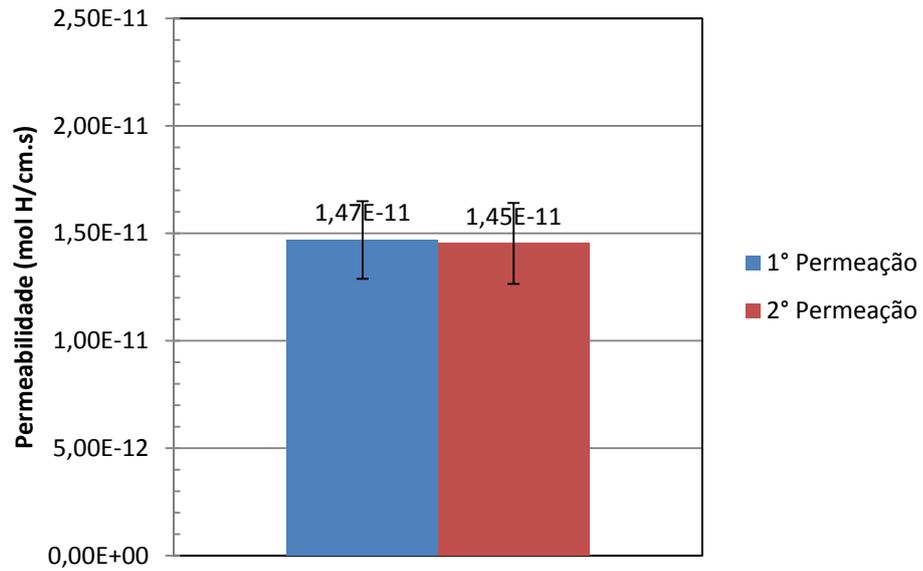


Figura 3. 13 - Variação da permeabilidade de hidrogênio entre a 1° e 2° permeação.

10% H₂S 1 bar

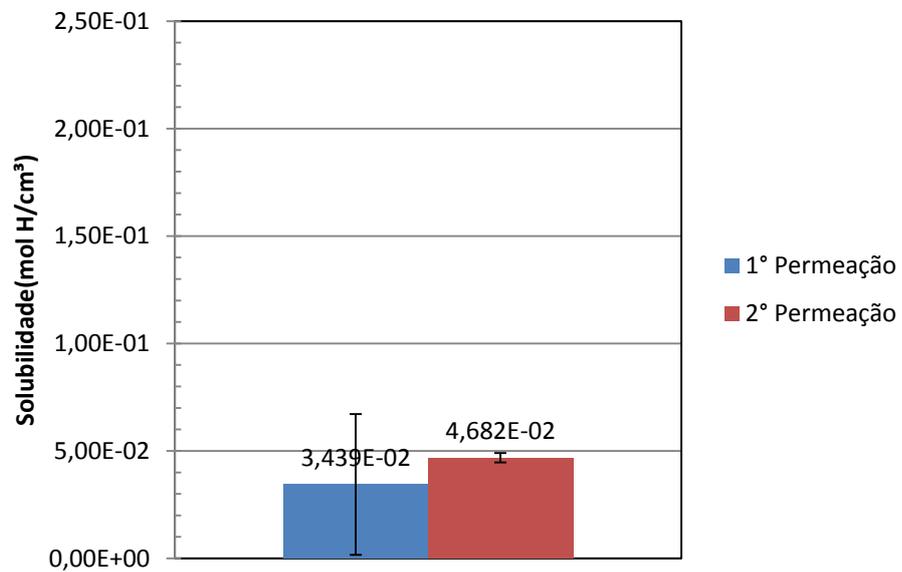


Figura 3. 14 - Variação da solubilidade de hidrogênio entre a 1° e 2° permeação.

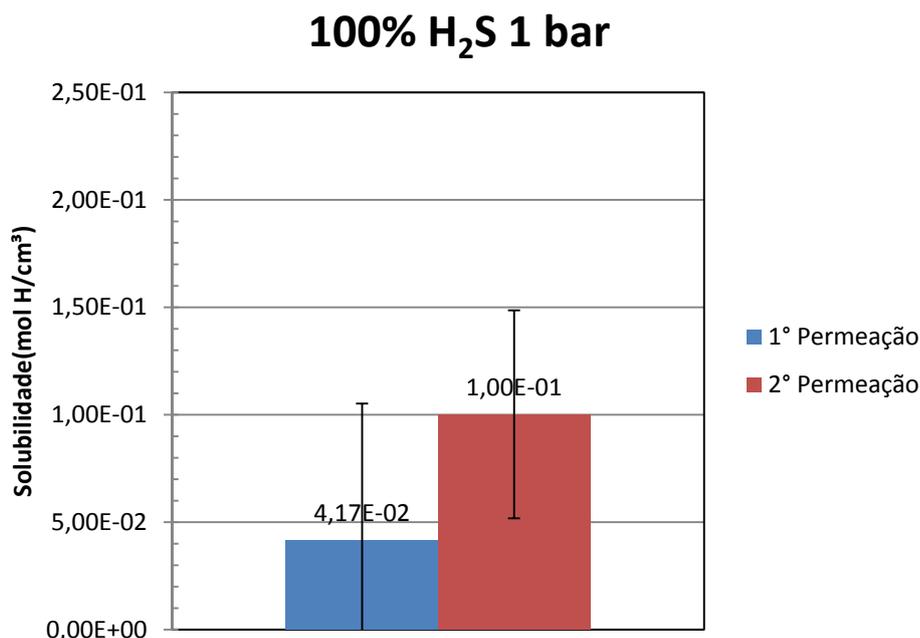


Figura 3. 15 - Variação da solubilidade de hidrogênio entre a 1° e 2° permeação.

Os maiores valores de difusividade e permeabilidade obtidos nas amostras com 100% H₂S, para pressão total de 1 bar, são coerentes devido a maior concentração de hidrogênio na região de entrada do mesmo. Entretanto, um fato interessante a ser destacado é que os valores obtidos para primeira e segunda permeação, principalmente a permeabilidade, foram praticamente os mesmos, o que indica que há baixa concentração de sítios de aprisionamento na microestrutura do material. Contudo, esta característica deverá ser comparada com a susceptibilidade ao trincamento sob tensão deste material nos testes de BTD. Isto porque se há baixa densidade de sítios de aprisionamento existe a expectativa de o material apresentar uma baixa susceptibilidade ao trincamento sob tensão. Em outras palavras, os parâmetros extraídos nos testes hidrogenados não devem se distanciar dos valores obtidos nos testes ao ar.

3.1.2 Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade para os testes a 10bar

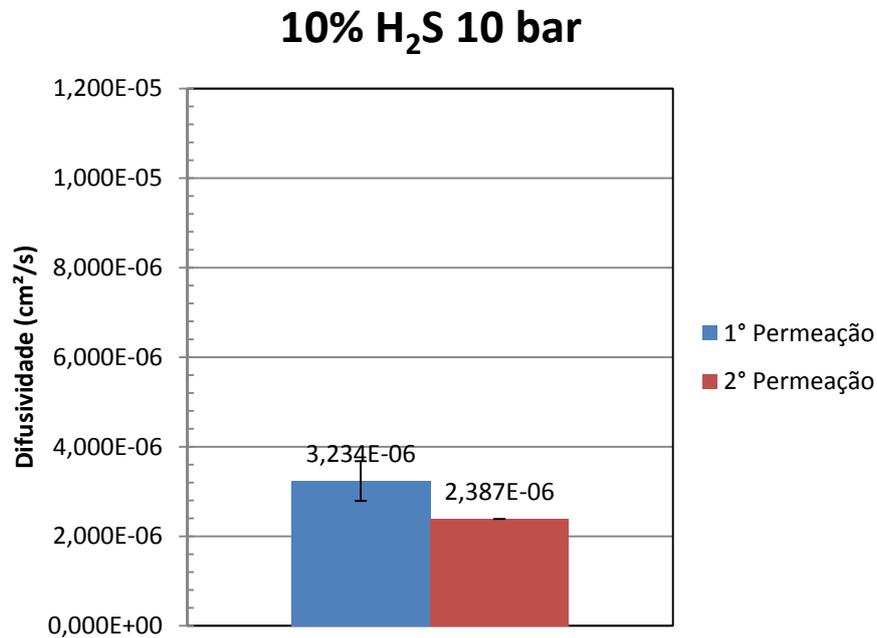


Figura 3. 16- Variação da difusividade de hidrogênio entre a primeira e segunda permeação com 10% H₂S

