

IGOR ALEXANDRE FIORAVANTE

**Estudo da corrosão dos aços API 5L X65 MS e API 5L X65 MO em soluções salinas
saturadas com sulfeto de hidrogênio**

Igor Alexandre Fioravante

Estudo da corrosão dos aços API 5L X65 MS e API 5L X65 MO em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro
Coorientador: Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro

Guaratinguetá-SP
2023

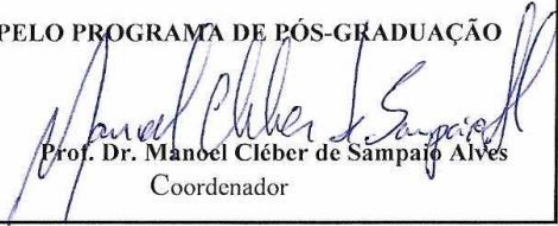
F518e	Fioravante, Igor Alexandre Estudo da corrosão dos aços API 5L X65 MS e API 5L X65 MO em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio / Igor Alexandre Fioravante - Guaratinguetá, 2023. 115 f : il. Bibliografia: f. 104-115 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro Coorientador: Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro 1. Aço - Tratamento térmico. 2. Aço - Corrosão. 3. Sulfeto de hidrogênio. I. Título. CDU 669.14(043)
-------	---

IGOR ALEXANDRE FIORAVANTE

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

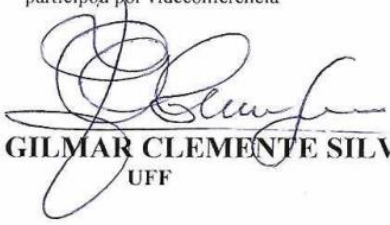

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Orientador - UNESP


Prof. Dr. GILBERT SILVA
UNIFEI

participou por videoconferência


Prof. Dr. GILMAR CLEMENTE SILVA
UFF


Prof. Dr. EDUARDO GONCALVES CIAPINA
UNESP


Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
UNESP

FEVEREIRO de 2023

DADOS CURRICULARES

IGOR ALEXANDRE FIORAVANTE

NASCIMENTO	25/08/1979 - Taquaritinga/SP
FILIAÇÃO	Maria Ângela Fioravante
2005/2008	Graduação - Tecnologia de Produção Industrial Fatec - Taquaritinga
2010/2011	Licenciatura - Mecânica Fatec - Americana
2016/2017	Mestrado - Design de Produto, Tecnologia e Inovação Unifatea – Lorena
2016/2017	Pós-graduação - Especialização em Educação Profissional e Tecnológica São Luís – Jaboticabal
2018/2018	Pós-graduação em Gestão de Projetos. Instituto Nacional de Educação, INE, Brasil.
2019/2020	Pós-graduação - Especialização em Formação Didático-Pedagógica para Cursos na Modalidade a Distância. Univesp - São Paulo

Dedicatória

À Aracelli, esposa, amiga e companheira, pelo amor e cuidado para comigo, presença decisiva
e maior incentivadora em tudo que faço.
À Camily Vitória, filha amada, razão maior dos meus esforços.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que me concedeu o privilégio de viver com saúde e a oportunidade de aprender, também de conhecer durante minha jornada aqui na Terra pessoas fascinantes que passam na minha vida e contribuem para meu crescimento, não só profissional, mas como pessoa.

Agradeço a uma pessoa especial que se faz presente em minha vida em todos os momentos, me guiando e orientando, mesmo não estando fisicamente por perto e nem se encontrando mais nesse plano, meu muito obrigado!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro, por ter acreditado em mim, quer seja como profissional, quer seja na consolidação da construção dos conhecimentos adquiridos. Gostaria de expressar minha profunda gratidão e levarei sempre comigo no coração como um ser humano muito especial, que Deus concedeu-me o privilégio de conhecer. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro, por sua orientação e dedicação.

Aos professores Dr. Roberto Zenhei Nakazato e Dra. Heloisa Andréa Acciari pela preciosa contribuição e atenção ao longo do meu percurso no programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica da FEG/UNESP.

Aos professores Peterson Luiz Ferrandini, Rogério Luiz Hein e Marcelo dos Santos Pereira pelo auxílio e apoio durante as aquisições e análises dos resultados experimentais.

À Fatec-Cruzeiro, à diretora Prof. Dra. Benedita Hirene de França Heringer e ao coordenador Prof. Me. Aníbal Evaristo Fernandes pelo apoio e colaboração durante esse meu trajeto.

Aos meus amigos, Jorge Luís Rosa e Rafael Resende pelo suporte e valiosíssima contribuição durante cada etapa do desenvolvimento desta pesquisa.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo aporte financeiro na realização desta pesquisa processo n.º 2017/11361-5.

À FEG/UNESP, instituição que me concedeu recursos, oportunidade de estudar, pesquisar e alcançar mais um importante e valioso grau acadêmico.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar (1829 – 1877)

RESUMO

A corrosão ácida tem sido um problema para a indústria de exploração e extração de petróleo por várias décadas, ela pode se manifestar de diferentes maneiras e uma delas é a formação de escamas nas paredes internas dos dutos. A premissa deste trabalho foi estudar as propriedades químicas e microestruturais dos aços API 5L X65MS (*sour service*) e API 5L X65MO (*sweet service*) utilizados na indústria de petróleo e gás para fabricação de tubos, bem como avaliar vulnerabilidade à fragilização por hidrogênio desses aços quando expostos a ambientes diversos contendo H_2S e CO_2 , com foco no entendimento das condições de formação e precipitação da mackinawita e pirrotita e seus efeitos nos processos corrosivos. Os aços API 5L X65 foram caracterizados por meio de medidas de potencial em circuito aberto e registro de curvas de polarização potenciodinâmica em solução ANSI/NACE TM0177A, ensaios de imersão em ambiente com H_2S puro e misturas com CO_2 nas seguintes proporções 4:1 e 4:2 respectivamente, além de ensaios de permeação de hidrogênio em solução composta por H_2SO_4 0,05 mol/L e NH_4SCN 0,030 g/L. Os resultados demonstraram que o aço API 5L X65MS apresentou microestruturas mais finas em comparação com a liga API 5L X65MO, como: grãos mais refinados em aproximadamente 33%; potencial de corrosão superior tanto em solução desaerada quanto na solução saturada em 8,71% e 14,7%, respectivamente, e taxa de corrosão inferior em aproximadamente 15% (6,4 mm/ano e 7,5 mm/ano).

PALAVRAS-CHAVE: Aços API 5LX65; Corrosão Ácida; Sulfeto de Hidrogênio; Monossulfetos de Ferro; Mackinawita; Pirrotita.

ABSTRACT

Acid corrosion has been a problem for the oil exploration and extraction industry for several decades, it can manifest itself in different ways and one of them is the formation of scales on the inner walls of the ducts. The premise of this work was to study the chemical and microstructural properties of the steels API 5L X65MS (sour service) and API 5L X65MO (sweet service) used in the oil and gas industry for pipe manufacturing, as well as to evaluate vulnerability to hydrogen embrittlement of these steels when they are exposed to diverse environments containing H_2S and CO_2 , focusing on understanding the conditions of formation and precipitation of mackinawite and pyrrhotite and their effects on corrosive processes. API 5L X65 steels were characterized by means of open circuit potential measurements and recording of potentiodynamic polarization curves in ANSI/NACE TM0177A solution, immersion tests in the environment with pure H_2S and mixtures with CO_2 in the following proportions 4:1 and 4:2 respectively, in addition to hydrogen permeation tests in solution composed of H_2SO_4 (0.05 mol/L) and NH_4SCN (0.030 g/L). The results demonstrated that the API 5L X65MS steel presented finer microstructures compared to the API 5L X65MO alloy, such as: more refined grains by approximately 33%; superior corrosion potential in both deaerated solution and saturated solution by 8.71% and 14.7% respectively, and lower corrosion rate by approximately 15% (6.4 mm/year and 7.5 mm/year).

KEY-WORDS: API 5LX65 Steel; Sour Corrosion; Hydrogen Sulfide; Iron Monosulfide; Mackinawite; Pyrrhotite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Projeção de crescimento na demanda por tipo de combustível mboe/d: milhões de barris de óleo equivalente por dia.....	15
Figura 2 - Ilustração da secção transversal de um oleoduto mostrando a casca formada pela corrosão ácida	18
Figura 3 - Ilustração da corrosão do aço carbono mostrando a permeação de hidrogênio.....	19
Figura 4 - Efeito da pH_2S em pH a 25 °C.....	21
Figura 5 - Espécies contendo enxofre em função do pH (a) e espécies de $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ em meio ácido (b).....	22
Figura 6 - Diagrama simplificado de Pourbaix para o Sistema S- H_2O a 25 °C mostrando o efeito do pH_2S na formação de enxofre	23
Figura 7 - Frações de espécies de polissulfetos em função do pH	24
Figura 8 - Diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe- H_2O a 25 °C.....	25
Figura 9 - Influência do pH nas solubilidades de FeS e Fe (OH) $_2$ a 25 °C	27
Figura 10 - Diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe- H_2O - H_2S a 25 °C, considerando o efeito da pH_2S sobre a formação de mackinawita (a, b) e pirrotita (c, d)	30
Figura 11 - Distribuição de espécies contendo ferro e enxofre em solução aquosa.....	31
Figura 12 - Distribuição das espécies contendo ferro e solubilidade da mackinawita em função da concentração de cloreto	32
Figura 13 - Fragilização por hidrogênio nos aços	34
Figura 14 - Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio: a) corrosão intergranular; b) teoria da pressão; c) reação catódica e d) teoria da decoesão.....	36
Figura 15 - Mecanismo de trincamento induzido por hidrogênio no aço.....	38
Figura 16 - Trinca induzida por hidrogênio em aço API.....	38
Figura 17 - Bolhas superficiais causadas pelo hidrogênio de um aço API (a) e Micrografia da seção transversal de uma das bolhas, analisada por microscopia óptica (b)	39
Figura 18 - Trincamento sob tensão por sulfeto	40
Figura 19 - Mecanismo anódico do SSC	40
Figura 20 - Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão em uma estrutura metálica.....	42
Figura 21 - Desenvolvimento dos aços API 5L.....	43
Figura 22 - Curva tensão/deformação – medição, controle e ensaios	45
Figura 23 - Esquema que ilustra algumas etapas da laminação controlada.....	52

Figura 24 - Arranjo experimental para determinação do potencial de ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência	54
Figura 25 - Variação do potencial de corrosão versus tempo.....	55
Figura 26 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização	56
Figura 27 - Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por ativação	57
Figura 28 - Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por difusão.....	57
Figura 29 - Representação esquemática do método de extrapolação da reta de Tafel	58
Figura 30 - Representação esquemática da célula de permeação eletroquímica.....	60
Figura 31 - Fabricação de tubos pelo processo UOE-SAWL.....	61
Figura 32 - Posições para retirada de amostras em tubos SAWL	62
Figura 33 - Serra de precisão de baixa velocidade-Allied TechCut 4	63
Figura 34 - Prensa utilizada para embutimento das amostras	64
Figura 35 - Amostras seccionadas embutidas a quente	64
Figura 36 - Politriz automática Allied MetPrep 3 e sistema de dosagem AD-5	65
Figura 37 - Microscópio óptico ZEISS Imager.Z2m.....	66
Figura 38 - Esquema de uma matriz 10 X 10 sobre a amostra.....	67
Figura 39 - Vista parcial em perspectiva do laboratório de Eletroquímica e Corrosão do departamento de Química e Energia (DQE)-FEG-UNESP	68
Figura 40 - Célula eletroquímica modelo flat utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	69
Figura 41 - Desenho em corte detalhamento da célula eletroquímica.....	70
Figura 42 - Potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N, Metrohm.....	70
Figura 43 - Arranjo experimental utilizado no ensaio de permeação de hidrogênio.....	72
Figura 44 - Célula B confeccionada utilizada nos ensaios de imersão.....	73
Figura 45 - Célula B durante a realização do ensaio de imersão.....	74
Figura 46 - Difratorômetro Bruker D8 Advance ECO	75
Figura 47 - Microestrutura da liga API 5L X65MS (a) e (b) e API 5L X65MO (c) e (d).....	78
Figura 48 - Curvas de OCP dos aços: API 5L X65MO e X65MS na solução NACE 0177-A desaerada com N ₂ e saturada com H ₂ S	81
Figura 49 - Curvas de OCP dos aços: (A) API 5L X65MS e (B) X65MO na solução	82
Figura 50 - Curvas de polarização dos aços: API 5L X65MS e X65MO	84
Figura 51 - Curvas de polarização dos aços: (a) API 5L X65MS e (b) e X65MO na.....	85
Figura 52 - Curvas de permeação de hidrogênio dos aços X65MS e X65MO saturada com H ₂ S e desaerada com N ₂	86

Figura 53 - Curvas de permeação de hidrogênio dos aços X65MS e X65MO e desaerada com N ₂ saturada com H ₂ S e CO ₂ mistura 4:1 e 4:2	88
Figura 54 - Taxa de corrosão das amostras API 5L X65MS (A) e API 5L X65MO (B).....	89
Figura 55 - Difratoograma apresentado para segunda condição imerso X65MO	91
Figura 56 - Difratoograma apresentado para segunda condição suspenso X65MO.....	91
Figura 57 - Difratoograma apresentado para segunda condição imerso X65MS	92
Figura 58 - Difratoograma apresentado para segunda condição suspenso X65MS	92
Figura 59 - Difratoograma apresentado para terceira condição imerso X65MO	93
Figura 60 - Difratoograma apresentado para terceira condição suspenso X65MO.....	94
Figura 61 - Difratoograma apresentado para terceira condição imerso X65MS	94
Figura 62 - Difratoograma apresentado para terceira condição suspenso X65MS	95
Figura 63 - Difratoograma apresentado para quarta condição imerso X65MO	96
Figura 64 - Difratoograma apresentado para quarta condição suspenso X65MO.....	96
Figura 65 - Difratoograma apresentado para quarta condição imerso X65MS.....	97
Figura 66 - Difratoograma apresentado para quarta condição suspenso X65MS	97
Figura 67 - Difratoograma apresentado para X65MO imerso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio.....	98
Figura 68 - Difratoograma apresentado para X65MO suspenso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio.....	99
Figura 69 - Difratoograma apresentado para X65MS imerso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio.....	99
Figura 70 - Difratoograma apresentado para X65MS suspenso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação de propriedades mecânicas para os graus API 5L em tubo.....	45
Tabela 2 - Requisitos de composição química para os graus de aço API 5L PSL2 em % de peso máximo	46
Tabela 3 - Condições para cada etapa de preparação metalográfica politriz rotativa automática utilizada nos aços X65MO e X65MS	65
Tabela 4 – Resultado da análise da composição química das ligas API 5L X65MS e X65MO	76
Tabela 5 - Tamanho de grãos dos aços API 5L X65MO e API 5L X65MS	79
Tabela 6 - Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização: aços API5L X65-MS e X65-MO, na solução NACE TM0177-A, desaerada com N ₂ e saturadas com H ₂ S	84
Tabela 7 - Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização para os aços API5L X65-MS e X65-MO, na solução NACE TM0177-A, desaerada com N ₂ e saturadas com H ₂ S + CO ₂ (4:1) e (4:2)	85
Tabela 8 - Valores de taxa de corrosão das amostras API 5L X65MO/MS	89

SUMÁRIO

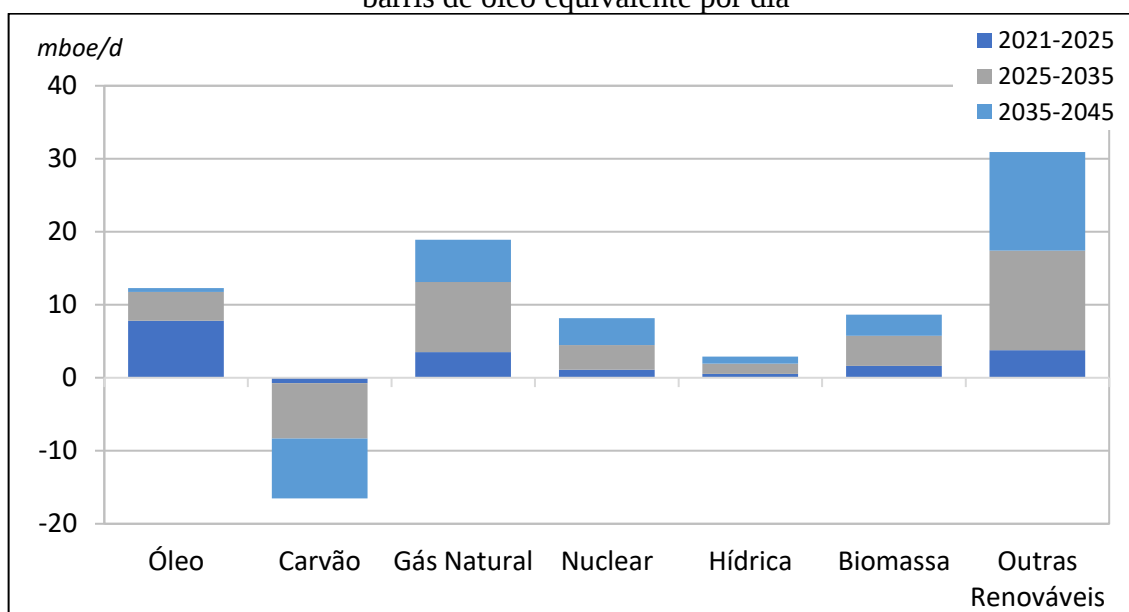
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DA CORROSÃO ÁCIDA	18
2.1.1 Sulfeto de hidrogênio em solução aquosa	20
2.1.2 Ferro em solução aquosa.....	25
2.1.3 Ferro e sulfeto de hidrogênio em solução aquosa	26
2.2 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	34
2.2.1 Mecanismos de fragilização por hidrogênio.....	35
2.3 TIPOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO	36
2.3.1 Trincas induzidas por hidrogênio (HIC)	37
2.3.2 Empolamento por hidrogênio (HB)	39
2.3.3 Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC)	39
2.3.4 Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão (SOHIC)	41
2.4 AÇOS UTILIZADOS EM SISTEMAS DE DUTOS	42
2.4.1 Influência da composição química nos aços API 5L	47
2.4.1.2 Manganês.....	47
2.4.1.3 Silício.....	47
2.4.1.4 Cálcio.....	48
2.4.1.5 Nióbio	48
2.4.1.6 Vanádio.....	48
2.4.1.7 Titânio.....	49
2.4.1.8 Enxofre	49
2.4.1.9 Fósforo.....	50
2.4.2 Especificação e classificação dos aços ARBL conforme norma API 5L.....	50
2.4.3 Processo de laminação controlada de aços ARBL.....	50
2.4.4 Laminação controlada com resfriamento acelerado	51
2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO	53
2.5.1 Medidas de potencial em circuito aberto (OCP).....	53
2.5.2 Polarização potenciodinâmica	55
2.5.3 Permeação de hidrogênio.....	59