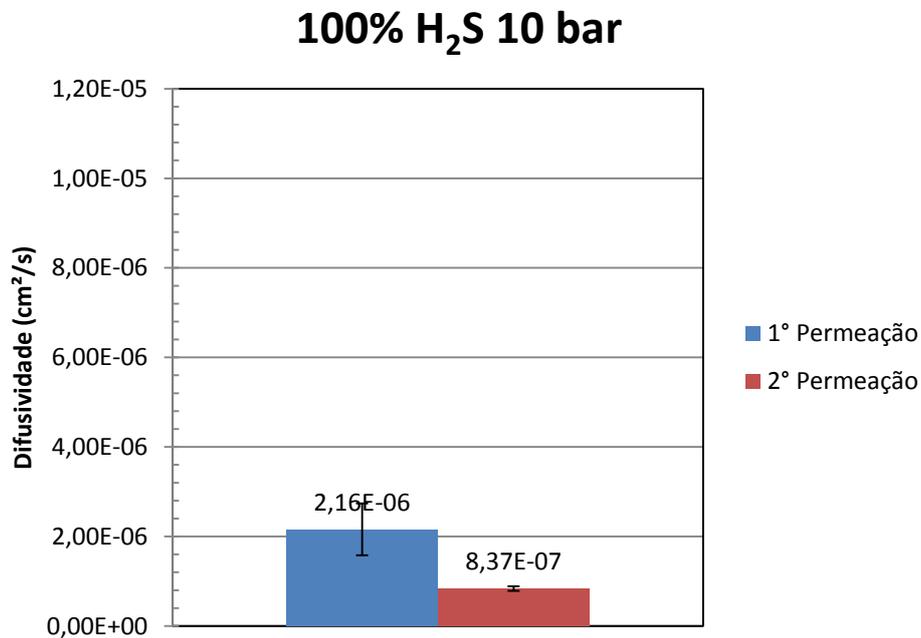


Figura 3. 17- Variação da difusividade de hidrogênio entre a primeira e segunda permeação com 100% H₂S

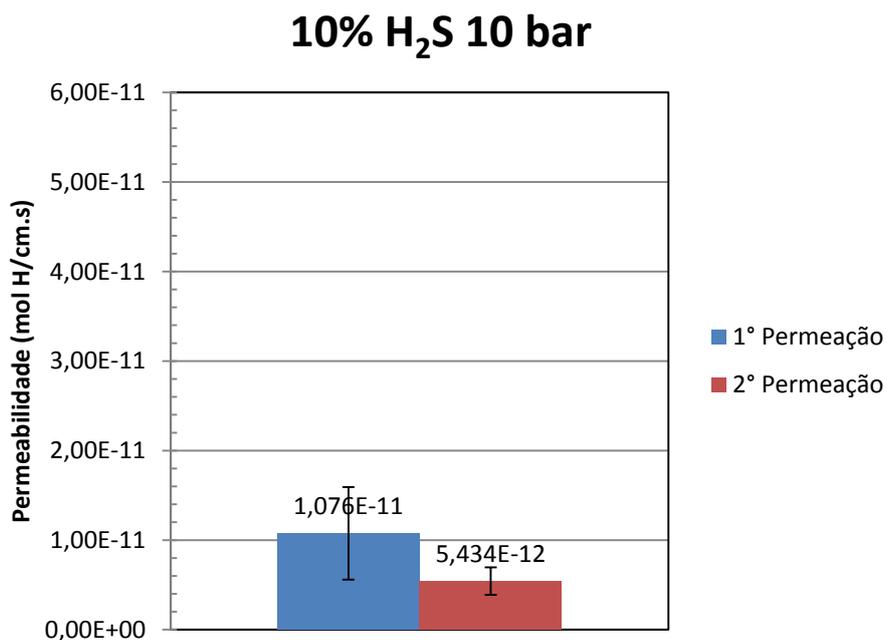


Figura 3. 18 - Variação da permeabilidade de hidrogênio entre a primeira e segunda permeação com 10% H₂S

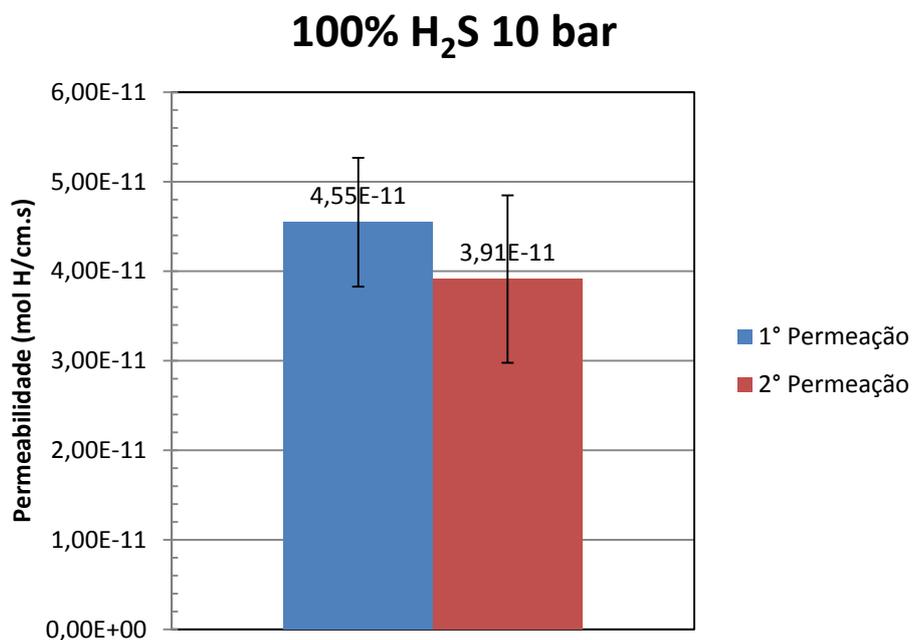


Figura 3. 19 - Variação da permeabilidade de hidrogênio entre a primeira e segunda permeação com 100% H₂S

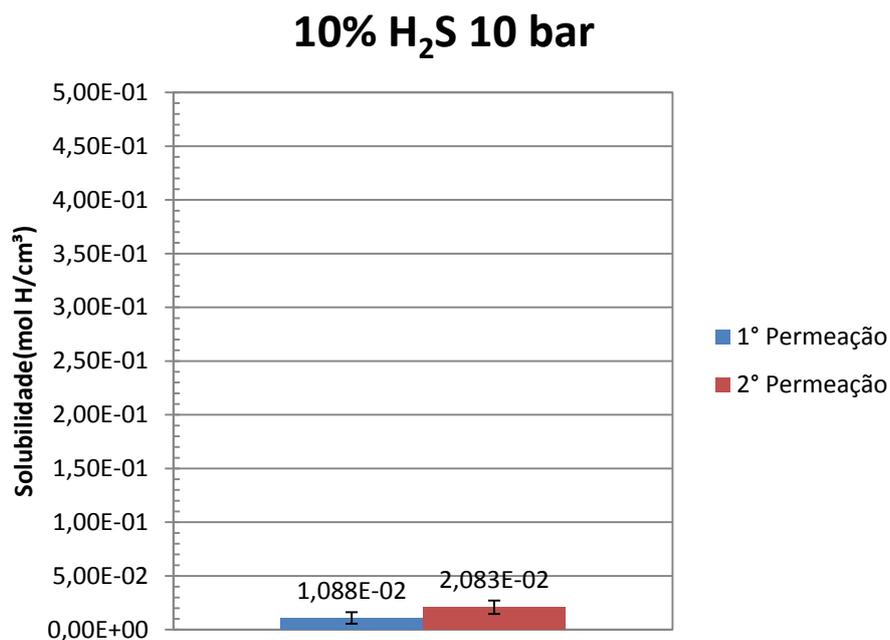


Figura 3. 20 - Variação da solubilidade de hidrogênio entre a primeira e segunda permeação com 10% H₂S