3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 MATERIAL UTILIZADO NO ENSAIO.....	61
3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	62
3.3 MEIOS DE TESTE	62
3.3.1 Soluções utilizadas nos ensaios	62
3.3.2 Preparação das amostras metalográficas	63
3.3.3 Microscopia óptica.....	66
3.3.4 Ensaio eletroquímicos aplicados ao estudo da corrosão.....	67
3.4 ENSAIO DE IMERSÃO	72
3.5 ENSAIO DE DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	76
4.2 ANÁLISE METALOGRAFICA	78
4.2.1 Micrografia.....	78
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	80
4.3.1 Medidas de potencial de circuito aberto.....	80
4.3.2 Medidas de curvas de polarização potenciodinâmica	82
4.3.3 Medidas de permeação de hidrogênio	85
4.3.4 Taxa de corrosão (mm/ano) por perda de massa.....	88
4.4 DIFRAÇÃO RAIO-X.....	90
4.4.1 Resultados difratometria de raios X (DRX).....	90
4.4.1.1 Resultados difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na segunda condição	90
4.4.1.2 Resultado difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na terceira condição	93
4.4.1.3 Resultados difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na quarta condição	95
4.4.1.4 Resultados difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio.....	98
5 CONCLUSÃO.....	101
5.1 TRABALHOS FUTUROS	102
5.2 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS	102
5.2.1 Artigos completos publicados em periódicos	102
5.2.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos.....	102
5.2.3 Resumos publicados em anais de congressos	103
5.2.4 Outros cursos	103
REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um contínuo crescimento na demanda de combustíveis fósseis e seus derivados. Apesar dos esforços de organizações internacionais para diversificar os recursos e matrizes energéticas, as projeções atuais indicam maior demanda por petróleo e gás natural nos próximos 20 anos (Figura 1).

Figura 1 - Projeção de crescimento na demanda por tipo de combustível mboe/d: milhões de barris de óleo equivalente por dia



Fonte: Adaptado de OPEC (2021).

Esta demanda, aliada ao desejo de muitos países em obter autonomia energética, levou ao aumento das operações de prospecção e exploração de poços em áreas geológicas de difícil acesso (ártico, águas profundas, ultraprofundas, etc.), junto a isso, a extração de fluidos mais ácidos.

Devido à extração de fluidos mais ácidos, tem havido problemas graves de corrosão com maior frequência, reduzindo a vida útil dos dutos em apenas alguns anos (IANNUZZI, BARNOUSH e JOHNSEN, 2017).

Os materiais de aço de baixo carbono são amplamente empregados nas indústrias de produção de petróleo e gás conveniente à sua disponibilidade, maleabilidade, ductilidade e custo relativamente baixo. No entanto, quando há sulfeto de hidrogênio e salmoura no óleo, esse meio se torna tão agressivo que leva à corrosão desses materiais (GREEN *et al.*, 1994; KASHKOVSKIY, KUZNETSOV e KAZANSKY, 2012).

A fragilização por hidrogênio, dentre os tipos de corrosão localizada, se destaca como a forma mais grave de corrosão. Nesse processo, uma quantidade de hidrogênio é reduzida durante a reação de corrosão e se difunde pelo aço, acumulando-se em defeitos cristalinos e descontinuidades microestruturais como inclusões, poros, etc. Sendo assim, a pressurização do hidrogênio leva ao desenvolvimento de trincas e eventual rompimento do duto (KANE, HUNTLEY e GLAND, 1998; ELBOUJDANI, REVIE, 2009; HINCAPIE-LADINO, 2016; MOHTADI-BONAB, 2017; FIGUEREDO *et al.*, 2018; SINGH *et al.*, 2019).

Conforme ocorre a passagem de fluido, o sulfeto de hidrogênio pode reagir com esses compostos para formar monossulfetos ou polissulfetos. Diferentes sulfetos de ferro foram identificados em produtos de corrosão em dutos, sendo os principais: mackinawita tetragonal (FeS) e pirrotita hexagonal/monoclínica (Fe_{1-x}S com $x = 0$ a $0,17$), ambos relativamente estáveis em meio ácido livre de oxigênio. Polissulfetos, como greigita (Fe_3S_4) e pirita (FeS_2) são formados por oxidação parcial de monossulfetos, provavelmente por causa da introdução de ar durante a perfuração ou recuperação secundária de petróleo (MORSE *et al.*, 1987; SMITH, 2003; WEN *et al.*, 2018).

Estudos utilizando diferentes técnicas de corrosão em meio aquoso, têm dado uma contribuição significativa neste sentido. Água do mar sintética e outras soluções salinas contendo sulfeto de hidrogênio têm sido frequentemente utilizadas como meio corrosivo, possivelmente, devido a esses meios terem uma composição química semelhante à água emulsionada em óleo. No entanto, os resultados obtidos em tempos de exposição relativamente curtos à temperatura ambiente conduziram a um ou dois tipos de sulfetos de ferro, mackinawita e pirrotita (NACE, 2016; DAVYDOV, ALEKSEEVA e GAEV, 2020).

Assim, o presente trabalho visa ampliar o entendimento sobre as condições de formação e precipitação dessas fases e seus efeitos nos processos de corrosão envolvendo aços de baixo carbono, na presença de H_2S e CO_2 naturais do petróleo cru. Para tal fim, foram realizados ensaios eletroquímicos em meio aquoso ácido contendo sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono, conforme norma NACE TM 0177A.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento de corrosão das ligas API 5L X65 MS e API 5L X65 MO em meio saturado de sulfeto de hidrogênio, por meio de técnicas eletroquímicas.

1.1.2 Objetivos específicos

Realizar ensaios eletroquímicos de potencial em Circuito Aberto com o Tempo (OCP – *Open Circuit Potential*); de polarização potenciodinâmica e de permeação eletroquímica de hidrogênio para avaliar de forma eficiente o comportamento das ligas em meio saturado com H_2S e CO_2 .

Realizar ensaios metalográficos com o intuito de avaliar a microestrutura dos aços API 5L X65 MS e API 5L X65 MO.

Realizar ensaios de XRD (*X-Ray Diffraction*) para identificar os produtos da corrosão em meios ricos de H_2S e CO_2 .

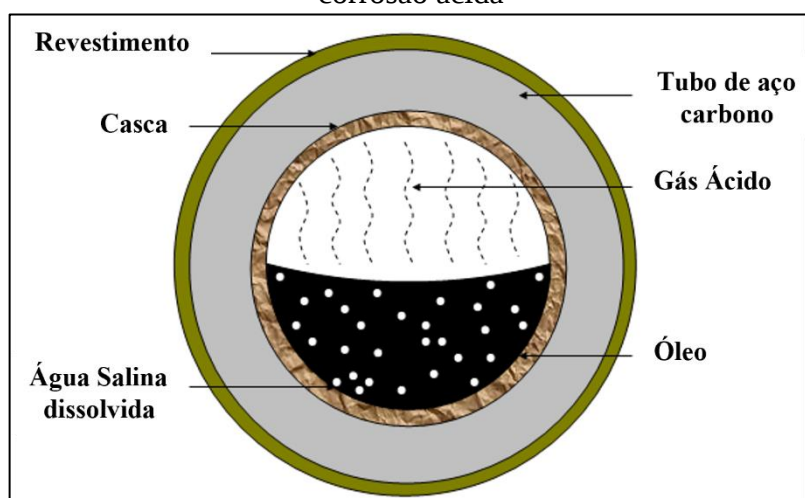
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DA CORROSÃO ÁCIDA

A corrosão geral é comumente manifestada pela formação de cascas de monossulfetos e polissulfetos de ferro nas paredes internas de dutos e válvulas, podendo causar problemas nos sistemas de bombeamento, como representado na Figura 2 (POPOOLA *et al.*, 2013; MAHMOUD *et al.*, 2015).

Embora as consequências da corrosão sejam conhecidas, as causas e os mecanismos pelos quais cada fenômeno ocorre ainda não são bem compreendidos. Existem dois fatores que contribuem para esta situação, que são: uma correlação de múltiplos parâmetros que influenciam a corrosão e as limitações dos sistemas de teste de laboratório para reproduzir as reais condições internas dos dutos durante a extração e transporte de óleos (CAO, HE e GAO, 2017).

Figura 2 - Ilustração da secção transversal de um oleoduto mostrando a casca formada pela corrosão ácida

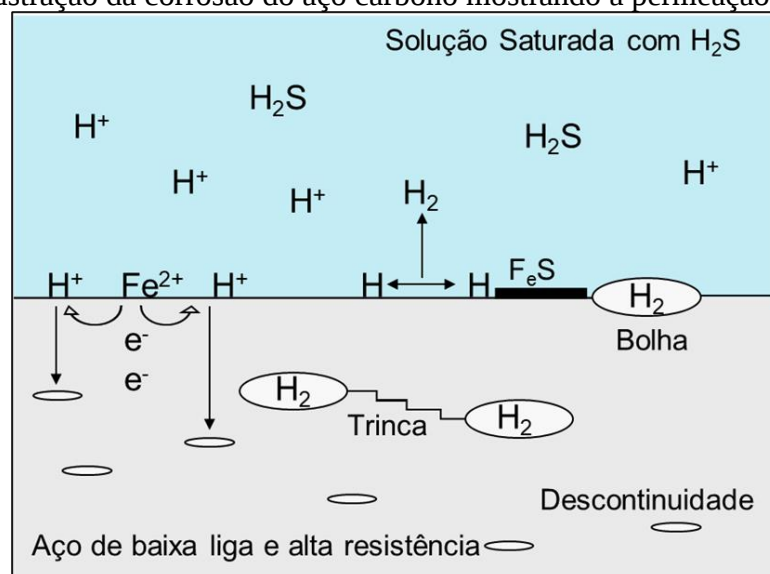


Fonte: Adaptado de OPEC (2016).

Muitos especialistas em petróleo estudaram os processos corrosivos dos aços carbono em ambientes corrosivos. A experiência prática combinada com a pesquisa científica permitiu discernir quais produtos de corrosão foram formados durante as operações de extração e produção de petróleo. Geralmente, um duto de aço carbono contém uma camada relativamente contínua de óxido de ferro e oxihidróxidos (hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetita Fe_3O_4 , lepidocrócito $\gamma\text{-FeOOH}$ e goethita $\alpha\text{-FeOOH}$) formada espontaneamente no ar que não é removida antes da instalação (TAKAHASHI *et al.*, 2005).

A fragilização por hidrogênio se ressalta pela forma de corrosão mais severa. Parte do hidrogênio nesse processo é reduzido durante a reação de corrosão, penetra no aço e se acumula nas regiões de aprisionamento na rede cristalina: defeitos puntiformes (lacunas), defeitos lineares (discordâncias), defeitos bidimensionais (contornos de grãos, principalmente junção tripla de grãos) e descontinuidades (poros, contornos de segundas fases como Fe_3C , inclusões não metálicas como MnS , impurezas metálicas como Pb e Sn de elevado sobrepotencial de hidrogênio, impurezas não metálicas como Al_2O_3 e CaO e segregações decorrentes de excessos de P e S) (GREEN *et al.*, 1994; MOHTADI-BONAB, ESKANDARI, 2017). Os átomos de hidrogênio podem interagir com os elementos de liga ou cátions nesses locais e diminuir a energia reticular (decoesão). Também, os átomos de hidrogênio podem se recombinar, pressurizando esses locais e causar estresse que conduz à formação de bolhas próximas à superfície do aço e rachaduras internas, comumente alinhadas na direção da laminação da chapa que deu origem ao tubo, como apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Ilustração da corrosão do aço carbono mostrando a permeação de hidrogênio



Fonte: Adaptado de Paula (2017).

Quando tensões são aplicadas, microtrincas nucleiam-se na superfície, propagando-se ao longo da espessura do tubo e podem juntar-se às rachaduras internas causando a falha catastrófica da tubulação (KANE, HUNTLEY e GLAND, 1998).

Ainda, como explanado, sobre as consequências da corrosão serem conhecidas, a combinação de fatores que determinam a composição e as características físico-químicas da camada permanece obscura. Esta é inicialmente composta por mackinawita sendo relativamente estável na ausência de oxigênio. Em altas pressões parciais de sulfeto de hidrogênio ou em altas

temperaturas, outros sulfetos mais estáveis, como troilita e pirrotita, são formados. Assim, a proteção da camada é aumentada pela formação desses novos compostos. Uma entrada indesejável de ar nos dutos durante as operações de perfuração e recuperação de óleo altera a composição da casca e, portanto, polissulfetos, óxidos e oxihidróxidos também podem ser encontrados como produtos de corrosão (GOJIĆ, KOSEC e VEHOVAR, 1998).

2.1.1 Sulfeto de hidrogênio em solução aquosa

O H_2S é um gás relativamente solúvel em água à temperatura ambiente. Quando é dissolvido, forma um ácido diprótico muito fraco, também conhecido como ácido hidrossulfúrico ($H_2S_{(aq)}$) equações (1 a 3). Na literatura, existem múltiplas constantes de dissociação para tal ácido (K_{a1} e K_{a2}), particularmente para a segunda dissociação que envolve concentrações muito baixas de espécies iônicas (MYERS, 1986; SUN, NEŠIĆ e YOUNG, 2008).



Neste estudo, os valores intermediários para $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-14}$ foram usados para calcular as concentrações de equilíbrio. Frente aos baixos valores dessas constantes e uma ampla diferença entre elas, o pH de uma solução aquosa pode ser determinado pela primeira dissociação. Uma vez que, a concentração analítica de H_2S é maior do que sua concentração efetiva, é mais apropriado escrever uma expressão de equilíbrio envolvendo a pressão de H_2S (pH_2S). Embora a lei de Henry seja estritamente voltada para gases que não interagem com o solvente, ela requer baixa pH_2S ($\leq 1,0$ atm) e condições de temperatura ambiente. Da expressão da lei de Henry para H_2S na água a 25 °C ($K_H = 0,1013 \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) é possível obter uma equação relacionando pH e pH_2S equação (4) (SANDER, 2015).

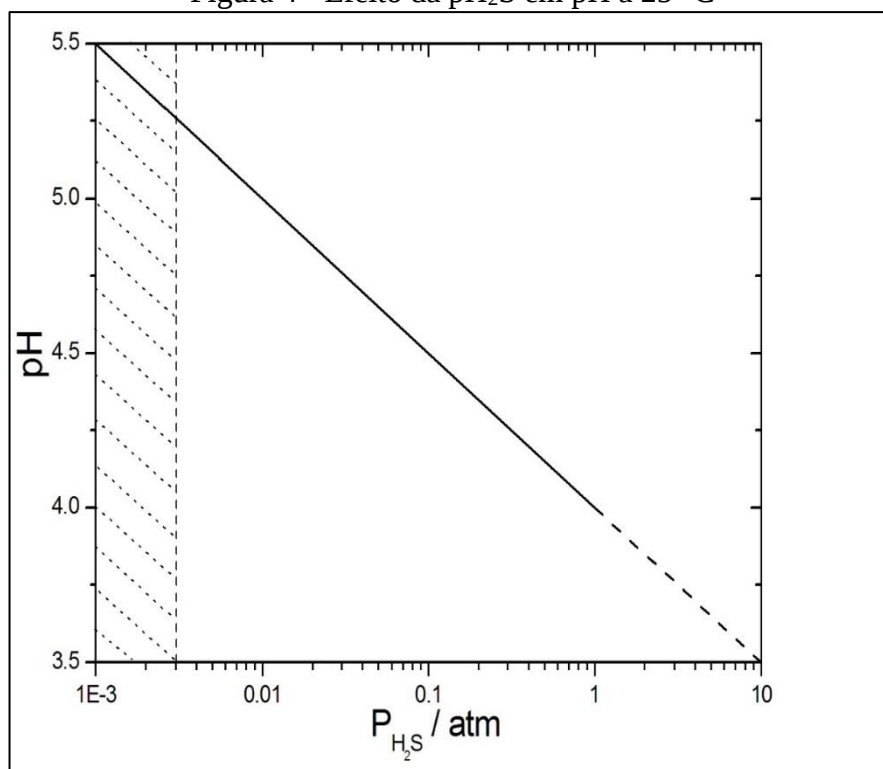
$$pH = 4,0 - 0,5 \log pH_2S \quad (4)$$

A Figura 4 exibe uma representação gráfica da equação (4). Ela revela duas características deste gás em soluções aquosas:

- i. As soluções saturadas são ligeiramente ácidas nas pressões normais;
- ii. Para aumentar o pH em uma unidade, é necessário diminuir a pH_2S por duas ordens de magnitude.

Destaca-se uma região tracejada formada por diferentes condições de pH e pH_2S que são consideradas como não ácidas. Indústrias de petróleo e gás natural, por meio de padrões estabelecidos, determinaram um valor empírico de 0,003 atm para pH_2S , ou seja, abaixo deste valor, a acidez da fase aquosa no óleo não afeta a vida útil dos dutos (BADRAK, 2018). Para uma determinada pH_2S nesta região, o pH varia principalmente conforme a concentração relativa dos ácidos fórmico, acético e carbônico presentes na água produzida (FIORAVANTE *et al.*, 2019). Assim, a química da água pode ser um contribuinte importante para entender melhor a corrosão de dutos.

Figura 4 - Efeito da pH_2S em pH a 25 °C

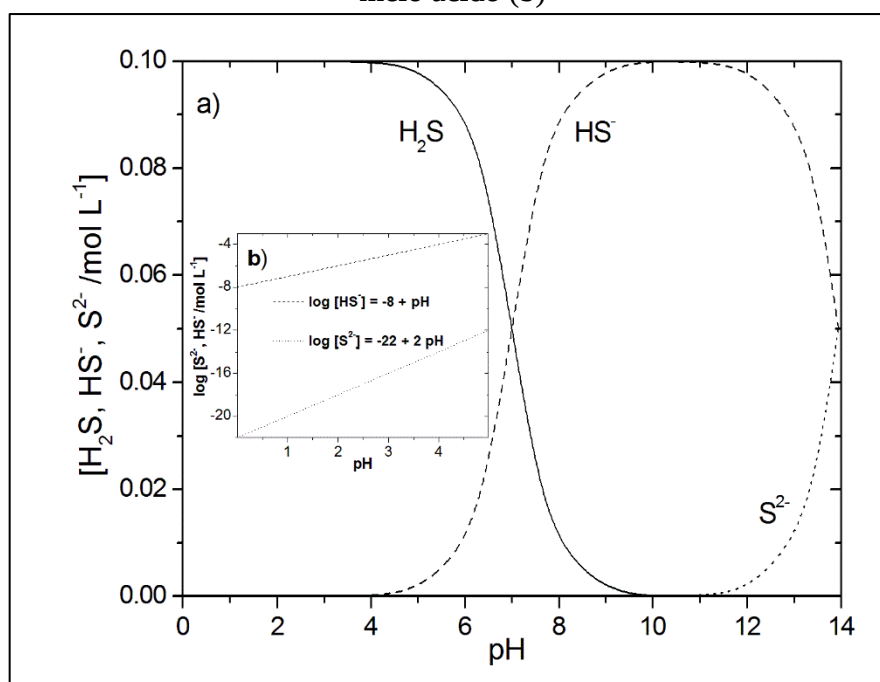


Fonte: ISO 15156-2 (2009); Sander (2015).

Se o pH for alterado em constante pH_2S e temperatura, o equilíbrio será perturbado e uma nova proporção de espécies de sulfeto será estabelecida para a solução. A relação entre as espécies contendo enxofre e o pH pode ser calculada usando a equação de Henderson-Hasselbalch pela expressão da constante de dissociação (K_{a1}) para valores de pH inferiores a 7,0 e a expressão da constante de hidrólise ($K_h = 1,0$) para valores de pH maiores ou iguais a 7

(SKOOG, 2014). A Figura 5 ilustra as concentrações de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ em função do pH para a concentração total de enxofre contendo espécies em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que foi determinado para $p\text{H}_2\text{S} = 1,0 \text{ atm}$ a 25°C .

Figura 5 - Espécies contendo enxofre em função do pH (a) e espécies de $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ em meio ácido (b)

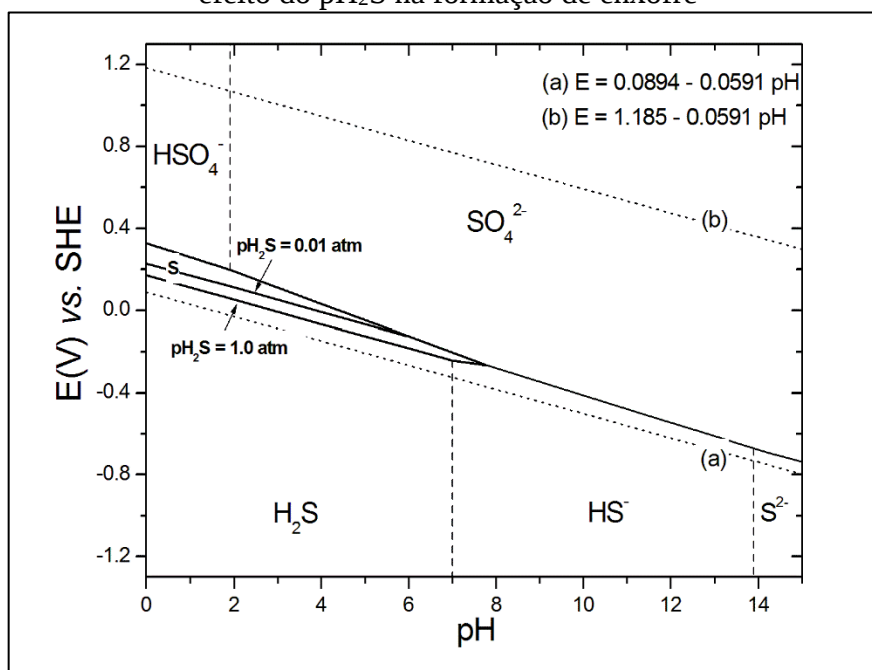


Fonte: SKOOG (2014).

A Figura 5a indica que para valores de pH abaixo de 4,0 o $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ está presente principalmente em sua forma molecular, mas há pequenas concentrações de $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ que estão prontos para reagir, mesmo nesta faixa de pH. Essas concentrações podem ser estimadas a partir de K_{a1} e $K_{a1}K_{a2}$ (dissociação total), respectivamente, assumindo que $[\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 5b mostra a variação da concentração de espécies iônicas em uma faixa de pH ácido em detalhes. Observa-se que, em soluções altamente ácidas, apenas os sulfetos de metal de transição mais insolúveis podem precipitar.

No diagrama de Pourbaix representado na Figura 6, regiões de estabilidade de espécies contendo enxofre são indicadas entre as linhas que representam reações redox e ácido-base entre espécies que podem estar em equilíbrio (POURBAIX, 1974).

Figura 6 - Diagrama simplificado de Pourbaix para o Sistema S-H₂O a 25 °C mostrando o efeito do pH₂S na formação de enxofre



Fonte: POURBAIX (1974).

As linhas tracejadas em pH = 7,0 e 14,0 representam as mesmas razões de concentração de espécies moleculares e iônicas, como mostrado na Figura 5a. Duas linhas pontilhadas foram adicionadas ao diagrama para indicar a região de estabilidade da água. Nas linhas (a) e (b), as pressões parciais de hidrogênio e oxigênio foram assumidas como iguais a 0,001 atm a 25 °C, no entanto, quanto maior a pressão parcial, maior a região de estabilidade da água. As espécies desta região não reagem com H₂O, enquanto aqueles de fora são capazes de fazer isso. Portanto, verifica-se que:

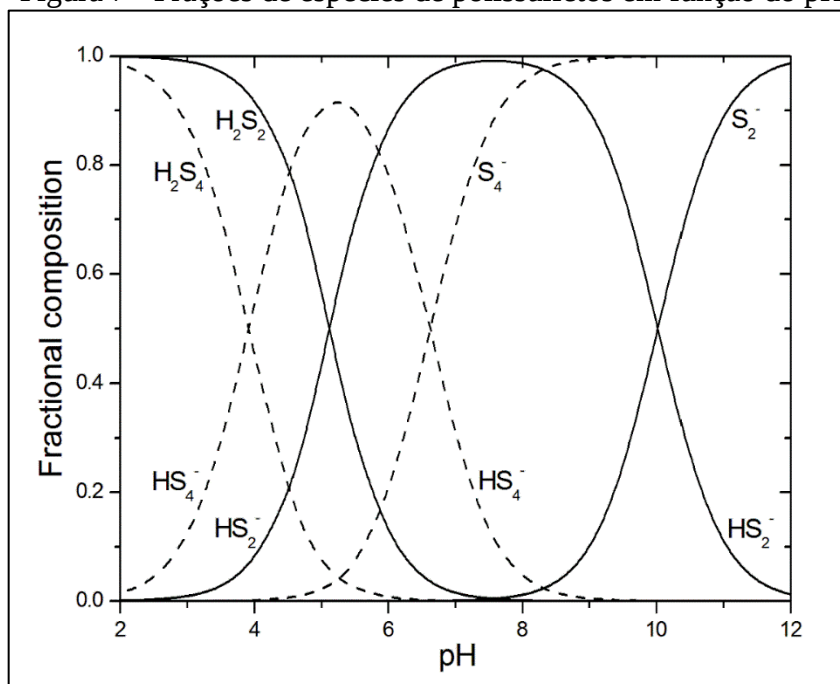
- i) HSO_4^- e SO_4^{2-} são estáveis em soluções aquosas em toda a faixa de pH;
- ii) $\text{S}_{(s)}$ é estável em soluções aquosas ácidas ou neutras;
- iii) $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, HS^- e S^{2-} são estáveis em toda a faixa de pH na ausência de oxigênio dissolvido;
- iv) A oxidação de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ em $\text{S}_{(s)}$ só pode ocorrer em meio ácido na presença de oxigênio e, como este último é muito menos solúvel do que o sulfeto de hidrogênio o oxigênio dissolvido é um reagente limitante (HUSSAIN, SONG e IHM, 2012; SANDER, 2015).

Embora a formação de enxofre sólido seja possível, muitas vezes aparece como enxofre coloidal em meio ácido (MORSE *et al.*, 1987). Diminuindo a pH₂S, a região de estabilidade do

enxofre é menor e oxidação direta de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ para $\text{SO}_4^{2-}{}_{(\text{aq})}$ é mais fácil. Além disso, as reações que requerem a ocorrência de enxofre, como a formação de polissulfetos (S_n^{2-} com $n = 2$ a 6), também são desfavoráveis. A oxidação de soluções de sulfeto também pode resultar no aumento do $\text{SO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$ para $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$. A composição do produto da reação depende de algumas condições, como pH e concentração de oxigênio. Os polissulfetos costumam ocorrer como produtos intermediários sob condições em que enxofre é formado a partir da oxidação parcial de $\text{HS}^-{}_{(\text{aq})}$ ou $\text{S}^{2-}{}_{(\text{aq})}$ em $\text{pH} > 6$. Di- e tetra-sulfetos são os membros mais importantes da série de polissulfetos porque podem estar envolvidos na formação de pirita e greigita, respectivamente (KLEINJAN, EIZER e JANSEN, 2005; SMITH, 2015).

A Figura 7 apresenta a distribuição das espécies de polissulfetos em solução aquosa em termos de pH. A composição fracionária foi calculada a partir da energia livre de formação de diferentes polissulfetos e suas formas protonadas envolvidas no equilíbrio ácido-base (KAMYSHNY *et al.*, 2004). As espécies H_2S_n , HS_n^- e S_n^{2-} coexistem em equilíbrio umas com as outras, embora a concentração de algumas delas possa ser muito baixa em um dado pH. HS_4^- e S_4^{2-} são os íons predominantes em soluções ligeiramente ácidas e alcalinas, respectivamente. Por outro lado, o íon HS_2^- tem uma estabilidade relativamente significativa em uma ampla faixa de pH e o íon S_2^{2-} torna-se o ânion dominante apenas em $\text{pH} > 10$.

Figura 7 - Frações de espécies de polissulfetos em função do pH

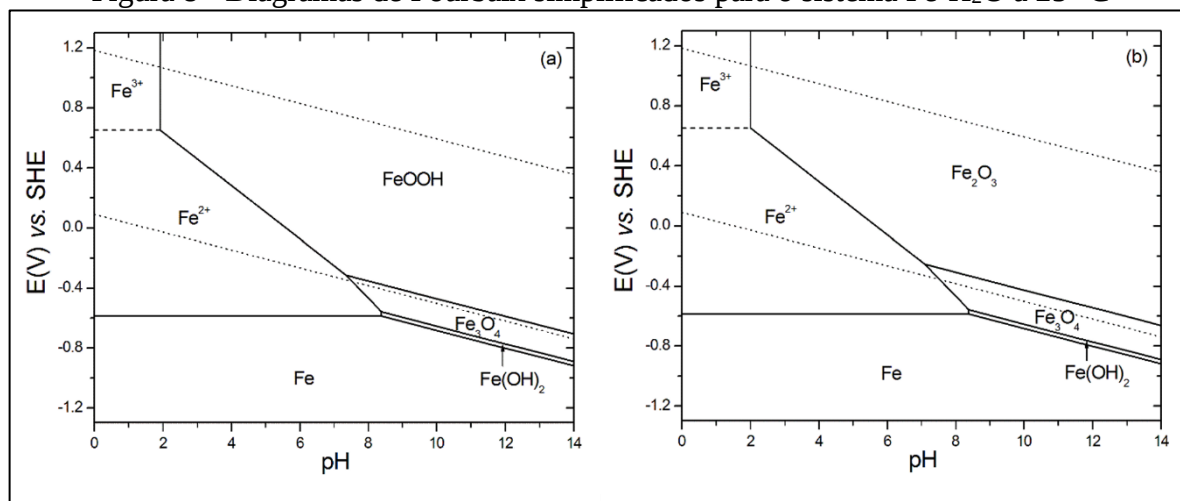


Fonte: Kamyshny *et al.* (2004).

2.1.2 Ferro em solução aquosa

A Figura 8 ilustra diagramas Pourbaix simplificados para o sistema Fe-H₂O a 25 °C, que mostram regiões de estabilidade de diferentes espécies. Estes foram construídos a partir de possíveis reações químicas e eletroquímicas associadas com ferro em meio úmido ou aquoso, exceto para aqueles que geram produtos com informações insuficientes, como oxi-ânions (CHIVOT, 2004). Como Fe²⁺_(aq) é o produto inicial da corrosão ácida, sua concentração foi considerada 100 vezes maior do que a concentração Fe³⁺_(aq). O último foi fixado em 10⁻⁶ mol L⁻¹, este é frequentemente encontrado para ácidos minerais. Suas duas linhas pontilhadas delimitam a região de estabilidade da água e uma reação de corrosão pode ocorrer conforme o potencial de redução Fe²⁺_(aq)/Fe_(s) esteja abaixo de uma dessas linhas.

Figura 8 - Diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe-H₂O a 25 °C



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974).

De acordo com os diagramas, pode-se observar que o ferro pode ser oxidado em toda essa faixa de pH, mas o produto da oxidação dependerá do agente oxidante. Em pH < 8,4; o produto da reação anódica é Fe²⁺_(aq) (notações abreviadas para [Fe(H₂O)₆]²⁺ ou [FeOH]⁺) e Fe(OH)_{2(s)} e Fe₃O_{4(s)} para 8,4 ≤ pH ≤ 14. Vale ressaltar que, Fe(OH)_{2(s)} não é necessariamente um precursor do Fe₃O_{4(s)}, o último também pode ser formado em valores de pH mais baixos. Na presença de oxigênio, o meio se torna mais oxidante e as espécies contendo Fe²⁺ podem ser oxidadas em Fe³⁺_(aq) (notações abreviadas para [Fe(H₂O)₆]³⁺ ou [FeOH]²⁺), FeOOH_(s) (Figura 8a) ou Fe₂O_{3(s)} (Figura 8b) dependendo das condições de pH. Três domínios podem ser diferenciados por meio desses diagramas: corrosão (composta por cátions de ferro), imunidade (composta por ferro puro) e passividade (consistindo em uma camada que supostamente protege o ferro). Essas regiões representam condições teóricas nas quais a corrosão pode, não pode e não ocorre,

respectivamente. Na prática, uma fonte de contaminação por oxigênio é o fator chave relacionado aos fluidos usados na recuperação secundária e terciária de petróleo. Em soluções salinas tais como a água produzida, a concentração de oxigênio dissolvido depende muito da salinidade, ou seja, quanto maior a salinidade, menor a concentração de oxigênio dissolvido (BATTINO, RETTICH E TOMINAGA, 1983).