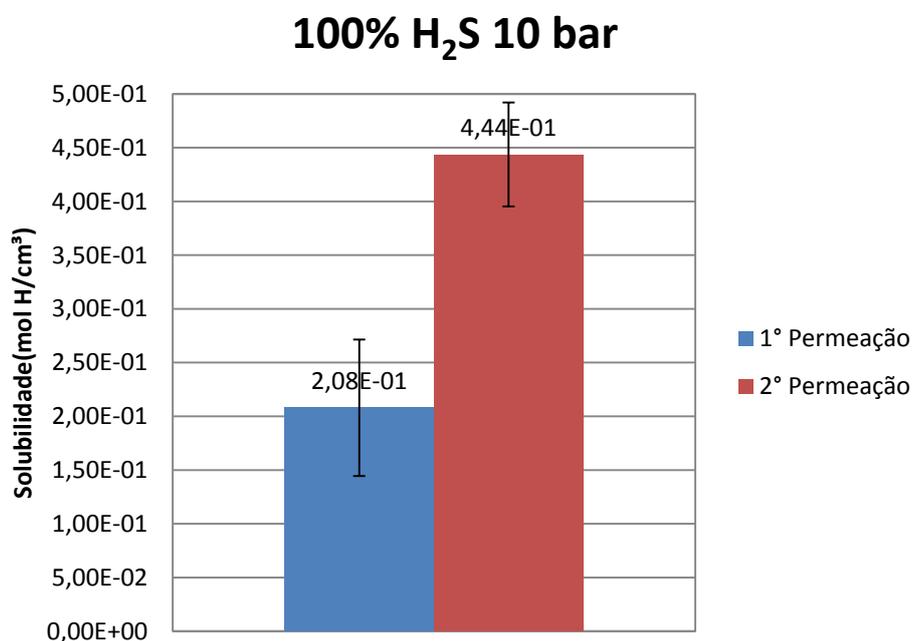


Figura 3. 21 - Variação da solubilidade de hidrogênio entre a primeira e segunda permeação com 100% H₂S

Os resultados dos testes de permeação à 10 bar de pressão total mostraram que há queda na difusividade e permeabilidade da primeira para a segunda curva de

permeação, com conseqüente aumento de solubilidade. Fato inverso ao que foi observado nos testes à 1 bar. De maneira prática, tal fato mostra que há menor cinética nas reações de adsorção de desorção na superfície metálica, fundamentais para o processo difusional, em função do aumento de pressão. Uma possível explicação seria de que com o aumento da pressão total há aumento da solubilidade do H₂S na solução de NaCl 3.5%. Com isso, há maior disponibilidade de hidrogênio atômico na superfície, o que explicaria os resultados obtidos (68).

3.1.3 Variação da Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade 10% e 100% de H₂S à 1bar e 10 bar.

O efeito na difusividade, permeabilidade e solubilidade de forma geral seguiu a relação dada pela equação 6 e pode ser visto, conceitualmente, através da tabela 3.5. As certas azuis indicam o efeito positivo e as vermelhas o efeito negativo.

Tabela 3. 5 – Variação da Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade.

	D (cm ² /s)	P (mol H/cm.s)	S (mol H/cm ³)
1°Permeação	↑	↑	↓
2°Permeação	↓	↓	↑

Tanto a difusividade quanto a permeabilidade diminuíram da primeira para segunda permeação, já a solubilidade aumentou, independentemente da pressão total ou parcial de H₂S.

3.2. Análise do filme de sulfeto após permeação

Após os ensaios de permeação os corpos de prova foram levados para análise do filme de sulfeto em microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fim de buscar mais informações quanto a sua composição, de forma qualitativa através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), e quanto a sua espessura média final. A figura 3.22 apresenta de forma esquemática como e onde foram realizadas as análises. E a figura 3.23 exemplifica como foi medida a espessura do filme de sulfeto após cada ensaio de permeação com auxílio do MEV.

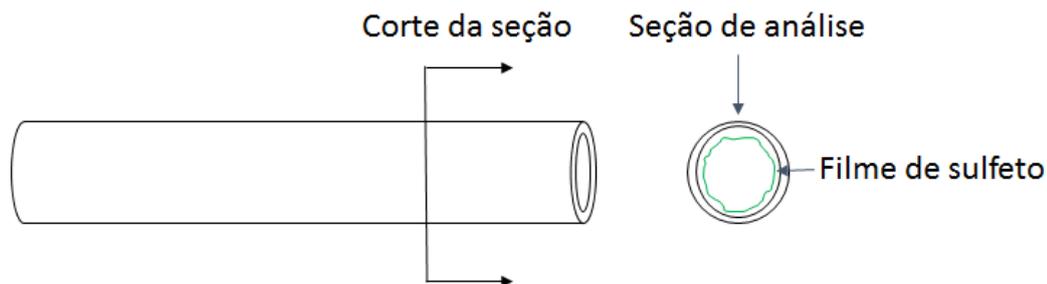


Figura 3. 22– Sessão transversal do corpo-de-prova de permeação após o ensaio para análise da composição química e espessura do filme formado.

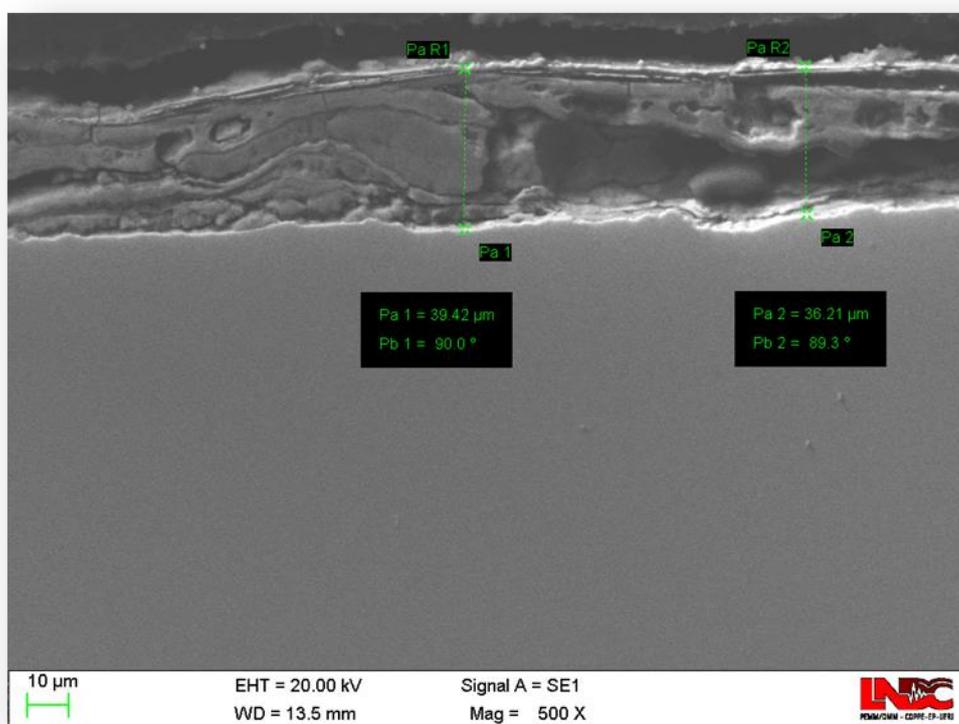


Figura 3.23 – Medição da espessura do filme formado pelo produto de corrosão pelo meio aquoso com 10% de H₂S.

Na tabela 3.6 apresentamos os resultados das espessuras do filme de sulfeto de ferro em função da concentração e pressão parcial.

Tabela 3. 6 – Espessura média do filme formado após o ensaio de permeação

	Espessura (μm)			
	10% - 1 bar	100% - 1bar	10% - 10 bar	100% - 10bar
Média	37,79	109,36	45,90	119,87

Como pode ser visto pelos resultados apresentados, o filme formado de sulfeto de ferro aumenta de espessura em função da pressão total e concentração de H_2S . Este fato corrobora com a explicação apresentada anteriormente para a redução na difusividade e permeabilidade nas amostras submetidas aos testes de permeação à 10bar de pressão total. Isto está evidenciando experimentalmente que a espessura da camada formada aumenta com a pressão e atua como barreira ao processo difusional e na redução da cinética de corrosão, conseqüentemente na redução de H^+ . Com isso, há menor concentração de hidrogênio disponível na superfície metálica, ou seja, menor força motriz para o processo difusional.

3.3 Ensaio de Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Com o objetivo de estudar a susceptibilidade à fragilização do aço API 5L X70, conforme o procedimento descrito na sessão 2.3, foi criado um teste sendo possível monitorar a permeação de hidrogênio simultaneamente ao carregamento do corpo de prova. As condições do ensaio foram as mesmas do ensaio em célula multiteste a 1 bar.

O ensaio BTD é um ensaio comparativo, para isto, os primeiros ensaios foram realizados sem o meio corrosivo, também chamado de ambiente de controle. Nas figuras 3.24 – 3.26 abaixo estão apresentados os resultados.