De acordo com Craig (2002), se não houver muito oxigênio dissolvido na água produzida, uma escala mista consistindo principalmente de oxihidróxidos de ferro e magnetita é formada no aço carbono, contudo, se a água estiver quase saturada com oxigênio dissolvido, a hematita está quase sempre presente nesta escala e realizaram teste de corrosão em SAE 1006 (UNS G10060) em águas naturais e sintéticas (MOLLER, BOSHOFF e FRONEMAN, 2006). Os autores concluíram que, a composição e as características físico-químicas da escala dependem da composição química da solução salina. Ao comparar as Figuras 6 e 8, óxidos e oxihidróxidos de ferro (III) podem reagir com H_2S para formar espécies de enxofre que incluem enxofre elementar, sulfato e polissulfetos. Além de mudar a natureza de produtos de corrosão, a contaminação de oxigênio em salmouras contendo H_2S também pode resultar em aumentos drásticos nas taxas de corrosão em até duas ordens de magnitude (DAVISON, 1991; HUSSAIN, SONG e IHM, 2012; NACE, 2016).

2.1.3 Ferro e sulfeto de hidrogênio em solução aquosa

Quando o ferro é exposto a uma solução aquosa que possui sulfeto de hidrogênio, ocorre uma reação de corrosão cuja consequência pode ser a precipitação do sulfeto de ferro. Como a concentração de espécies iônicas neste meio está diretamente ligada às condições de pH, se os sulfetos irão precipitar ou não, também depende do pH. Existem diferentes expressões na literatura que determinam o equilíbrio de solubilidade e várias constantes para esses equilíbrios (MYERS, 1986; DAVISON, 1991; RICKARD, LUTHER, 2007; SUN, NEŠIĆ e YOUNG, 2008). Neste estudo, as expressões dos produtos de solubilidade do $Fe(OH)_2$, $FeS_{mackinawita}$ e $FeS_{pirrotita}$ descritos pelas equações (5, 6 e 7) foram utilizadas, respectivamente.

$$K_{hidróxido} = [Fe^{2+}] [OH^-]^2 = 6,33 \times 10^{-16} \quad (5)$$

$$K_{mackinawita} = \frac{[Fe^{2+}]pH_2S}{[H^+]^2} = 1,6 \times 10^4 \quad (6)$$

$$K_{pirrotita} = \frac{[Fe^{2+}]pH_2S}{[H^+]^2} = 7,1 \times 10^8 \quad (7)$$

Reorganizando as equações (5, 6 e 7), é possível obter as equações (8, 9 e 10), que podem esclarecer a influência do pH no equilíbrio de solubilidade.

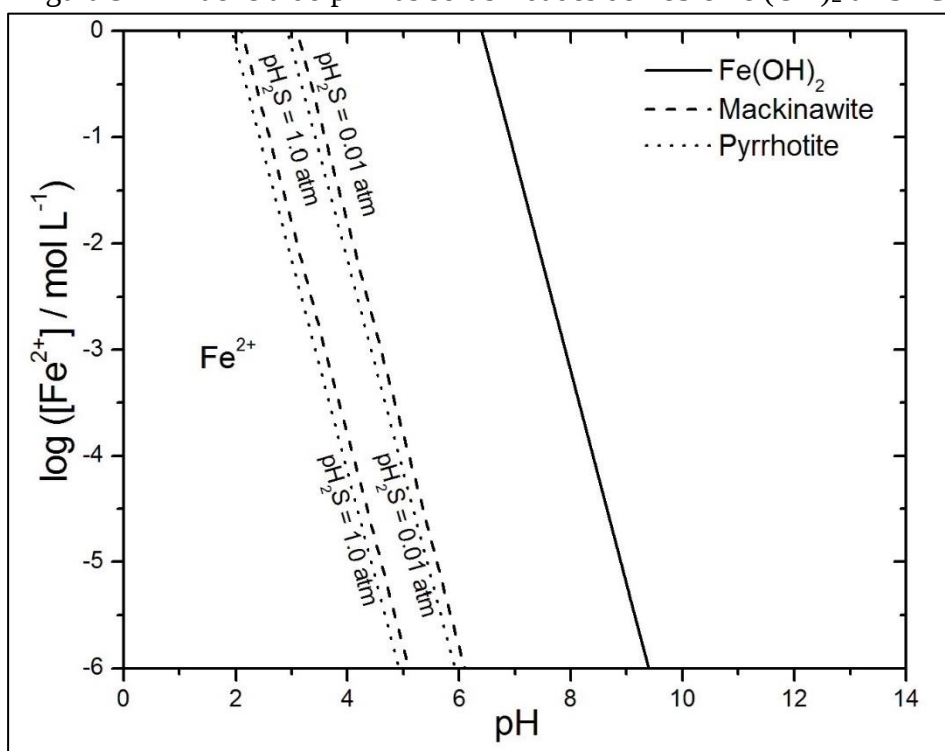
$$\log[Fe^{2+}]_{hidróxido} = 12,8 - 2pH \quad (8)$$

$$\log[Fe^{2+}]_{macknawita} = 4,19 - \log pH_2S - 2pH \quad (9)$$

$$\log[Fe^{2+}]_{pirrotita} = 3,85 - \log pH_2S - 2pH \quad (10)$$

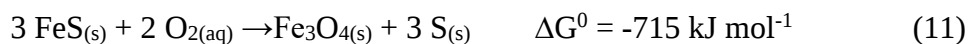
A Figura 9 é uma representação gráfica dessas equações, o que revela que a concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ em equilíbrio com $Fe(OH)_{2(s)}$ ou $FeS_{(s)}$ diminui à medida que o pH do meio aumenta. Cada linha divide o gráfico em duas regiões: a região de dissolução à esquerda e a região de precipitação à direita. Também é evidente que quando pH_2S é aumentada, menores concentrações de $Fe^{2+}_{(aq)}$ são suficientes para precipitar FeS. A precipitação de FeS vai começar quando a concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ e o pH forem iguais aos da linha. Então, o valor do produto iônico $[Fe^{2+}][S^{2-}]$ será o mesmo de $K_{mackinawita}$ ou $K_{pirrotita}$. Como as concentrações de $OH^{-}_{(aq)}$ e $S^{2-}_{(aq)}$ são definidas de acordo com a Figura 6b, o produto iônico $[Fe^{2+}][OH^{-}]^2$ é sempre menor que $[Fe^{2+}][S^{2-}]$, e, portanto, não há precipitação de $Fe(OH)_2$ em um ambiente ácido contendo H_2S .

Figura 9 - Influência do pH nas solubilidades de FeS e Fe (OH)₂ a 25 °C



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974).

Mackinawita tem sido mais amplamente estudada do que pirrotita (Fe_{1-x}S com $x = 0$ a 0,17) ou troilita. Esta é a forma estequiométrica da pirrotita com $x = 0$ (FeS). A mackinawita é rapidamente formada em uma ampla faixa de pH, pressão e temperatura. Por outro lado, a pirrotita precisa de uma combinação complexa de fatores para sua precipitação. Em um meio ácido desareado, as pirrotitas são preferencialmente formadas em pH_2S ou temperaturas mais altas do que a mackinawita (SMITH, BROWN e SUN, 2011). Vale ressaltar que, o aumento da temperatura e da pressão parcial têm efeitos opostos no pH (BONIS, CROLET, 1987). Portanto, é difícil associar a formação de pirrotita com o pH. Quando as condições locais na interface metal/eletrolito (ou camada/eletrolito da mackinawita) são favoráveis para a nucleação e crescimento da pirrotita, a mackinawita provavelmente não é formada e a camada para de crescer (SMITH, 2015). Isso geralmente ocorre quando a concentração iônica em equilíbrio com uma fase sólida é muito menor do que a necessária para precipitar a outra. Embora essa suposição seja difícil de verificar, a mackinawita é uma fase metaestável e precursora na formação de polissulfetos equações (11 e 12) de modo que, em algum estágio do processo de corrosão do aço carbono a camada mackinawita iria parar de crescer (LENNIE *et al.*, 1997; CRAIG, 2002; RICKARD, LUTHER, 2007).



Diagramas de Pourbaix de ferro na presença de H_2S (aq) são mostrados na Figura 10. Para construir esses diagramas, as equações (9 e 10) foram usadas para representar os equilíbrios químicos. As equações (13 a 18) foram obtidas a partir de $\Delta G_f^0(\text{FeS}_{\text{mackinawita}}) = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_f^0(\text{FeS}_{\text{pirrotita}}) = -102 \text{ kJ mol}^{-1}$ (CHIVOT, 2004).

$$E(\text{FeS}_{\text{mackinawita}}/\text{Fe}) = 0,345 + 0,0296 \log \text{pH}_2\text{S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (13)$$

$$E(\text{FeOOH}/\text{FeS}_{\text{mackinawita}}) = 0,505 + 0,0591 \log \text{pH}_2\text{S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (14)$$

$$E(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_{\text{mackinawita}}) = 0,520 + 0,0591 \log \text{pH}_2\text{S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (15)$$

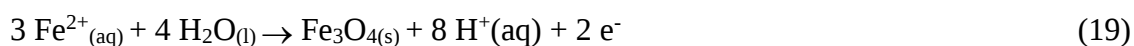
$$E(\text{FeS}_{\text{pirrotita}}/\text{Fe}) = 0,355 + 0,0296 \log \text{pH}_2\text{S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (16)$$

$$E(\text{FeOOH}/\text{FeS}_{\text{pirrotita}}) = 0,526 + 0,0591 \log \text{pH}_2\text{S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (17)$$

$$E(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_{\text{pirrotita}}) = 0,540 + 0,0591 \log \text{pH}_2\text{S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (18)$$

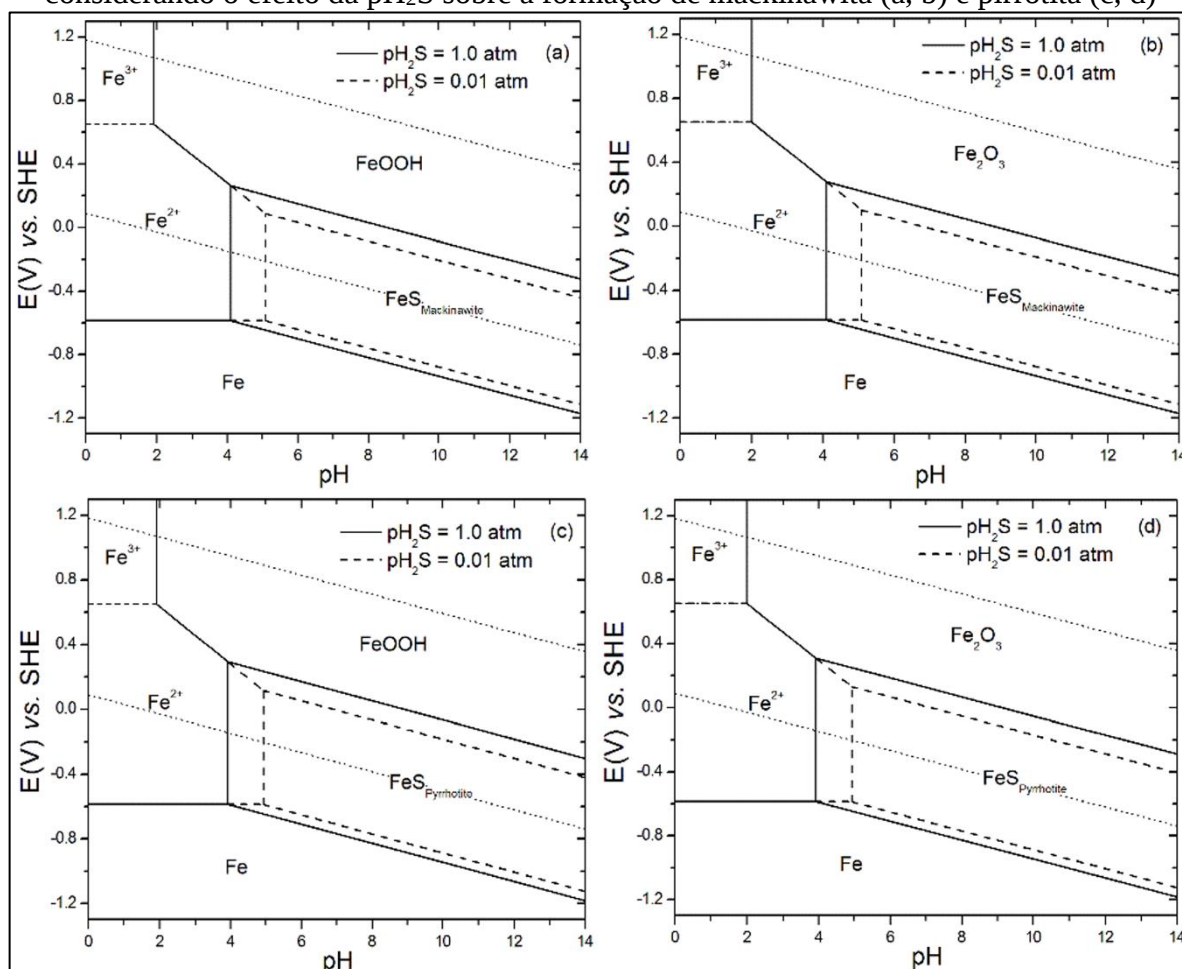
Comparando as Figuras 8 e 10, pode-se concluir que, a primeira mostra um domínio de passivação maior, devido à formação de monossulfeto de ferro em cada caso. Uma análise mais

detalhada da Figura 10 (a, b) revela que para a $pH_2S = 1,0$ atm e $pH < 4,1$, por exemplo, as condições não são favoráveis para a formação da camada de mackinawita. Estudos indicam que a precipitação de mackinawita pode começar em valores de pH tão baixos quanto 2,7 e camadas formadas em $pH \leq 4,0$ são descontínuas ou porosas (SHOESMITH *et al.*, 1980; LENNIE *et al.*, 1997; SMITH, JOOSTEN, 2015). No entanto, esses valores podem variar dependendo da presença de agentes complexantes e da força iônica do meio. Quando ocorre a precipitação da pirrotita, a região de passivação torna-se maior e há menos corrosão (Figura 10c, d) como consequência da menor área ativa do metal devido à formação de uma camada relativamente mais protetora. Diagramas de Pourbaix semelhantes foram construídos por outros autores como Ning (2015) que também demonstraram que um aumento na pH_2S , temperatura ou tempo de exposição favorece a formação de monossulfetos cristalinos, particularmente pirrotita. Outros estudos indicam que quanto maior a pH_2S , maior a razão para pirrotita / mackinawita, que, por sua vez aumenta com o tempo de exposição, tornando a camada mais compacta (SMITH, BROWN e SUN, 2011; LIU *et al.*; 2014; TANG *et al.*, 2010). Um estudo recente em alta temperatura mostrou que uma camada de magnetita é inicialmente formada em API 5L X65 em um meio H_2S aquoso livre de oxigênio equação (19) e, em seguida, é lentamente convertido em mackinawita equação (20) até uma estrutura de camada dupla (Fe_3O_4/FeS) é formada (GAO, 2018).



A presença de óxidos de ferro como produtos de corrosão em um ambiente ácido livre de oxigênio e contendo H_2S é um assunto para discussão. A desaeração incompleta da solução de teste, entrada de oxigênio durante e após o teste e a oxidação dos produtos de corrosão durante sua análise química são as principais causas da formação de óxidos. Quando isso acontece, a magnetita é frequentemente encontrada entre os produtos de corrosão porque é o óxido de ferro mais estável e uma concentração muito baixa de oxigênio é suficiente para sua formação (MORSE *et al.*, 1987; SMITH, 2005).

Figura 10 - Diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe-H₂O-H₂S a 25 °C, considerando o efeito da p_{H₂S} sobre a formação de mackinawita (a, b) e pirrotita (c, d)

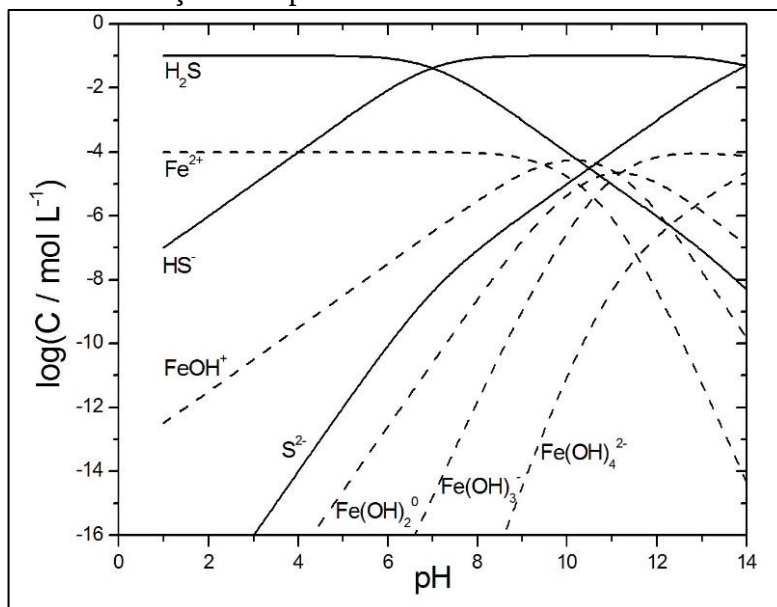


Fonte: Pourbaix (1974).

Alguns complexos de sulfeto de ferro foram relatados, alguns dos quais não têm estequiometria bem definida. A Figura 11 mostra a distribuição das espécies contendo ferro e enxofre em termos de pH. A concentração total das espécies $\text{Fe}^{2+} \text{S}^{2-}$ foi considerada igual a $0,0001$ e $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$, respectivamente. Em meio ácido, espécies de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ predominantemente iônico e $\text{HS}^{-}_{(\text{aq})}$ podem formar $\text{FeHS}^{+}_{(\text{aq})}$ e deslocar o equilíbrio de solubilidade para valores de pH mais altos. Embora todas as condições de equilíbrio em um sistema complexo devam ser satisfeitas simultaneamente, muitas vezes é possível fazer algumas aproximações de modo a quantificar a ação complexante de $\text{HS}^{-}_{(\text{aq})}$. A partir da formação constante de $\text{FeHS}^{+}_{(\text{aq})}$ ($K_f \approx 22000$) de Rickard, Luther (2007); Lemire (2013), é possível demonstrar que a concentração de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ livre diminui cerca de vinte vezes em $\text{pH} = 5,0$ e duzentas vezes em $\text{pH} = 6,0$ (CHRISTIAN, 2014). Consequentemente, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ estará praticamente na forma de íons complexos em valores de pH mais altos. Em meios alcalinos, no entanto, o grupo $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ parecia ser uma espécie mais estável do que $\text{FeHS}^{+}_{(\text{aq})}$ (RICKARD, LUTHER, 2007). Esta

figura também sugere que se a concentração total da espécie S^{2-} fosse menor do que a concentração total de $Fe(II)$, a espécie $Fe(II)$ -hidroxila seria a espécie dominante em meio alcalino.

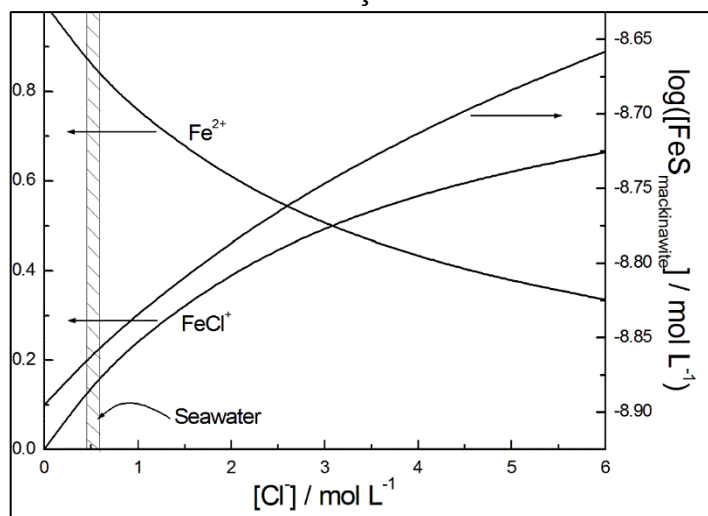
Figura 11 - Distribuição de espécies contendo ferro e enxofre em solução aquosa



Fonte: Pourbaix (1974).

Na água produzida, existem vários agentes complexantes (por exemplo, Cl^- , HCO_3^- e SO_4^{2-}), de acordo com Davison (1979), podem reagir com ferro e aumentar a solubilidade do sulfeto de ferro. $FeCl^+_{(aq)}$ ($K_f \approx 0,33$) é um dos complexos mais importantes na faixa de pH entre 4,0 e 8,0 (HEINRICH, 1990; YIN *et al.*, 2008). Apesar do baixo valor de K_f , a alta concentração de cloreto na água produzida segundo Fan (2018), altera o equilíbrio iônico, favorecendo a formação do complexo. A Figura 12 revela que este torna-se a espécie predominante quando a concentração de cloreto é superior a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, a solubilidade de um composto de ferro pode ser acentuadamente aumentada se o cloreto estiver disponível para reagir com o ferro desse composto. Usando equações de balanço de massa, é possível calcular as concentrações de espécies em condições de equilíbrio (FISCHER, 1970; CHRISTIAN, 2014). Assim, a solubilidade da mackinawita ($K_{ps} = 1,62 \times 10^{-18}$) pode ser aumentada em $\sim 8,5\%$ em uma solução de NaCl semelhante à água do mar e $\sim 73\%$ em uma solução saturada de NaCl.

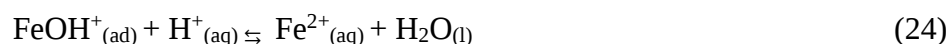
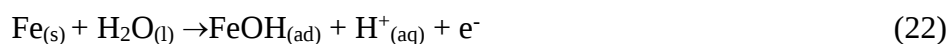
Figura 12 - Distribuição das espécies contendo ferro e solubilidade da mackinawita em função da concentração de cloreto



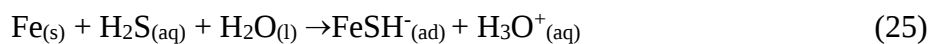
Fonte: Pourbaix (1974).

2.1.4 Corrosão de aço de baixo carbono

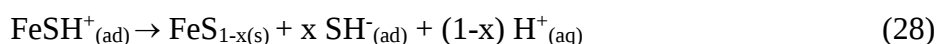
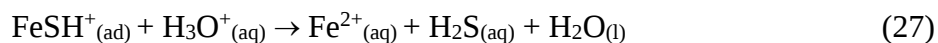
Quando o aço de baixo carbono é exposto a um ambiente ácido livre de oxigênio e contendo H_2S , ele é inicialmente oxidado e o $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e o $\text{H}_{2(\text{g})}$ são os principais produtos da corrosão. As fases secundárias, como cementita ou outros carbonetos podem atuar como cátodos, enquanto a dissolução do ferro ocorre nos grãos de ferrita (BAI *et al*, 2015). Em meios fortemente ácidos, a corrosão do ferro possivelmente ocorre por meio de um complexo de hidróxido de Fe(II) adsorvido e a oxidação dessa espécie é apontada como etapa determinante da taxa (rds) equações (21, 22, 23 e 24) (JO'M, DRAZIC e DESPIC, 1961).



Um mecanismo semelhante envolvendo espécies de sulfeto adsorvido quimicamente foi proposto por Shoesmith *et al.* (1980) equações (25 e 26).



O $\text{FeSH}^+_{(\text{ad})}$ pode ser hidrolisado para produzir espécies solúveis equação (27), ou pode ser incorporado diretamente em uma camada crescente de mackinawita equação (28), dependendo do valor de pH da solução. Então, a dissolução do ferro pode ser promovida em valores de pH mais baixos ou pode ser inibida em valores de pH mais altos (MA *et al.*, 1998).



FeS_{1-x} é uma forma não estequiométrica de mackinawita, de acordo com o antigo entendimento que prevaleceu até 2006 (RICKARD, LUTHER, 2007).

À medida que o pH aumenta, uma camada muito fina de mackinawita é formada rapidamente. Esta camada parece ser formada por um mecanismo direto de espécies adsorvidas na interface metal/eletrólito. Isso se baseia em uma certa semelhança entre células unitárias de mackinawita tetragonal e a estrutura ferrítica cúbica centrada no corpo do aço carbono (SMITH, 2015).

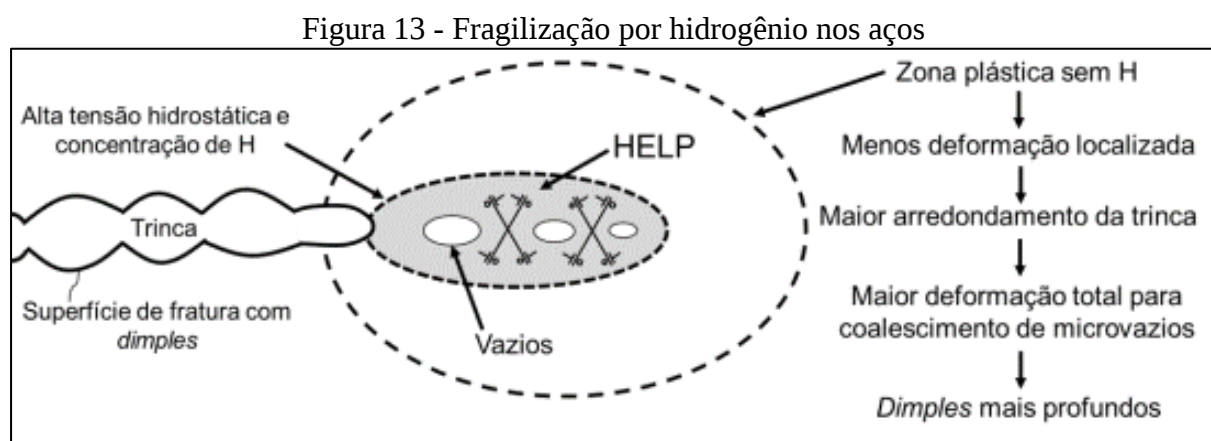
Devido à alta condutividade elétrica, os íons de $\text{H}^+_{(\text{ad})}$ ou $\text{HS}^-_{(\text{ad})}$ podem ser reduzidos na superfície da camada, assim causando oxidação do ferro, formação de sulfeto de ferro e crescimento da camada. Um rápido crescimento da camada, juntamente com a alta proporção do volume da célula unitária de sulfeto de ferro formado para o volume da célula unitária de ferro consumido ($\sim 2,6$), pode gerar tensões internas desequilibradas que levam à rachadura das camadas e novos caminhos para a superfície do aço. Os íons Fe(II) liberados na interface metal/eletrólito podem precipitar com os sulfetos adsorvidos dentro das rachaduras ou podem se difundir para a interface camada/eletrólito. Uma vez que a composição local do eletrólito pode mudar ao longo de todo o comprimento da fissura, outra fase pode nuclear e crescer dentro das fissuras da camada de mackinawita (BAI *et al.*, 2015).

Em um estágio inicial de corrosão do aço carbono, a fase cúbica de FeS foi relatada como um produto cristalino secundário depois da mackinawita, de acordo com Bai *et al.* (2015), todavia é uma fase metaestável que parece ser convertida por um processo de dissolução e recristalização em mackinawita, troilita ou pirrotita durante o processo de corrosão (MUROWCHICK, BARNES 1986). Como não há evidências experimentais de transformação no estado sólido da mackinawita em troilita (ou pirrotita), pelo menos na faixa de temperatura média e baixa, corrobora Lennie *et al.* (1995) que esta será formada quando as condições médias forem favoráveis para sua nucleação e crescimento. Após sucessivas fissuras, os cristais da nova fase se multiplicam na superfície da mackinawita e continuam a formar-se até que o

crescimento de uma camada impeça a difusão das espécies iônicas envolvidas no processo. Como a pirrotita é a fase mais estável, sua camada proporcionará maior proteção contra a corrosão. Embora os monossulfetos possam inicialmente inibir a corrosão, a evolução das propriedades físico-químicas da camada (adesão, compactação, espessura e condutividade) durante o tempo de exposição irá determinar a proteção da camada (LIU *et al.*; KIM, S., KIM, K., 2014).

2.2 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O termo fragilização por hidrogênio (Figura 13) é um feito que acontece especialmente em aços de elevada resistência, tubos para óleo, gás e vasos de pressão normalmente nas fases iniciais da fabricação ou em alguma etapa do processamento, como na soldagem. O hidrogênio penetra de forma atômica nos metais e, em razão do seu pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente pela rede cristalina recombina-se de forma molecular, escapando sob forma de bolha de gás. Diversos metais podem apresentar falhas durante o serviço, nos quais, sua causa pode ser proveniente de um processo de fragilização, geralmente pela ação do hidrogênio (SANTOS, 2014).



Fonte: Adaptado de Silva (2015).

O contato dos materiais que são utilizados na fabricação dos dutos com os ambientes em que são empregados durante o serviço, ocasiona, frequentemente, sua deterioração. Diversas jazidas onde se exploram petróleo atualmente, apresentam elevadas concentrações de gás sulfídrico, que provocam uma elevação nas taxas de corrosão. Em contato com o CO₂ forma uma solução aquosa, extremamente corrosiva provocando alterações nas propriedades mecânicas destes aços.

A ocorrência da fragilização pelo hidrogênio é observada em ambientes ricos em hidrogênio e ao surgimento na superfície do metal de um potencial eletroquímico apropriado à reação e consequente geração. Contribuem também a capacidade do hidrogênio de se concentrar em defeitos da rede cristalina, discordâncias, lacunas, interfaces e vazios (OLIVEIRA, 2018).

2.2.1 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Diversos autores têm realizados revisões da literatura sobre estes mecanismos e está evidenciado que não há apenas um mecanismo capaz de explicar fenômeno de degradação. O processo de degradação ou fragilização por hidrogênio pode acontecer de diferentes formas. Por exemplo, ficando preso em uma descontinuidade, provocando a formação de moléculas de hidrogênio ou compostos de hidrogênio (SILVA, 2009).

Segundo Souza, Martiniano e Franco (2016), diferentes teorias foram desenvolvidas, podendo explicar os mecanismos de fragilização por hidrogênio, atribuindo maior importância: decoesão ou HEDE (*Hydrogen Enhanced Decohesion*), da plasticidade localizada ou HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) (Figura 13) e da emissão de discordâncias induzidas por adsorção ou AIDE (*Adsorption Induced Dislocation Emission*). Apesar de diferirem entre si, todas surgem do pressuposto que a fragilização pelo hidrogênio surge a partir de uma concentração crítica, ou seja, uma quantidade mínima necessária de hidrogênio na rede cristalina da liga.

Uma falha ou defeito no filme protetor pode contribuir para que o hidrogênio atômico possa difundir-se por meio dos contornos de grãos causando corrosão intergranular (Figura 14a), encontrando uma descontinuidade ou um espaço vazio, pode recombinar-se com outro hidrogênio e formar o hidrogênio gasoso ou molecular (H_2), perdendo assim, devido ao seu maior raio atômico, sua capacidade de difusão por meio do metal, permanecendo aprisionado neste vazio, ampliando sua concentração e provocando uma pressão interna que pode resultar na propagação de trincas (Figura 14b). Outra teoria deduz que a degradação pode acontecer nos metais de transição, devido ao desenvolvimento de hidretos na ponta de uma trinca, tais deformações podem provocar trincas, que, por sua vez, podem propagar até o metal da matriz, esse processo pode se repetir até a ruptura completa do material (Figura 14c).

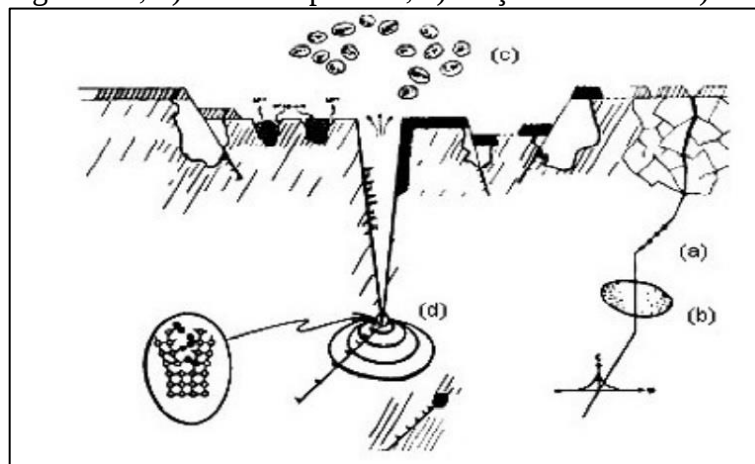
A teoria da decoesão credita a existência de uma concentração crítica de átomos de hidrogênio por onde a fratura frágil se desenvolve. O hidrogênio atômico que é absorvido pelo material pode resultar na redução da força de coesão entre os átomos presentes na rede

cristalina, difundindo-se pelo metal, sentido às regiões mais favoráveis a esforços de triaxilidade máxima, até que se atinja a concentração crítica (Figura 14d) (SILVA, 2009).

Outra teoria seria a da interação do hidrogênio, enfraquece o reticulado devido a expansão provocada pela concentração de hidrogênio, o que eleva a fragilidade dos metais e permite fraturas com deformações microscópicas, relativamente menores do que o que se espera. O hidrogênio desloca-se conjuntamente com as discordâncias que alteram os processos de deformação plástica por meio da estabilização de microtrincas, da mudança na taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida. No processo de deformação plástica, os sítios aprisionadores fracos agem como fontes secundárias de hidrogênio para as discordâncias, já os sítios aprisionadores (*traps*) fortes tem a função de reter o hidrogênio.

Por meio das teorias descritas, observa-se que mais de um mecanismo é utilizado para detalhar esse processo, não se descartando também a possibilidade de que a fragilização aconteça em razão do conjunto das teorias apresentadas.

Figura 14 - Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio: a) corrosão intergranular; b) teoria da pressão; c) reação catódica e d) teoria da decoesão



Fonte: Silva (2009).

2.3 TIPOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO

Os dois fatores que, geralmente, controlam os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços são: sua forma (atômico ou molecular) e o nível de resistência e estado de tensão do aço. Segundo a ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015), a incidência e os danos relacionados à fragilização por hidrogênio podem ocorrer de diversas formas, porém com

particularidades e graus de severidade característicos. As mais relevantes mencionadas por esta norma são:

- Trinca sob tensão por sulfeto – (*Sulfide Stress Cracking-SSC*);
- Empolamento por hidrogênio – (*Hydrogen Blistering-HB*);
- Trincas induzidas por hidrogênio – (*Hydrogen Induced Cracking-HIC*);
- Trincas induzidas por hidrogênio orientado sob tensão – (*Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking-SOHIC*).