Ensaio BTD - ao ar

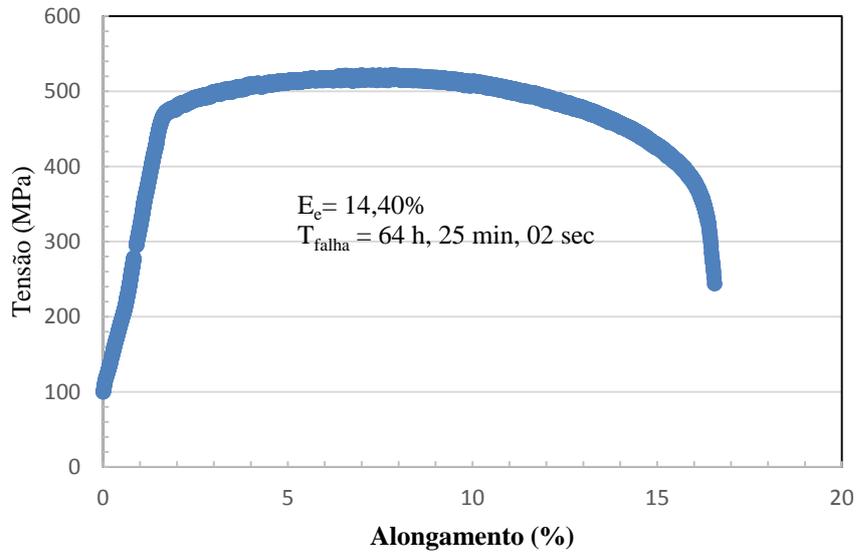


Figura 3.24 – Resultado do ensaio BTD ao ar.

Ensaio BTD - 100% H₂S

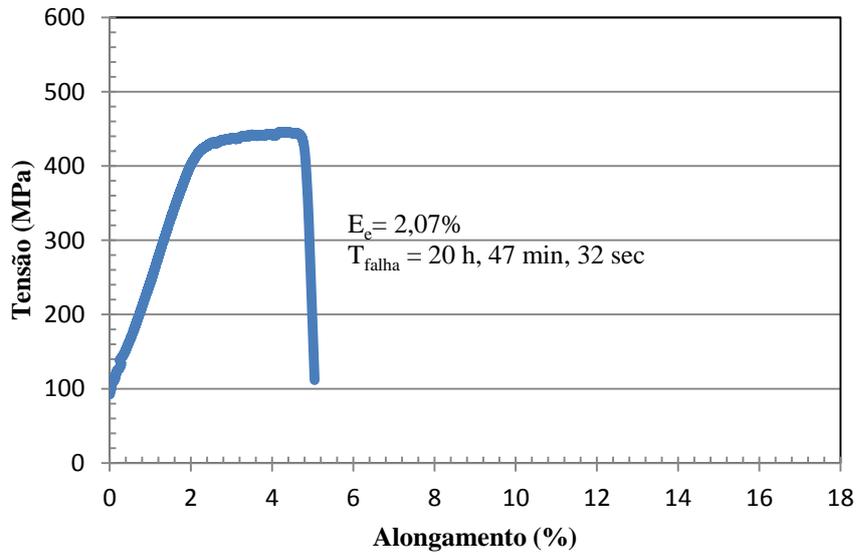


Figura 3. 25- Resultado do ensaio BTD em solução com 100% H₂S a 1 bar

Ensaio BTD - 10% H₂S

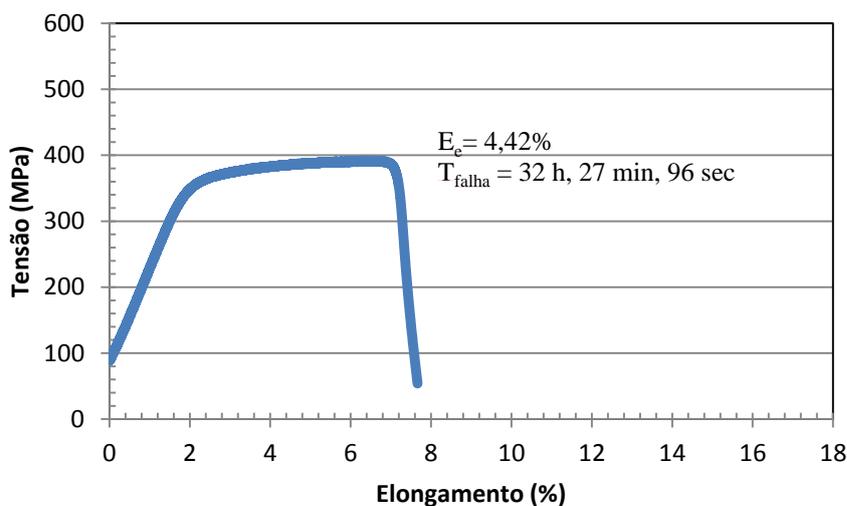


Figura 3. 236 - Resultado do ensaio BTD em solução com 10% H₂S a 1bar

As razões entre os dados obtidos em ambiente de teste e ambiente de controle foram feitas de acordo com o requerido na ASTM G129 (59) e foram usados para realizar uma avaliação quantitativa/comparativa do comportamento do material relacionado ao trincamento sob tensão.

A susceptibilidade dos materiais ensaiados em BTD pode ser avaliada de acordo com as relações apresentadas pelas equações 14, 15 e 16. Segue abaixo, a tabela 3.7 compara com os resultados após os ensaios a baixa taxa de deformação (BTD).

Tabela 3. 7– Resumo dos resultados

Variável	Ambiente de Controle (ao ar)	100% H ₂ S	10% H ₂ S
Razão de Tempo até a Falha - RTTF	1	0,32	0,51
Razão de Redução do alongamento plástico (RE)	1	0,14	0,38
Razão de redução de área (RRA)	1	0,36	0,43

A redução de área para os corpos de prova ensaiados em solução, quando comparados aos ensaiados ao ar, indica perda de ductilidade significativa (acima de 50%) o que é coerente com a redução nos valores de deformação. A susceptibilidade a fragilização assistida por hidrogênio ocorreu em ambos os meios estudados, porém,

como esperado devido a severidade do ambiente corrosivo, o meio com 100% de H₂S apresentou os menores parâmetros, com menor tempo para a falha e redução de área.

Logo, mesmo com a possível baixa densidade dos sítios de aprisionamento (conforme ressaltado na discussão dos resultados dos testes de permeação em célula multitestes) há um efeito significativo deletério do H₂S no desempenho e perdas de resistência do material, ratificando o seu efeito deletério já conhecido. Desta forma, o conjunto de resultados apresentado confirma a fragilização por hidrogênio do material analisado.

3.4 Análises Fractográficas

As superfícies laterais e de fratura, após o ensaio, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura. No ensaio realizado ao ar, sem solução passando pelo interior do corpo de prova, foi observado fratura dúctil, apresentando estrição e microcavidades esféricas (*dimples*), conforme esperado, característico da ductilidade do material estudado. As imagens são apresentadas nas figuras 3.27 a e b. Ficando evidente que o processo foi controlado pela deformação.

Outra questão interessante a ser observada foi o comportamento do filme de níquel depositado, para detecção do hidrogênio. Ao longo do ensaio, à medida que o corpo de prova foi sendo deformado, em alguns casos, o filme se destacou na região de estrição, conforme apresentado na figura 3.27 c. Porém e também houve ensaios em que o filme se manteve aderido à superfície do corpo de prova, mas apresentado “estrias”, como mostra a figura 3.27 d.

Ensaio ao Ar

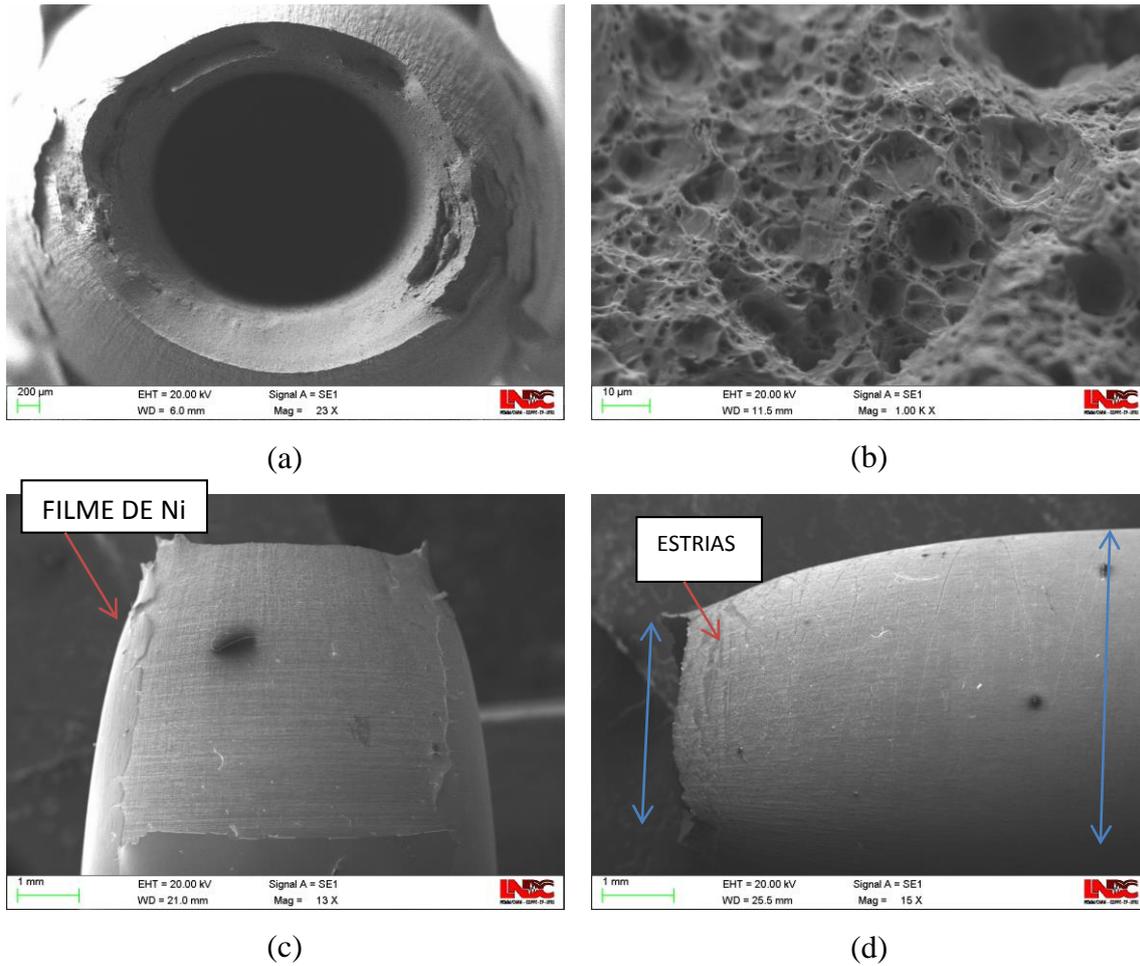


Figura 3. 247– Análise com auxílio do MEV após o ensaio de BTD ao ar.

Para o ensaio com a solução com 100% de H₂S saturada, a perda de ductilidade causada pelo hidrogênio ficou evidente, pois a estrição foi bem menor do que a observada na ensaio realizado ao ar. O rompimento do corpo de prova não envolveu grande quantidade de deformação plástica, redução de área e a espessura da parede apresenta pouca deformação, como pode ser visto na figura 3.28 a, ficando claro que o processo de fratura foi controlado pela tensão. A fratura iniciou na parede interna (a iniciação das trincas pode ser observada por todo perímetro), apresentando degraus indicando múltiplas nucleação. Essas características da superfície dão indícios que o crescimento das trincas se deu em direção radial, conforme figura 3.28.b. Além de trincas na superfície, pode ser visto, em destaque na imagem da figura 3.28.b e c as trincas secundárias internamente. Apesar da perda de ductilidade a superfície de fratura apresentou ainda microcavidades juntamente com o micro mecanismo de quasi-clivagem.

Ensaio com 100% H₂S

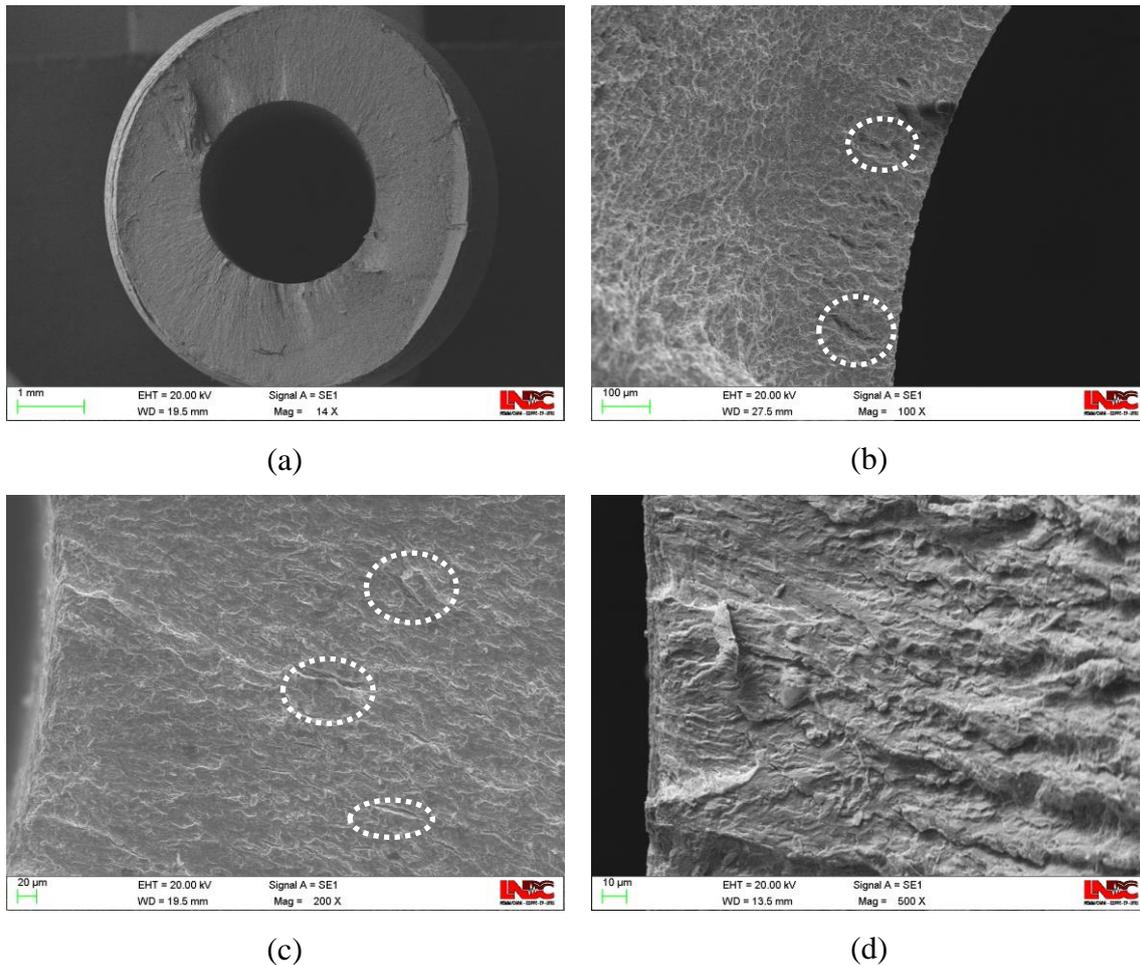


Figura 3. 28 – Análise com auxílio do MEV após o ensaio de BTB 100% H₂S

Para ensaio com a solução com 10% de H₂S, a perda de ductilidade causada pelo hidrogênio também foi evidente. A perda de ductilidade foi menos acentuada, em comparação ao ensaio com 100% de H₂S, figura 3.29a. As trincas superficiais e as internas podem ser visualizadas na figura 3.29b e 3.29c. Na figura 3.29d é possível observar também a presença de micro cavidades juntamente com aspecto de quasi-clivagem, mostrando que o material mesmo sofrendo fragilização pela presença do hidrogênio ainda apresenta ductilidade.