O Trincamento sob tensão por sulfeto ocorre em meio contendo H_2S , na presença de tensão residual e/ou aplicada. Sendo um tipo de corrosão sob tensão (CST) causado pelo efeito do hidrogênio atômico no metal, enquanto o HB, HIC e SOHIC incluem uma associação de hidrogênio atômico e hidrogênio molecular em interfaces fracas (descontinuidades) do aço. O HIC pode ser gerado, apenas pelo efeito do hidrogênio, mesmo sem tensão, que se difere do SSC que compreende tensão externa aplicada. Já o SOHIC, é uma forma especial de trincamento, podendo ser causado quando tensões de tração (residuais ou aplicadas), comumente ocorre no metal base adjacente à zona termicamente afetada (ZTA) da solda (VIANNA, 2017).

2.3.1 Trincas induzidas por hidrogênio (HIC)

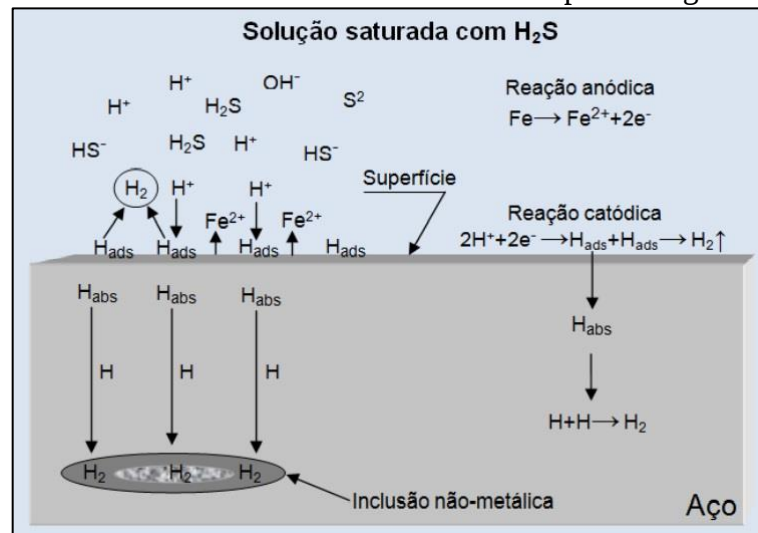
O trincamento HIC que ocorre nos aços de baixa liga e carbono quando o hidrogênio atômico se difunde dentro do aço e então passa à forma molecular, constituem armadilhas para o hidrogênio, tais como: inclusões, contornos de grão, discordâncias entre outros, sendo uma das mais prováveis consequências do aprisionamento de hidrogênio e podendo ocorrer em tubulações usadas no transporte de óleo e gás e vasos de pressão utilizados na indústria de petróleo. Não sendo necessária à aplicação de tensões externas para ocorrer o HIC, que ocorre em estágios avançados de carregamento, por tempo de exposição ou taxa de carregamento, em ambientes muito corrosivos (HINCAPIE-LADINO, FALLEIROS, 2015).

O hidrogênio atômico é gerado com o ataque do H_2S na superfície do aço, o qual é adsorvido e difundido até alcançar pontos específicos da microestrutura que contém elevado grau de bandejamento de ferrita e perlita são mais propensas às trincas induzidas por hidrogênio. Os átomos de hidrogênio se acumulam nesses pontos, se recombina e formam o hidrogênio molecular, e, conforme essa concentração de hidrogênio, amplia a pressão no interior das

descontinuidades, essas aumentam até exceder o limite de resistência do aço, surgindo as trincas, enfraquecendo as paredes dos tubos e provocando a sua ruptura (OHAERI *et al.*, 2018).

A Figura 15 é uma representação esquemática do ataque do ácido sulfídrico e reações responsáveis pelo mecanismo de HIC no aço.

Figura 15 - Mecanismo de trincamento induzido por hidrogênio no aço



Fonte: Macedo (2020).

A Figura 16 apresenta micrografia do aço API com ampliação de 100X do fenômeno HIC que evidencia o dano causado pelo trincamento induzido por hidrogênio

Figura 16 - Trinca induzida por hidrogênio em aço API



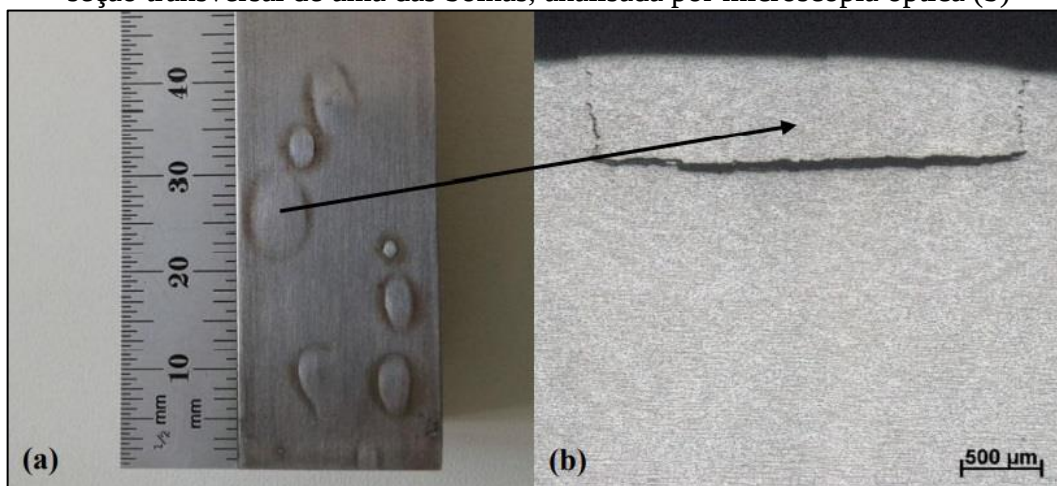
Fonte: Macedo (2020).

2.3.2 Empolamento por hidrogênio (HB)

O empolamento é um tipo de dano, no qual, em razão do seu pequeno raio atômico, o hidrogênio atômico difunde-se pela parte interna do metal até este se deparar com um vazio ou uma descontinuidade, podendo se combinar com outro e formar o hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio e, devido ao seu tamanho, não consegue se difundir em alguns metais aumentando significativamente sua concentração neste local, que levará ao desenvolvimento de bolhas. A pressão do hidrogênio aprisionado nesses defeitos é elevada, podendo causar tensões suficientes que possibilitam a deformação do aço (SINGH *et al.*, 2019).

Conforme apresentado na Figura 17 (a), o gás hidrogênio não consegue se difundir por meio da estrutura cristalina, aumentando sua concentração nessas cavidades o que aumenta pressão causando tensões, levando a desenvolvimento de bolhas na superfície do aço até chegar ao desenvolvimento de trincas (Figura 17b).

Figura 17 - Bolhas superficiais causadas pelo hidrogênio de um aço API (a) e Micrografia da seção transversal de uma das bolhas, analisada por microscopia óptica (b)



Fonte: Macedo (2020).

2.3.3 Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC)

Assim como ocorre com o HIC, o trincamento sob tensão por sulfeto (SSC) em aços tem ocorrência de casos de corrosão ou deterioração relacionados ao hidrogênio e tem acontecido com muita frequência em indústrias de refino de petróleo, em que se tem a presença de gás sulfídrico. A Figura 18 apresenta, de uma maneira evidenciada, trincas de SSC na superfície do aço.

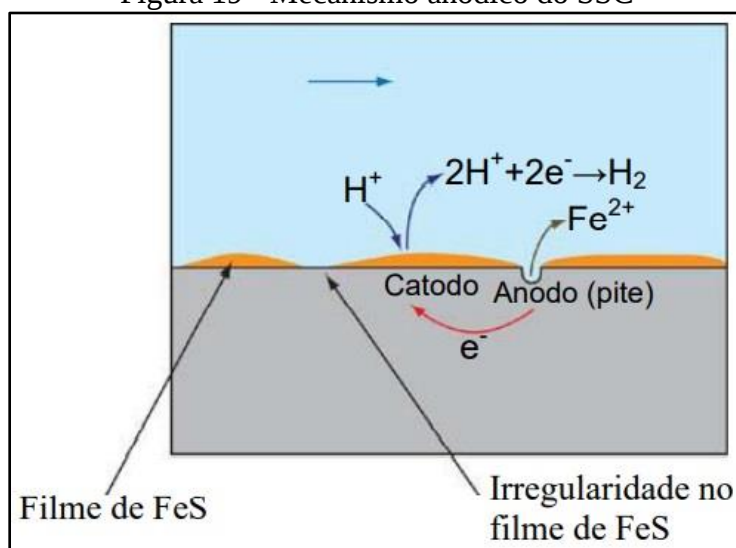
Figura 18 - Trincamento sob tensão por sulfeto



Fonte: Iannuzzi, Barnoush e Johnsen (2017).

O gás sulfídrico reage com ferro, constituindo películas de sulfeto de ferro, FeS e hidrogênio atômico. A presença de sulfeto retarda a passagem de hidrogênio atômico para molecular, podendo ocorrer a penetração de hidrogênio atômico no metal. Em suma o trincamento sob tensão com sulfetos é definido com uma fissura do metal sob ação combinada da tensão de tração e corrosão na presença de água e H₂S. É uma forma de trincamento de tensão por hidrogênio resultante da absorção do hidrogênio atômico que é produzido pelo processo de corrosão por sulfetos na superfície do metal. Esse filme fino de FeS apresenta cobertura bastante irregular, expondo o material ao ambiente corrosivo por apresentar uma menor área em relação ao filme de FeS, essa região se torna anódica, o que eleva as taxas de corrosão localizada e o surgimento de pites, conforme demonstrado na Figura 19, resultando em fragilização e possível início de trinca de SSC no aço (BELLARBY, 2009).

Figura 19 - Mecanismo anódico do SSC



Fonte: Bellarby (2009).

2.3.4 Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão (SOHIC)

A norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1 (2015) define como trincas o que normalmente ocorre no metal de base, adjacente à zona afetada pelo calor de uma solda (onde existem altas tensões residuais da soldagem). Podem estar associadas a defeitos em zonas termicamente afetadas, trincas preexistentes, entalhes (ou outras anomalias geométricas) e resultam da combinação de HIC e SSC. Submetendo o material a altas tensões, pequenas trincas do tipo HIC alinham-se na direção transversal e formam-se fissuras escalonadas entre elas. São de elevada periculosidade, haja vista que, apresentam-se como um conjunto de trincas empilhadas umas sobre as outras e são difíceis de identificar por meio de ensaios não destrutivos. Sua ocorrência mais comum é em zonas termicamente afetadas (ZTA) de chapas espessas e com elevada restrição. O fenômeno SOHIC é normalmente atípico e se desenvolve a partir de trincas HIC e empolamento denominada trinca em degraus, que se formam e empilham-se em um caminho vertical. Isso favorece uma propagação de trinca perpendicular à superfície do componente em questão. Essas trincas graduais são geralmente muito curtas e bem espaçadas. A Figura 20 apresenta o trincamento SOHIC.

Figura 20 - Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão em uma estrutura metálica



Fonte: Silva (2012).

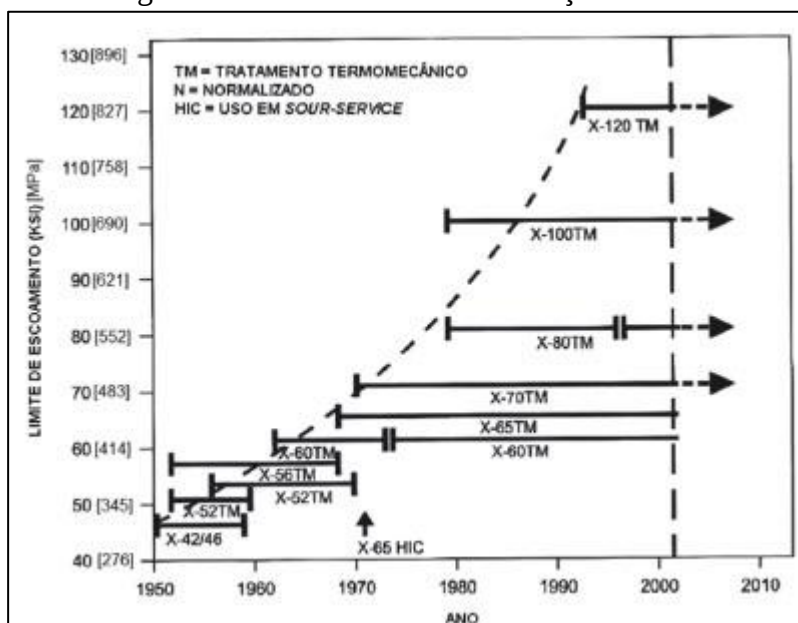
2.4 AÇOS UTILIZADOS EM SISTEMAS DE DUTOS

A crescente demanda de gás natural e de energia limpa levou a um aumento na procura por aços de alta resistência para a confecção de tubos de aço carbono utilizados na indústria de petróleo, expostos a diversas condições corrosivas durante sua aplicação e que suportem altas pressões internas. Atualmente, os projetos de transporte de petróleo e gás devem levar em consideração aspectos como resistência mecânica, além de resistência a degradação ambiental como a corrosão ácida e danos provocados pelo hidrogênio, pois em ambientes onde esses dutos são empregados, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) entra em contato com a água do mar formando soluções ácidas, elevando as taxas de corrosão e reduzindo as propriedades mecânicas dos materiais (MACEDO, 2020).

Os aços (ARBL) são classificados pela API (*American Petroleum Institute*), considerando sua aplicação, composição química e resistência mecânica, como aços de alta resistência e baixa liga ou aços microligados constituídos por baixos teores de carbono e elemento de liga tais como titânio (Ti), nióbio (Nb) e vanádio (V) atingindo elevados níveis de resistência aliados à boa tenacidade e soldabilidade e operam em altas pressões e vazões e reduzidos custos construtivos. Tais características dos aços ARBL modernos são obtidas por roteiros de processamento que abrangem tratamentos termomecânicos, além de técnicas de endurecimento, que envolvem, principalmente, refino de grão, endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação, elevando os níveis de resistência do material. São aços utilizados especialmente na confecção de tubos, seguindo a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*) (IANNUZZI, BARNOUSH e JOHNSSEN, 2017). Na qual, por exemplo, no aço API 5L X65, os dois últimos dígitos, posteriores a letra X, determinam o limite de escoamento mínimo do material igual a 65.000 psi (448 MPa) (GRAY, 2007; FREIRE, 2009).

A Figura 21 resume o desenvolvimento dos aços API 5L a partir da década de 1950.

Figura 21 - Desenvolvimento dos aços API 5L



Fonte: Malcolm (2007).

Visando atender suas propriedades mecânicas, os aços ARBL podem sofrer combinações em sua composição química.

Geralmente o aço API 5L, possuem uma composição com baixo teor de carbono, normalmente (0,12% máx) que conferem ao material excelente soldabilidade e alto teor de manganês (2,0% máx). Com incremento de elementos de liga: Si, Cr, Ni, Mo, Cu, N e elementos

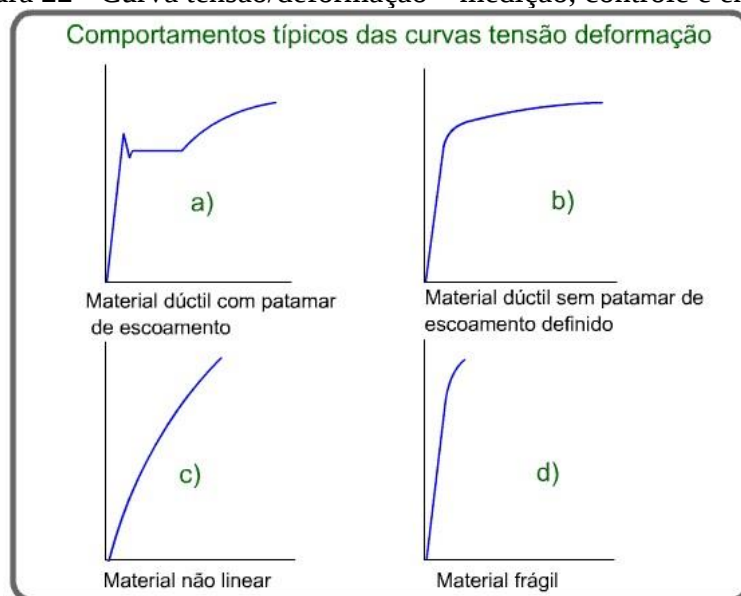
de microliga: V, Nb e Ti (0,15%) aplicados em diversas combinações necessita de um monitoramento rigoroso de impurezas, principalmente enxofre e fósforo. Os aços API 5L conforme sua estrutura, são caracterizados em três tipos principais (RATNAPULI, 2006; FREIRE, 2009):

1 - Ferrita-perlita: resultado do resfriamento acelerado após laminação controlada em ligas tradicionais que possuem em sua composição 0,10%C - 1,5%Mn e que recebem um incremento de até 0,15% de elementos que proporcionam a formação de carbeto e carbonitreto, o principal auxílio dos elementos microligantes aliados a um processo termomecânico é a obtenção de um grão mais refinado. A curva tração-deformação descontínua, demonstrada na (Figura 22a), caracteriza o material com valores de escoamento definidos, além de elevados índices de razão elástica. Conferindo ao tubo um limite de escoamento (LE) geralmente inferior ao do material original (RATNAPULI, 2006; FREIRE, 2009; LEITE, 2010);

2 - Ferrita acicular: apesar do baixo teor de carbono, contém adições de manganês e molibidênio <0,05%C - 1,8%Mn - 0,30%Mo. Por meio de têmpera e normalização, é possível obter aços com essa microestrutura, que, por sua vez, apresentam boa combinação de limite de escoamento (690 MPa ou 100 ksi), com alta tenacidade e excelente soldabilidade, apresentando curva tensão-deformação contínua (Figura 22b), basicamente sem níveis de escoamento, e com razão elástica relativamente baixas. O LE, normalmente é maior ou igual ao do material original (RATNAPULI, 2006; LEITE, 2010);

3 - Bainíticos: aços bainíticos fabricados com teores relativamente baixos de carbono 0,04%C - 1,9%Mn/Nb - 0,020%Ti - 0,0020%B. O material apresenta curva tensão/deformação contínua (Figura 22b), com ausência de níveis de escoamento e com razão elástica baixas. Presente em sua composição uma quantidade relativamente pequena de M-A (até 7%) exibindo excelente tenacidade e resistência mecânica. O LE é maior do que o material original (RATNAPULI, 2006; LEITE, 2010).

Figura 22 - Curva tensão/deformação – medição, controle e ensaios



Fonte: Ratnapuli (2006).

O grau X65 apresenta o valor de 65 ksi como tensão de escoamento mínima (450 MPa), avaliado neste estudo. O valor utilizado na nomenclatura do grau do aço representa a tensão mínima de escoamento do material em [ksi] (unidade inglesa que corresponde a 1000 lbf/in²).

Observa-se os requisitos de resistência mecânica para os graus PSL2 na Tabela 1, hodiernamente fornecidos no Brasil, conforme a norma API 5L/ISO 3183 de 2010, essa é a propriedade do tubo que necessita ser garantida. Comumente, os valores de propriedade mecânica estabelecidos para a matéria-prima na condição de laminado a quente são relativamente superiores devido à ocorrência do efeito *Bauschinger* durante a conformação do tubo.

Tabela 1 - Especificação de propriedades mecânicas para os graus API 5L em tubo

		GRAU					
		X52	X56	X60	X65	X70	X80
Propriedade Mecânica	LE (Rt0,5) MPA	360-530	390-545	415-565	450-600	480-635	555-705
	LR (Rm) MPA	460-760	490-760	520-750	535-760	570-760	625-825
	Along min (%)	32	30	28	27	27	25
	LE / LR max	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93

Fonte: EN ISO 3183 (2019).

De um modo geral, quanto à composição química, os aços API 5L podem ser caracterizados como sendo: aços acalmados ao silício e ao alumínio, de baixo teor de carbono (0,10% máx.) e alto teor de manganês (1,85% máx.), com a presença de elementos de liga como Ni, Cu, Cr, Mo e elementos de microliga como Nb, V e Ti (SOEIRO *et al.*, 2013).

Adicionando elementos de liga, a temperatura de transformação da austenita em ferrita ($\gamma \rightarrow \alpha$) diminui, aumentando o endurecimento por solução sólida. Os elementos micro ligantes são adicionados com a finalidade de auxiliar no refino de grão e endurecimento por precipitação (RATNAPULI, 2006).

Na Tabela 2, são indicadas condições de composição química aceitável para os graus PSL2, com destaque para os elementos avaliados no presente estudo (Mn e Nb). Serão aceitos teores maiores de manganês que o máximo estabelecidos na tabela, baseado no teor de carbono da liga, considerando que a cada redução de 0,01% de C abaixo da máxima concentração aceita é permitido um incremento de 0,05% no teor de manganês até um máximo de 1,75% no aço API 5L X65.

Tabela 2 - Requisitos de composição química para os graus de aço API 5L PSL2 em % de peso máximo

		GRAU					
		X52	X56	X60	X65	X70	X80
Composição Química (% em peso) Teor Máximo	C	0,22	0,22	0,12	0,12	0,12	0,12
	Si	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	Mn	1,4	1,6	1,6	1,6	1,7	1,85
	P	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
	S	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
	Al	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
	Cr	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
	Ni	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
	B	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
	Cu	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Mo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Nb+V+Ti	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	(1) CE eq	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
	(2) CE Pcm	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

Fonte: EN ISO 3183 (2019).

2.4.1 Influência da composição química nos aços API 5L

2.4.1.1 Carbono

Historicamente, a concentração de carbono é um aspecto muito importante a ser considerado durante todo o processo, pois ele apresenta um bom custo/benefício em se tratando do aumento da dureza e resistência mecânica, no entanto, possui um efeito negativo quanto a tenacidade e soldabilidade do aço. Possui forte tendência de segregar durante a etapa de solidificação, principalmente em regiões de discordância e nos contornos de grão. O aumento desse teor implica na elevação da fração de perlita e em aços ferrita-perlita, com isso as propriedades de resistência mecânica e a temperabilidade do aço melhoram, porém, se reduz a tenacidade e a soldabilidade. Quanto menor for o teor de carbono o aço permanecerá por mais tempo na fase delta, proporcionando maior homogeneização, consequentemente, reduz a temperabilidade (capacidade para formar martensita) do aço, pois esta propriedade influencia de maneira direta na soldabilidade. Em geral, quanto elevada a temperabilidade menor será a soldabilidade (SILVA, 2009; SILVA, MEI, 2021).

2.4.1.2 Manganês

Este elemento proporciona o aumento da resistência mecânica e da resistência à fadiga. O limite máximo do teor de Mn no aço API 5L X65 é de 1,45% segundo API 5L (2000). A temperatura de transformação é reduzida $\gamma \rightarrow \alpha$, possibilitando o refinamento do grão ferrítico, aumentando a resistência mecânica e a tenacidade (CALDEIRA *et al.*, 2005).

O manganês combina-se com o enxofre derivando o MnS, isso resulta em produção alongada no interior da matriz. A ductilidade e a tenacidade diminuem com as inclusões que podem atuar como concentradoras de tensão. Na maioria das vezes são tratados com cálcio, que é mais forte formador de sulfeto que o manganês, e que, de preferência, junta-se ao enxofre como um sulfeto refratário ou oxissulfeto, não se deformando durante a laminação, transformando-se globular (GRAY, 2007).

2.4.1.3 Silício

O silício é um elemento de liga extremamente importante na maioria dos aços, já que aumenta a resistência mecânica e resistência à corrosão, no entanto, o Si reduz a soldabilidade

do material. Obtido em solução sólida, provoca o endurecimento da ferrita, não formando carbonetos e aumentando suscetibilidade a descarbonização, a sua combinação com alumínio quando adicionado ao aço fundido, por exemplo, remove o oxigênio e reduz a porosidade e a formação de monóxido de carbono, podendo formar inclusões de dióxido de silício (GRAY, 2007).

2.4.1.4 Cálcio

A adição do cálcio visa modificar a forma das inclusões de sulfeto de manganês. O cálcio insolúvel no aço líquido, forma sulfetos, óxidos, oxissulfetos e aluminato de cálcio, esses são movidos para escória por meio do borbulhamento com argônio, que se fazem necessários para que estas inclusões migrem para a superfície do aço. O teor de cálcio está relacionado ao teor de enxofre, sendo recomendado valores compreendidos entre 0,0010% e 0,0025%. Sendo comum especificar o teor de cálcio duas vezes maior que o teor de enxofre. Quando os valores de cálcio são maiores que 0,0035% a 0,0040% ocorre uma redução na tenacidade do material que pode prejudicar o processo de soldagem mecanizado e afetar drasticamente a sua resistência ao HIC (GRAY, 2007).

2.4.1.5 Nióbio

É considerado um elemento importante de liga, principalmente em aços microligados, formador de carbeto e que pode ser utilizado para substituir outros elementos de liga como o vanádio. O nióbio favorece o endurecimento por refinamento de grão austenítico, seguido pelo ferrítico e endurecimento por precipitação. É capaz de controlar o tamanho de grão, sendo responsável pelo aumento no endurecimento do aço. A sua aplicação em aços de alta resistência com baixa liga HSLA (*Higt Strength Low Alloy*) tem sido empregado em desenvolvimento recentes. Sendo utilizado em teores de 0,001 até 0,1%, quando se busca boa soldabilidade e aumento da resistência mecânica; com baixos teores deste elemento é aumentar o limite de escoamento e resistência (SILVA, MEI, 2021).

2.4.1.6 Vanádio

É um elemento que promove o incremento na resistência mecânica pela precipitação de carbeto e nitreto de vanádio. Como agente de refino de grão em processos de laminação

controlada, o vanádio tem sua eficácia reduzida devido a cinética mais demorada de precipitação ao longo do processo de laminação, além de não retardar de maneira efetiva a recuperação e recristalização do grão austenítico. É comum a sua combinação com nióbio, quando tenacidade à fratura é solicitada. Sua eficiência é diminuída quando o teor de carbono na liga é baixo, combinada com a presença de titânio, pois este fato contribui para uma forte tendência de que a formação carbonetos e nitretos de vanádio seja relativamente menor de que a de nitretos de titânio, o valor médio de vanádio está compreendido entre 0,015% e 0,10% (GRAY, 2007).

2.4.1.7 Titânio

O titânio é um elemento de liga importante para aços microligados formador de nitreto forte, podendo precipitar-se como nitreto de titânio (TiN) no aço. Tem como característica ser um intenso estabilizador da austenita e com maior controle do tamanho de grão, contribui para o aumento no nível de endurecimento dos aços, ampliando o limite de resistência e lapidando o desempenho em altas temperaturas. Possui capacidade de equilíbrio da ferrita e em grandes quantidades contribui para a redução do campo austenítico (SCHRUFF, KALWA e HILLENBRAND, 2017).

2.4.1.8 Enxofre

O enxofre é uma impureza que entra no aço por meio do coque, utilizado para reduzir o minério de ferro. Quando ocorre a formação de FeS, o enxofre contribui para o aumento da fragilidade dos aços. Este elemento segrega em contorno de grão, causando a diminuição da ductilidade a quente e soldabilidade do aço, pois quando ocorre a combinação com manganês, forma sulfeto de manganês (MnS), diminuindo a energia absorvida em ensaios Charpy transversal, facilitando a propagação de fratura frágil no material. A combinação de enxofre com manganês, resulta no sulfeto de manganês que por sua vez contribui na redução da fragilidade provocado pelo enxofre, no entanto, a relação Mn/S e o teor máximo de S devem ser adequadamente controlados (SILVA, MEI, 2021).

Em aços de alta resistência ou empregados em meios ácidos, o tratamento com cálcio reduz teor de enxofre para valores inferiores a 0,003% ou 0,0015%, de acordo com a solução a ser utilizada, visando o atendimento a norma ANSI/NACE TM0284.

2.4.1.9 Fósforo

O elemento fósforo, apesar de apresentar algumas vantagens como o aumento da resistência ao desgaste, a corrosão e resistência mecânica, contribui para o aperfeiçoamento da usinabilidade dos aços de corte. É considerado um elemento de impureza presente nos aços, contribuindo para a segregação central e o bandeamento em aços com microestrutura constituída ferrita-perlita. O fósforo dissolve-se na ferrita, provocando seu endurecimento e sua fragilidade a frio, resultando em baixa tenacidade e resistência ao choque, o que é elevado pelo aumento do teor de carbono. O teor máximo de fósforo é rigorosamente controlado nos aços, situando-se a 0,020% para aplicação em meios não agressivos e 0,015% ou 0,010% quando resistência ao HIC é solicitada, considerando a qualidade especificada e a aplicação do aço. Em razão de lingotamento contínuo, a sua concentração na linha de segregação pode ser de 10 a 20 vezes maior que a do fósforo contido no aço (SILVA, MEI, 2021).

2.4.2 Especificação e classificação dos aços ARBL conforme norma API 5L

De acordo com a norma API 5L (2018), estes aços são classificados conforme sua aplicação, composição química e resistência. No exemplo do aço API 5L X65MS PSL2, os dígitos numéricos posteriores a letra X determinam o limite de escoamento mínimo do material, igual a 65.300 psi (450 MPa), a letra M designa a classe do tubo, bem como a situação de entrega do produto (termomecanicamente laminado), as letras (S ou O), especificam a condição de aplicação, a fim de que o material foi desenvolvido, a letra “S” recomenda o aço para empregos em locais offshore ácidos, contendo gases corrosivos como o CO₂ e especialmente com grandes concentrações de H₂S, já a letra “O” indica o aço para empregos em ambientes no mar (*offshore*). O grau PSL representa nível de especificação do material, podendo ser 1 ou 2 (o nível 2 indica nível de resistência, bem como a composição química do material).

2.4.3 Processo de laminação controlada de aços ARBL

O processamento termomecânico com laminação controlada tem-se apresentado como a alternativa bastante apropriada na fabricação de chapas de aços microligados. Tendo seu início na década de 1960, visando fabricar aços ARBL com resistência mecânica e soldabilidade elevadas. O objetivo da prática deste processo é o refino dos grãos austeníticos e, consequentemente, dos grãos ferríticos após transformação, resultando em microestruturas que

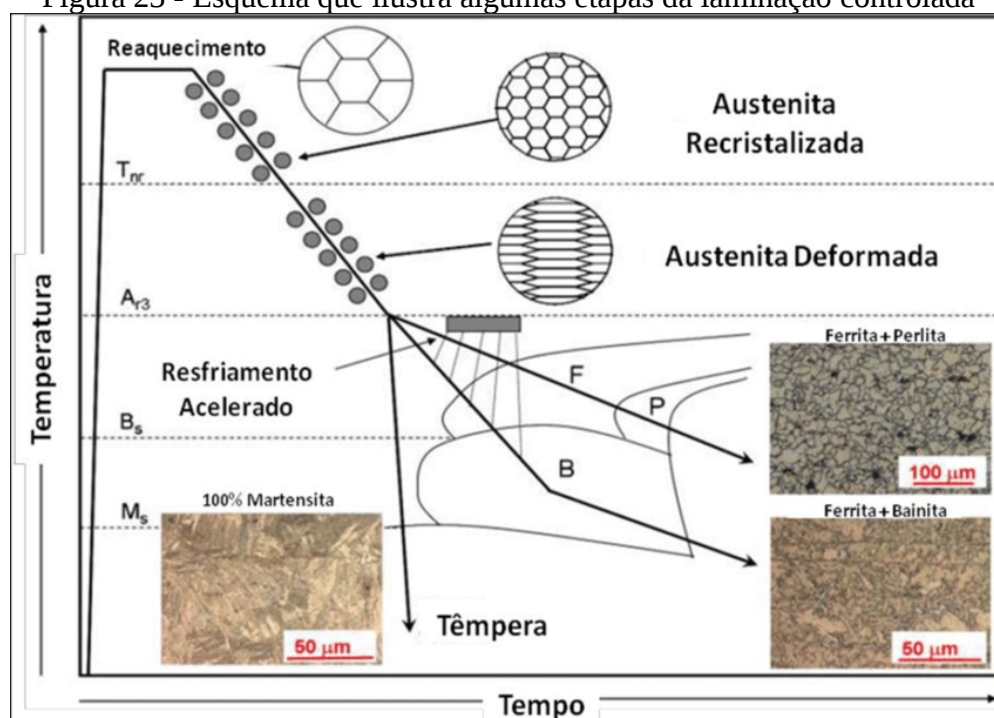
elevam de resistência mecânica e a tenacidade do material, por meio utilização da laminação controlada tornou-se possível diminuir o teor carbono equivalente em chapas com maior espessura, além de reduzir o percentual dos elementos de liga. Ao laminar a austenita em temperaturas de não-cristalização é possível obter um grão de ferrita menor (LINO, 2017).

O advento da laminação controlada nos aços API 5L X65MS utilizados para empregos em meios *sour service* e nesse estudo permitiu reduzir o carbono equivalente do aço sem afetar suas características mecânicas, pois o efeito dos elementos de liga é substituído por condições específicas de reaquecimento, além de etapas controladas para diminuição da espessura e sucedido de resfriamento acelerado, utilizando água e ar. Estas condições visam o refino da microestrutura austenítica, o qual é transferido para a estrutura ferrítica final resultante. Assim consegue-se aumentar simultaneamente o limite, escoamento e a tenacidade do aço (SCHRÖDE, SCHWINN e LIESSEM, 2016).

2.4.4 Laminação controlada com resfriamento acelerado

Com início em 1980 no Japão, a fabricação de chapas com maior espessura por meio da laminação controlada acompanhada de um resfriamento acelerado é conhecido como *Thermo-Mechanical Control Process* (TMCP), o qual permite o refino de grão inibindo o crescimento dos grãos austeníticos durante o reaquecimento das chapas. Diminuindo a velocidade de recuperação e recristalização dos grãos austeníticos deformados é possível obter aços ARBL com excelente limpidez e microestruturas mais finas, conforme evidenciado na Figura 23. Outros elementos de liga substitucionais também são adicionados em pequenas quantidades, o que confere a esses aços propriedades mecânicas melhores, ótima soldabilidade, além de favorecer sua aplicação em ambiente ácido (*sour service*) (SCHRÖDER, SCHWINN e LIESSEM, 2016).

Figura 23 - Esquema que ilustra algumas etapas da laminação controlada



Fonte: Adaptado de Schröde, Schwinn e Liessem (2016).

Esse processo apresenta muitas vantagens em relação aos processos de laminação convencionais, pois proporciona microestrutura com grãos mais finos aumentando resistência ao trincamento induzido por hidrogênio. Por meio da redução do período de difusão do carbono no processo de transformação da austenita, evita sua segregação para a região central do material, contribuindo para redução do surgimento de microconstituintes duros altamente vulneráveis à fragilização por hidrogênio nos dutos utilizados com elevadas concentrações de H_2S , utilizado para transporte de óleo e gás (HINCAPIE-LADINO, 2016).