Ensaio com 10% H₂S

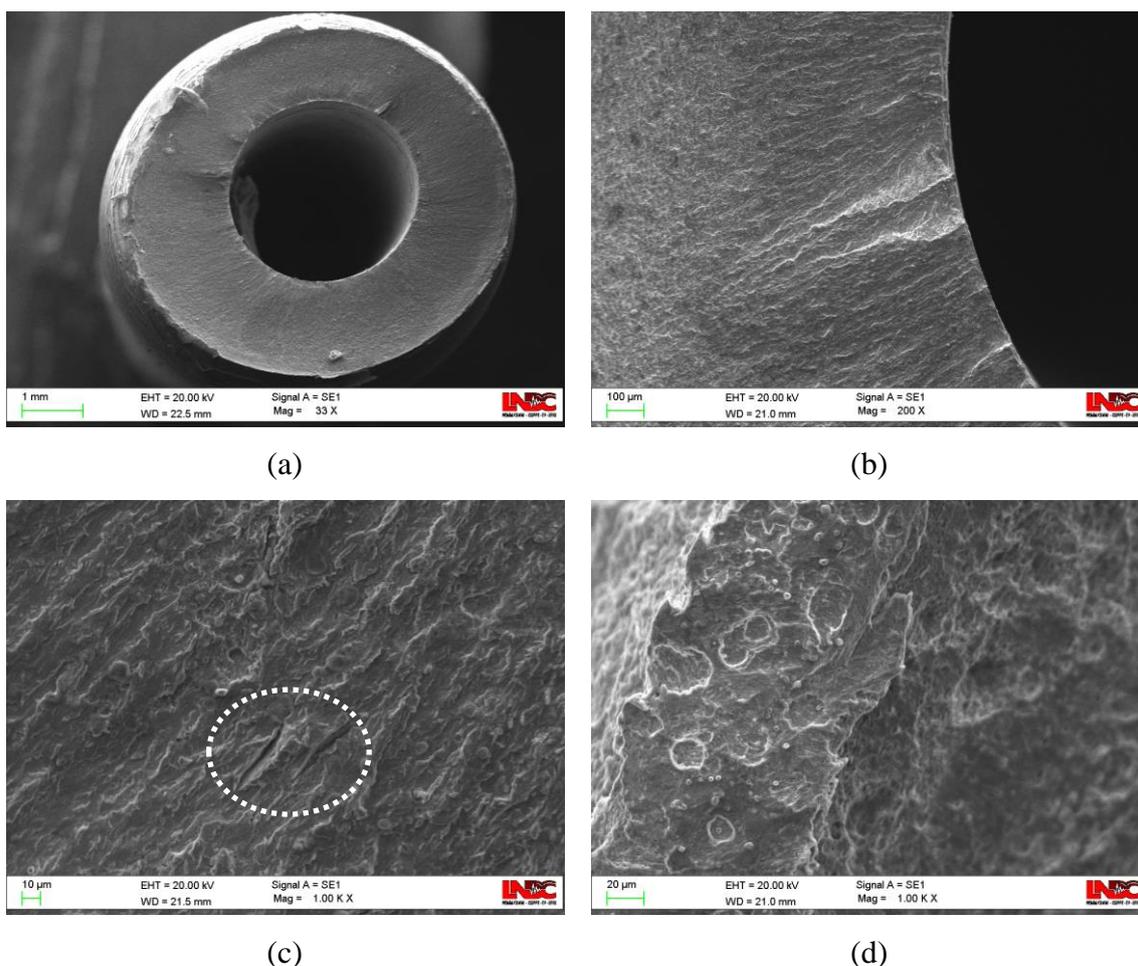


Figura 3. 259 - Análise com auxílio do MEV após o ensaio de BTM 10% H₂S

De modo geral, os resultados obtidos mostram que o teste de BTM modificado foi capaz de avaliar a susceptibilidade ao sob tensão do aço API 5L X70 em meio contendo as duas diferentes pressões parciais de H₂S. Além disso, o fato de ser possível impor o fluxo com o gás ao longo do teste permite que seja realizada a permeação *in situ*, o que é de grande valia quando se quer analisar a influência da taxa de carregamento na susceptibilidade ao trincamento sob tensão.

3.5 Resultados dos testes de permeação durante os testes de BTM

As curvas do ensaio de permeação apresentaram comportamento mais “suave” sem o “pico” inicial, tendo aumento da densidade de corrente mais suave na região de transição, até atingir o estado estacionário. As densidades de corrente no estado estacionário ficaram com valores próximos quando com parado com os resultados em célula multiteste conforme as figuras 3.30 e 3.31.

Um ponto importante desse ensaio foi o filme de níquel. Durante o carregamento o filme também foi deformado, sendo possível a detecção de hidrogênio até de 20 horas de ensaio em média, quando o filme se rompe gera ruído na detecção de hidrogênio. Por isso que os gráficos das figuras 3.30 e 3.31 só tem registro de 20 horas de permeação.

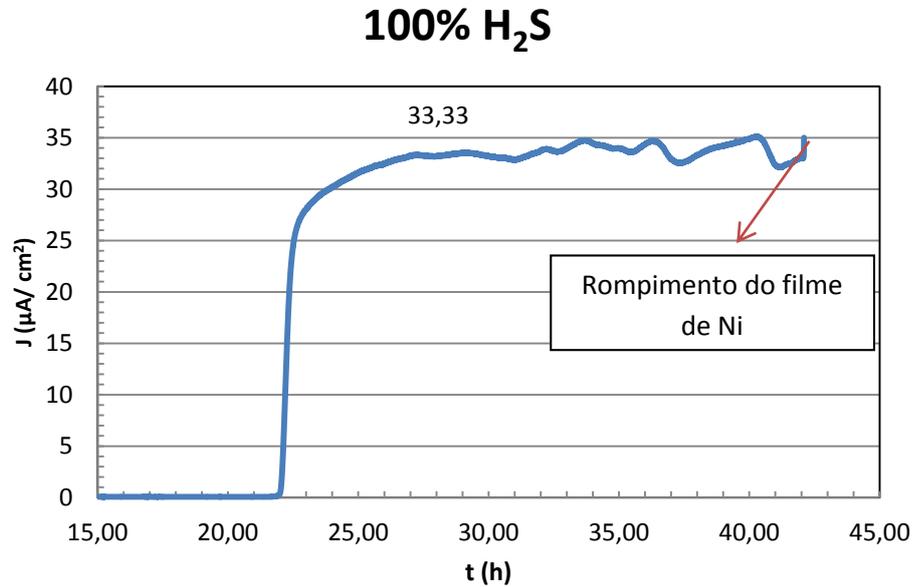


Figura 3. 30– Ensaio de permeação com solução com 100% de H₂S.

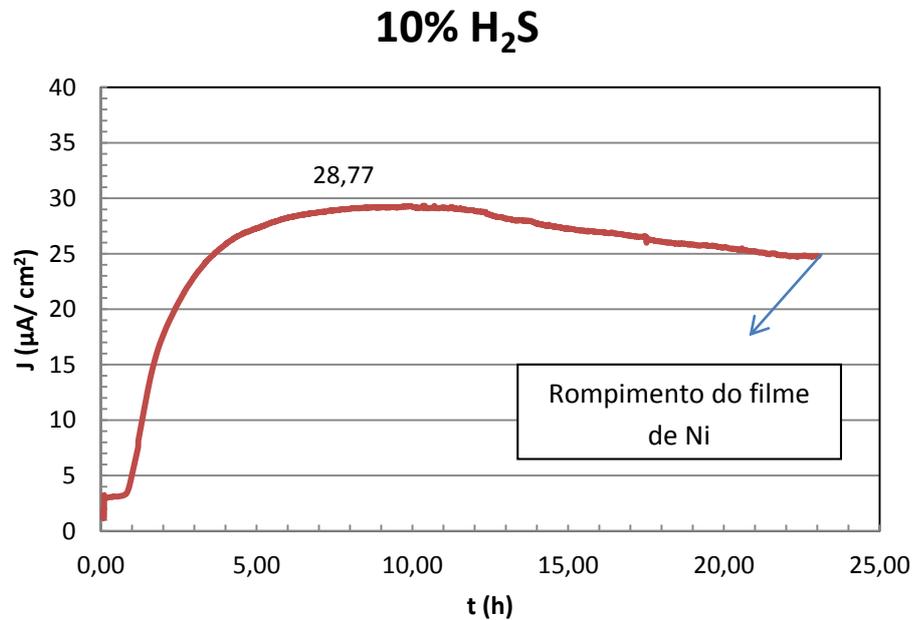


Figura 3. 31– Ensaio de permeação com solução com 10% de H₂S.

3.5.1 Comparativo - Resultado Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade para os testes de permeação realizados na célula multiteste e durante os testes de BTM

Os resultados de permeação durante o ensaio de BTM, na pressão de 1 bar, seguiu o mesmo comportamento quando comparado com os testes realizados na célula multiteste. É possível observar que o aumento da pressão parcial de H₂S de 10 para 100% promove um aumento significativo na difusividade e permeabilidade, conforme pode ser visto na tabela 3.8.

Tabela 3. 8– Resultados da difusividade, permeabilidade e solubilidade

Amostra	D (cm ² /s)	P (mol H/cm.s)	S (mol/cm ³)
10% (Multiteste)	1,2.10 ⁻⁶	4,54.10 ⁻¹²	3,43.10 ⁻²
10% (BTM)	3,7.10 ⁻⁷	1,82.10 ⁻¹¹	5,5.10 ⁻¹
100% (Multiteste)	3,56.10 ⁻⁶	1,47.10 ⁻¹¹	4,17.10 ⁻²
100% (BTM)	3,10.10 ⁻⁶	8,64.10 ⁻¹¹	2,49.10 ⁻¹

Analisando ainda a tabela 3.8, é possível tecer comentários pertinentes acerca do teste de BTM realizado concomitantemente ao de permeação. Houve diminuição significativa na difusividade do hidrogênio (aumento de solubilidade), quando comparado com os testes de permeação realizados na célula multiteste principalmente para a solução com 10% de H₂S, possivelmente, devido ao surgimento das bandas de deformação ao longo do teste. Estas bandas de deformação funcionam como sítios de baixa energia de aprisionamento.

Contudo, mesmo tendo a característica de baixa energia de aprisionamento é possível observar a influência negativa destes sítios na redução de plasticidade (redução de área e alongação) ao longo dos testes de trincamento sob tensão.

Outro ponto importante a ser destacado é que são extraídos os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade nos testes convencionais de permeação (multiteste e/ou célula de Devanathan) não é levado em consideração o aumento dos sítios de aprisionamento e, conseqüentemente, o nível de criticidade do meio poderá ser subestimado. Sendo assim, os testes de BTM utilizando o corpo-de-prova modificado possibilitou avaliar de forma conjunta a permeação de hidrogênio e a susceptibilidade ao trincamento sob tensão devido à presença deste elemento *in situ*. Este fato poderá ser de grande relevância para testes de qualificação de dutos rígidos, onde se deseja avaliar a real susceptibilidade ao trincamento sob tensão em situações envolvendo o hidrogênio

e baixa taxa de deformação. Pode-se utilizar o ensaio a carga constante, condições características às quais os chamados *risers* rígidos são submetidos.

Capítulo IV – CONCLUSÕES

4. Conclusão

- A pressão parcial de H₂S tem forte influencia na difusividade de H.
- A variação de pressão de 1bar para 10bar ocasionou o aumento da difusividade e permeabilidade, uma vez que esse aumento na pressão gera aumento de solubilidade do gás na solução, o que aumenta a taxa de corrosão, disponibilidade de hidrogênio e gradiente de concentração.
- O filme de sulfeto formado na superfície forma uma barreira que dificulta o processo corrosivo, diminuindo a taxa de corrosão e conseqüentemente a disponibilidade de hidrogênio para a permeação.
- O tempo para rompimento do corpo de prova no ensaio BTM foi menor à medida que a pressão parcial de H₂S aumentou.
- O hidrogênio teve papel importante na perda de ductilidade do aço API 5L X70, entretanto as superfícies de fratura ainda apresentaram micro cavidades.
- O ensaio BTM-modificado mostrou ser válido para avaliar a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfetos (SSC).
- Os resultados de permeação durante o ensaio de BTM-modificado apresentou estabilidade na aquisição dos dados até o rompimento do filme de Ni durante a estrição.
- Os resultados de permeação durante o ensaio de BTM-modificado quando comparado a ensaio de permeação convencional (Devanathan e multitest) apresentou aumento substancial da solubilidade de hidrogênio no aço API 5L X70. Ou seja, para estrutura carregada, o ensaio de permeação convencional pode gerar resultados subestimados.

Capítulo V – TRABALHOS FUTUROS

5. Trabalhos Futuros

- Para avaliar a influência da resistência mecânica novos ensaios de BTD - modificado podem ser feitos para aços com grau API mais elevados.
- Realizar ensaios de BTD – modificado em diferentes pressões totais (5, 15 e 20 bar).

Capítulo VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. Referências Bibliográficas

1. SLADE, M. F. N. **Relação entre a Eergia Charpy e a Ductilidade através da Espessura de Aço API 5L X80**. s.l. : Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.
2. REPAS, P. E. **Metallurgical Fundaments for HSLA Steels**. s.l. : ASM INTERNATIONAL , 1988.
3. SELLARS, C. M. **Options and Constraints for Thermomechanical Processing of Microalloyed Steel**. 1987. Vol. University of Sheffield.
4. YUE, S. **Thermomechanical Processing of Ferrous Alloys**. s.l. : McGill Uniersity; ASM Handbook 14A, p286-296.
5. NASCIMENTO, A. G. **Estudo Comparativo da Resistência à Fadiga do Aço API 5L Grau B Submetido a Tratamento Criogênico**. s.l. : Universidade de Brasília Faculdade de Tecnologia, Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, 2013.
6. CALDEIRA, E. A. **Processamento de um Aço ARBL no Laminador de Tiras a Quente da CST visando atender a Norma API 5L, Grau X70**. 2006. Vols. Universidade Federal de Minas Gerais, Tese de Mestrado.
7. GORNI, A. A. SILVEIRA, J. H. D. REIS, J. S. S. **Aços Microligados na Fabricação de Tubos Soldados com Grande Diâmetro**. Vols. Publicado na revista Tubo & Companhia, 5:26, Set-Out 2009, pág. 52-63.
8. NÓBREGA, A. C. V. BARBOSA, A. F. F. SILVA, D. R. PIMENTA, G.S. PEIXOTO, D.G. **Estudo de Caso - Corrosão Interna em Dutos Transportadores de Gás Natural**. s.l. : Laboratório de Corrosão – Departamento de Química – UFRN.
9. CRUZ, C. M. **Aços de Alta Resistência e Baixa Liga em Oleodutos e Gasodutos**. s.l. : UNISANTA - Science and Technology, p. 20 - 24, Vol. 1, No 1, 2012.
10. OKAMOTO, M. A. **Danos Causados pelo Hidrogênio em Aços API X65 e X80**. São Paulo : s.n., 2010. Tese de Mestrado da Escola Politécnica de São Paulo.
11. BALLESTEROS, F. A. **Avaliação da Resistência de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API 5L X-80 à Corrosão sob Tensão na Presença de Sulfetos e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio**. 2009. Vols. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
12. LOPES, I. F. G. **Estudo da Característica Morfológica do Aço API 5L X-70 Processado por Laminação Controlada**. Vols. Anais do XIX EAIC – 2010, UNICENTRO, Guarapuava – PR.
13. PLAUT, R. L. GORNI, A. A. NAKASHIMA, J. T. PEREIRA, M. M. SILVEIRA, J. H. D. **Estudo das Propriedades Mecânicas API X70 Produzido Através de Laminação**

Controlada. Vols. 45º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 2008.

14. NARA, Y. **Production of Line Pipe in Japan.** Vols. Metals Technology, vol. 10, nº 8, August 1983, 322-329.

15. SICILIANO, F. SILVEIRA, J. H. D. CARNEY, K. **Aços para a Indústria do Petróleo e Gás Resistentes ao Serviço Ácido: Desafios e Perspectivas.** s.l. : Tecnologia Metal Material Mineração, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 273-278, out.-dez. 2011.

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

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

18. HILL, R.T. **Offshore oil and gas development activities and challenges.** s.l. : The Minerals, Metals, and Materials Society. Proceedings of microalloyed steels for the oil and gas industry Symposium; 2007 Jan 23-26; Araxá, MG, Brazil. TMS, 2007.

19. CARREIRA, E. S. **Detecção de hidrogênio em Solução Sólida em Materiais Utilizando a Técnica de Efeito Hall Pulsado.** Rio de Janeiro : Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Dezembro de 2011.

20. LABH2, LABH2 INOVAÇÕES LTDA. **Serviços Especializados de Análise Química de Hidrogênio em Aço Através da Detecção de Hidrogênio por Efeito Hall Pulsado.** 2009.

21. ROBINSON, M.J. HUDSON, D. R. J. **Measurement of Hydrogen Concentrations in BS 4360 grade 50D Carbon-Manganese Steel Using Electrochemical Probe.** Britsh.

22. MAZZEI, L. S. **Análise de Propagação de Trincas em Aços API-5L, em Meio Contendo H₂S sob Carregamento Trativo Constante.** Rio de Janeiro : Projeto de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

23. FUKAY, Y. **The Metal-Hydrogen System.** s.l. : Springer Series in Material. Science Letters, v. 9., 1993.

24. GOLÇALVES, T. C. **Efeito do Hidrogênio na Tenacidade à Fratura do Aço 2, 25Cr-1Mo-0,25V.** s.l. : Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Eng.Metalúrgica, 2013.

25. COSTA, L. R. O. **Susceptibilidade à Fragilização pelo Hidrogênio da Junta Soldada do Aço 2,25Cr-1Mo.** s.l. : Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

26. DEVANATHAN, M. A.V., STACHURSKI, Z. **The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium.** s.l. : Proceeding Royal Society, A vol. 270, pp 90-102, 1962.

27. VIANNA, C. S, OLIVEIRA, S. P E MIRANDA, P. E. V. **Influência de Aprisionadores na Difusão do Hidrogênio em Aço API P-110**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil : Coppe/UFRJ – PEMM – Laboratório de Hidrogênio.
28. REIS, C. M. O. **Análise Microestrutural Correlacionada ao Problema de Fragilização por Hidrogênio em Aço**. s.l. : Projeto Final de Graduação. Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
29. GUERRA, J. L. M. F. **Difusividade Permeabilidade e Solubilidade do Hidrogênio na Junta Soldada do Aço 2,5Cr-1Mo-0,25V**. s.l. : Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro., 2013.
30. TORRES, L. F. L. **Influência da Microestrutura na Interação do Hidrogênio com o Aço 2,25Cr-1Mo Envelhecido**. s.l. : Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2011.
31. DE MIRANDA, P. E. V. E RODRIGUES, J. A. **Gases em metais e ligas - Fundamentos e Aplicações na Engenharia**. s.l. : Didática e Científica Ltda, 1994.
32. VELASCO, J. A. C. **Interação do Hidrogênio com Filmes Passivos na Célula Eletroquímica de Permeação**. s.l. : Tese submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro para obtenção do grau de doutor em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais. , 2007.
33. MATTOS, I. C. P. M. **Aulas Práticas de Corrosão: Permeação de Hidrogênio em Célula de Devanathan**. Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro.
34. AZEVEDO, C. BEZERRA, P. S. A. ESTEVES, F. JOIA, C. J. B. M. MATTOS, O. R. **Hydrogen Permeation Studied by Electrochemical Techniques** . s.l. : Electhochemical Acta, 1999.
35. FELISBERTI, M. I. **Estudo da Permeação de Gases em Compósitos de Polietileno**. s.l. : Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas., 1985.
36. GARRIDO, M. P. B. **Estudo do Mecanismo de Transporte de Agentes Corrosivos em Revestimentos de Proteção de Betão**. s.l. : Tese de Mestrado, Universidade do Porto., 2009.
37. MATSUSHITA, J. M. **Permeação de Hidrogênio em Aço Ultrabaixo Carbono**. Belo Horizonte - MG: UFMG (Tese de Ms.C.), 2012.
38. NACE INTERNATIONAL. <http://www.nace.org/home.aspx>. [Online] [Citado em: 2015 de 05 de 2015.] <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Hydrogen-Embrittlement/>.
39. DICK, L. F. P. **Estudos Eletroquímicos de Permeação de Hidrogênio e Determinação de Concentrações Críticas de Hidrogênio em Aço de Alta Dureza**. s.l. : Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 1986.
40. WESTLAKE, D. G. **Generalized model for Hydrogen Embrittlement**. 1969.
41. ZAPPE, C. E C., SIMS. **Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and Defects in Steel**. s.l. : Trans AIME, 1941.

42. CHAVES, R. S. **Fragilização por Hidrogênio em Aços Carbono**. 2008. Universidade Federal de Santa Catarina.
43. MAINIER, F. B. VIOLA, E. D. M. **O Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente**. Vols. Universidade Federal Fluminense, II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT'2005.
44. SILVA, V. G. **Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão sob Tensão do aço Inoxidável Superduplex UNS 32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em Meio Contendo Cl⁻, CO₂ E H₂S**. 2009. Vol. Tese de Mestrado do programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense.
45. PALMER, A.C, KING, R.A. **Subsea pipeline engineering**. s.l.: Tulsa: Pennwell Corporation; 2004. p. 196-208.
46. ZHENG, Y. NING, J. BROWN, B. YOUNG, D. NESIC, S. **Mechanistic Study of The Effect of Iron Sulfide Layers on Hydrogen Sulfide Corrosion of Carbon Steel**. s.l. : NACE international, Corrosion 2015. Paper No. 5933.
47. MA, H. CHENG, X. LI, G. CHEN, S. **The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron Under Different Conditions**. s.l. : Corrosion Science, Elsevier., 1999.
48. BIEFER, G. **The stepwise cracking of line-pipe steels in sour environments**. pp. 19-34, s.l. : Materials Performance.
49. NOZARI, L, H. S. **Influência da temperatura e da presença de H₂S no comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT grau P110 em água do mar sintética**. s.l. : Programa de pós-graduação em engenharia de Minas. metalurgica e de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
50. ZHENG, Y. **Electrochemical Mechanism and Model of H₂ S Corrosion of Carbon Steel**. 2015. Tese de Doutorado, Universidade de Ohio.
51. KOTOEESWARAN, M. **CO₂ and H₂S Corrosion in Oil Pipelines**. s.l. : Faculty of Science and Technology, Master's Thesis, University of Stavanger, Noruega., 2010.
52. SUN, W. NESIC, S. **A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel**. s.l. : NACE International, Corrosion 2007. Paper No. 07655.
53. GARCIA, L. A. C. J. **Técnicas Eletroquímicas e Respectivos Parâmetros que Viabilizem a Monitoração da Integridade de Equipamentos Utilizados no Refino de Petróleo**. 2000. Vols. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
54. MOREIRA, R. M. **Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**. 2004. Vols. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.
55. COELHO, P. P. S. **Estudo da Susceptibilidade à Corrosão sob Tensão em Atmosfera de H₂S das Armaduras de Tração de Dutos Flexíveis**. s.l. : Dissertação de Mestrado apresentado ao programa de Pós-graduação em Engenharia, Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso, Suckow da Fonseca, CEFET/RJ., 2013.

56. POLOPONSKY, I. B. **Aspectos Metalúrgicos e de Resistência à Corrosão de Juntas Soldadas com Processo de Soldagem de Topo por Resistência**. Rio de Janeiro : s.n., 2013. Dissertação de Mestrado, UFRJ/COPPE.
57. HUDGINS, C.M. MCGLASSON, R.L. MEHDIZADEH, P. **Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon an Alloys Steels**. Vols. Corrosion, Vol.22. págs. 238-251.
58. PELLICCIONE, A. S. MORAES, M. F. GALVÃO, J, L, R. MELLO, L. A. SILVA, E. S. **Análise de Falha de Equipamentos de Processos**. s.l. : Interciência, 2012. Vol. Petrobras.
59. ASTM G 129. **Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking**.
60. PARKINS, R. N. HENTHORNE. **Some Aspects of Stress Corrosion Crack Propagation in Mild Steel, Corrosion**. s.l. : Vol. 6, nº5, págs. 357-369, 1966., 1966.
61. API Specification 5L/ ISO 3183. 2007.
62. ASTM E112-96. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. West Conshohocken : Copyright © ASTM International,, 2004.
63. ASTM G148 -. **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique**. 2011.
64. PERES, R. N. ARANHA, B. S. R. FUGIVARA, C. S. **Avaliação Eletroquímica da Permeação de Hidrogênio do Aço CFF**. Grande Dourados - Mato Grosso do Sul : Encontro de Ensino Pesquisa e Extensão - ENEPEX, 2014.
65. PONTE, H. A. **Fundamentos da Eletrodeposição**. Curitiba : Notas de Aula - Eletroquímica aplicada à Corrosão. Vol. Universidade Federal do Paraná.
66. GORNI, A. A. PLAUT, R. L. NAKASHIMA, J. T. PEREIRA, M. M. SILVEIRA, J.H.D. **Estudo das Propriedades Mecânicas do Aço API X70 Produzidos Através da Laminação Controlada**. 45º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos.
67. FERREIRA, L. A, COSTADURA, R. F, ALBERTI, S. M, ZDEBSKY, S. R. **Curso de Formação de Operadores de Redinaria**. Curitiba : s.n., 2002.
68. ZHOU, C. ZHENG, S. CHEN, C. LU, G. **The effect of the ártial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel**. Beijing : s.n., 2012. Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum.
69. GARCIA. D, C, S. **Estudo da Correlação entre Corroção sob Tensão e Permeação de Hidrogênio em Aço Carbono Utilizando Técnicas Eletroquímicas para a Verificação da Influência do meio H₂S no Aço Utilizado**. Belo Horizonte - MG : Dissertação de Mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.