As diversas variações do processo de resfriamento acelerado, segundo Gorni, Silveira (2008), podem ser vistas a seguir:

- **Resfriamento Acelerado Interrompido:** é um processo mais comum, iniciado após a conclusão da etapa de laminação e finalizado com uma temperatura intermediária, seguindo-se resfriamento ao ar, geralmente aplicado entre 800 e 500°C.

- **Têmpera Direta:** o resfriamento ocorre de forma mais intensa, terminando sob temperaturas relativamente baixas, geralmente de forma a viabilizar o desenvolvimento de uma microestrutura martensítica. Esta variante é geralmente aplicada entre 900 e 200°C.

- **Têmpera Direta mais Autorevenido:** utiliza a recalescência da chapa promovida pelo aquecimento do seu núcleo para proporcionar um processo de revenimento direto ao material.

2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO

Diversas técnicas são estudadas e utilizadas para a avaliação e medição do comportamento de um material em um meio corrosivo. Essas técnicas têm como objetivo simular e reproduzir em laboratório as condições e ambientes reais nos quais o material estudado está inserido. Dentre elas podemos destacar os ensaios eletroquímicos de corrosão, que são capazes de reproduzir fielmente fatos, acontecimentos e dados eletroquímicos dos processos corrosivos nos meios mais diversos possíveis.

Por meio dessas técnicas, é possível avaliar a cinética instantânea da corrosão, ou seja, da amplitude, reações e suas respectivas variáveis intervenientes no fenômeno da corrosão. São técnicas bastante atrativas, pois buscam caracterizar e interpretar as variáveis que ocorrem no processo eletroquímico no momento exato que o fenômeno desenvolve-se.

Para caracterizar a corrosão dos aços analisados neste estudo as seguintes técnicas eletroquímicas foram empregadas: ensaios eletroquímicos de potencial em Circuito Aberto com o Tempo (OCP); de polarização potenciodinâmica e de permeação eletroquímica de hidrogênio.

2.5.1 Medidas de potencial em circuito aberto (OCP)

Segundo Domingues (2010), o potencial de corrosão trata-se de um experimento não destrutivo que é determinado quando um metal sofre corrosão entrando em contato com eletrólito, assumindo um potencial natural característico, podendo ser constatado pelo cruzamento entre as curvas de polarização anódica e catódica, sendo relativamente fácil de ser medido. O potencial de circuito aberto é obtido quando a medida do potencial de corrosão é alcançada com relação a um eletrodo de referência.

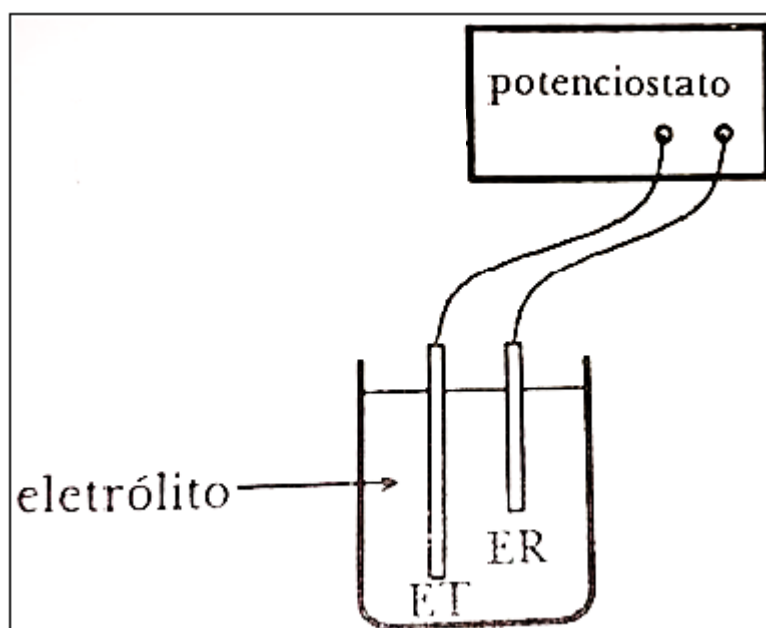
A corrosão que um metal sofre em meio com baixa resistividade elétrica adota um potencial característico, é designado potencial de corrosão. A determinação desse potencial é dada pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. É considerado o mais simples experimento eletroquímico não destrutivo, no qual o metal em contato com o eletrólito assume um potencial natural característico que pode ser facilmente medido e interpretado em comparação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

Este ensaio eletroquímico consiste em dois eletrodos submersos na mesma solução, onde a corrente passa a fluir e altera o potencial do eletrodo de teste para o circuito aberto OCP, este valor do potencial determina a magnitude da corrente no potenciostato. A corrente elétrica flui

entre um potenciostato e o eletrodo de referência e permanece no OCP, fornecendo ponto de referência fixo para medir a corrosão (WOLYNEC, 2003).

O eletrodo de trabalho, ET (metal), e o eletrodo de referência, ER, são conectados diretamente a um potenciostato que registra uma curva de potencial versus tempo, apresentado no arranjo experimental da Figura 24.

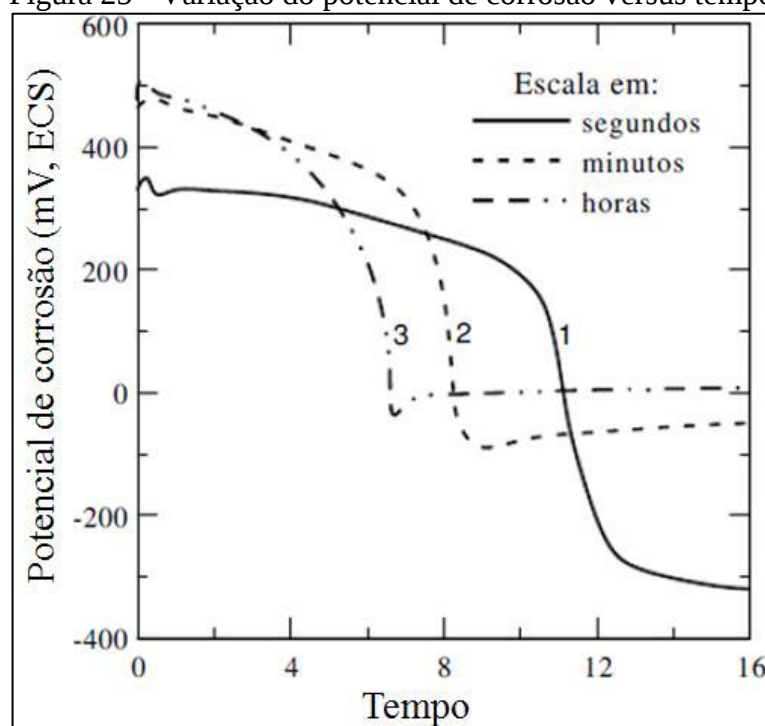
Figura 24 - Arranjo experimental para determinação do potencial de ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência



Fonte: Adaptado de Woly nec (2003).

Esse procedimento é indicado, sobretudo, nas etapas iniciais do ensaio. Grande parte dos metais, especialmente os que passivam, apresentam uma película fina de óxido em sua superfície. Quando esses metais passiváveis são imersos em solução corrosiva, essa película é removida, na maioria das vezes, essa fase é seguida por uma destacada alteração do potencial de corrosão, que inicialmente estabiliza num valor mais alto e, depois de um determinado período, diminui de maneira brusca para valores mais baixos, conforme apresentado na Figura 25 sendo atribuído à dissolução da película de óxido (WOLYNEC, 2003).

Figura 25 - Variação do potencial de corrosão versus tempo



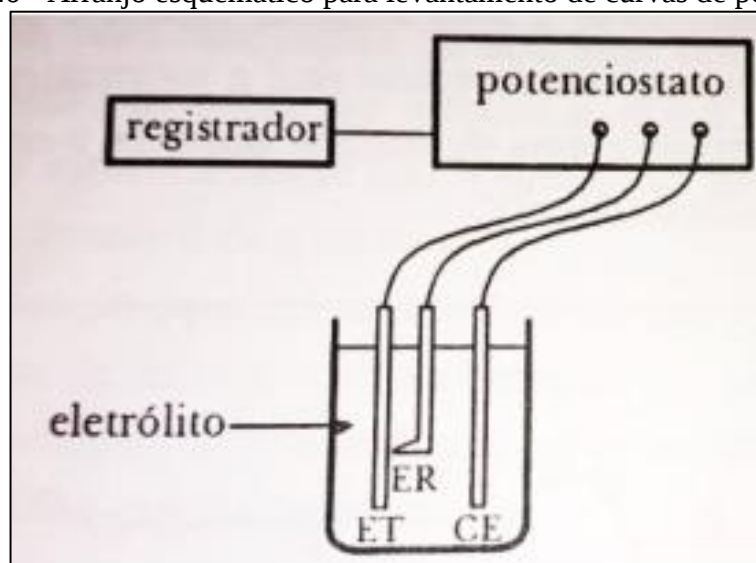
Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003).

2.5.2 Polarização potenciodinâmica

Segundo Wolyneec (2003), as curvas de polarização linear são usadas para verificar o comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio), variando o potencial do metal em relação ao seu potencial de corrosão. Utilizando um potenciostato/galvanostato é possível atribuir um potencial desejado em relação ao eletrodo de referência, também registrar a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do seu potencial por meio do registrador. O arranjo experimental é ilustrado na Figura 26.

Pode-se obter, assim, curvas experimentais de polarização, que demonstram a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. Desta forma, as curvas alcançadas representam instrumentos empregados na verificação de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Figura 26 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização



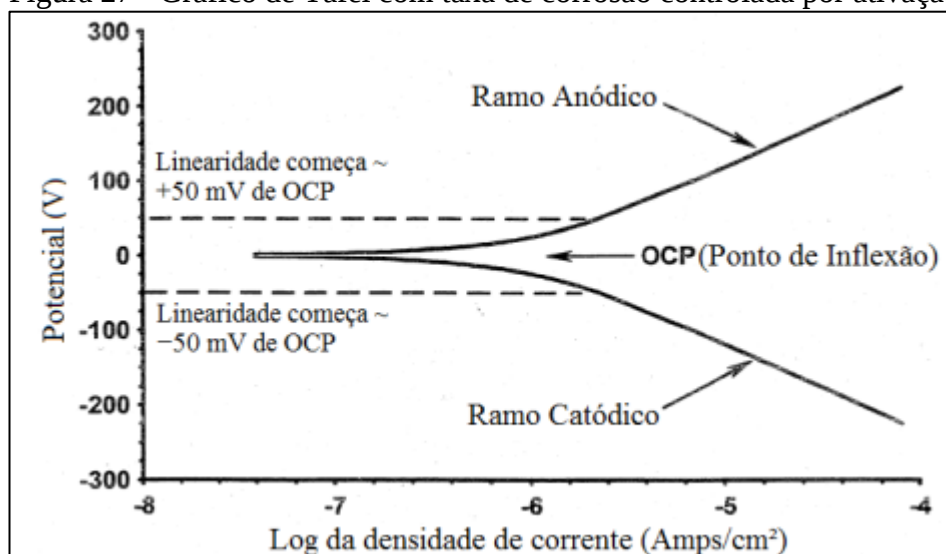
Legenda: ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eleto.
 Fonte: Wolynech (2003).

A polarização de Tafel tem início atribuindo ao sistema um potencial de -250 mV a partir da OCP determinada e vai aumentando até +250 mV do OCP, tendo como resultado dessas curvas um gráfico com dois ramos, um anódico e outro catódico, que representam as respectivas reações do processo de corrosão do metal.

Segundo Tait (1994), os gráficos de Tafel podem ser gerados por dois métodos: no primeiro, as ramificações catódicas e anódicas são produzidas utilizando o mesmo eletrodo, no qual a polarização inicia-se com cerca de -250 mV e de maneira crescente atinge o potencial de +250 mV desde o valor de OCP; e, no segundo, utilizam-se eletrodos separados para o teste no mesmo eletrodo, gerando ramificações anódicas e catódicas, onde os ramos anódicos são produzidos por meio da polarização de um dos eletrodos de teste do OCP, com aproximadamente -250 mV de OCP e outro eletrodo gerando a ramificação por meio da polarização, partindo do OCP para aproximadamente +250 mV.

Na Figura 27, está exemplificada uma curva de Tafel na qual o processo de corrosão é controlado por ativação, sendo que o controle do processo ocorre com a mesma agilidade tornando possível o metal transferir seus elétrons para o eletrólito. A principal característica desse processo por ativação é um incremento da densidade de corrente em função do aumento do potencial ocorrendo nos dois ramos apresentados (TAIT, 1994).

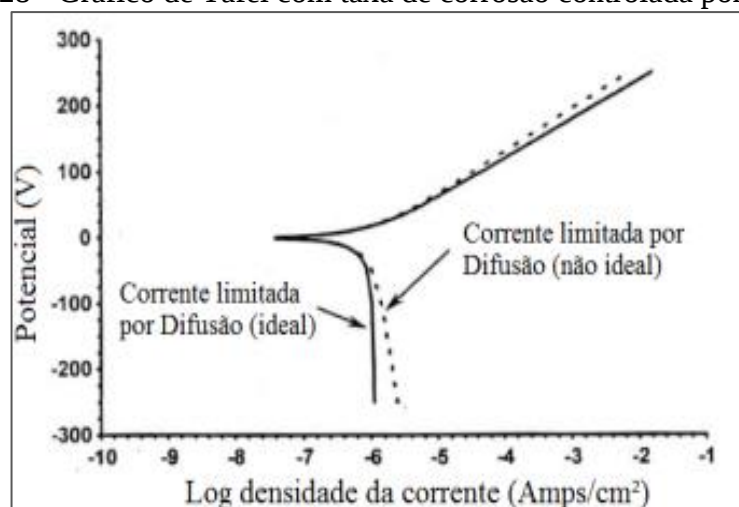
Figura 27 - Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por ativação



Fonte: Tait (1994).

Aplicando variações de 50 mV vinculadas ao valor de OCP, direcionadas a ambos os ramos catódico e anódico, tornam-se relativamente lineares. Verifica-se também no gráfico apresentando o ponto de inflexão coincide com os resultados de OCP, porém, nem sempre ocorrerá desta forma, podendo existir casos em que este ponto de inflexão se difere do valor do OCP. Devido ao fato do potencial modificar mais rapidamente do que a dupla camada é capaz de ajustar a composição química. Esse processo pode, também, manter o controle por difusão, entretanto, a taxa de corrosão pode ser estabelecida pela taxa de difusão da dupla camada eletrolítica gerada na superfície do aço (Figura 28) (TAIT, 1994).

Figura 28 - Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por difusão.



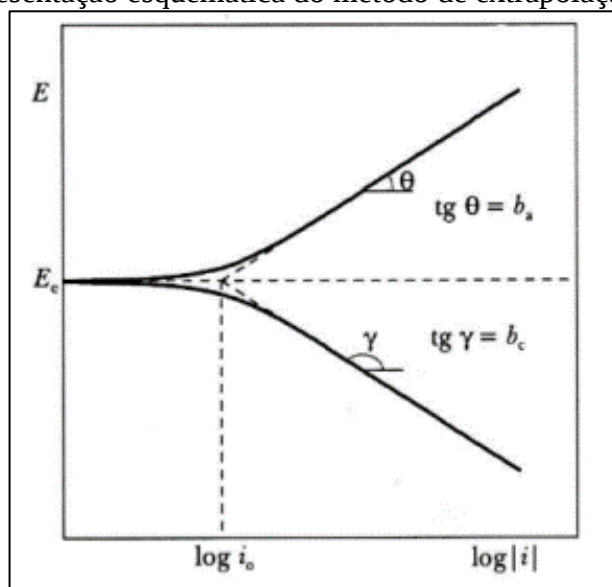
Fonte: Tait (1994).

Verifica-se na Figura 28, que a densidade de corrente catódica apresenta-se constante em aproximadamente -50 mV do valor de OCP, onde a linha pontilhada demonstra uma difusão não ideal, no qual o aumento da corrente é extremamente lento. Essa oscilação no ramo catódico da curva é uma característica presente nos processos controlados por difusão (TAIT, 1994).

Os gráficos de Tafel apresentam como limitações não serem úteis para determinar se o sistema metal-eletrólito é passivo, também não sendo possível mensurar a corrosão localizada. Nesses casos, outros ensaios eletroquímicos são necessários para se obter tais informações (TAIT, 1994).

O método de extrapolação da reta de Tafel, onde as retas anódicas e catódicas devem ser extrapoladas, determinando a corrente de corrosão no ponto onde ocorre a intersecção das duas retas, conforme a Figura 29 (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Figura 29 - Representação esquemática do método de extrapolação da reta de Tafel



Legenda: E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca.

Fonte: Wolyneec (2003).

A resistência à polarização (R_p) é definida por meio da equação (29) (TAIT, 1994):

$$i_{corr} = \left[\frac{1}{(2,303 * R_p)} \right] * \left[\frac{(\beta_a * \beta_c)}{(\beta_a + \beta_c)} \right] \quad (29)$$

Onde:

i_{corr} = corrente de corrosão;

R_p = resistência à polarização;

β_a = coeficiente de inclinação do ramo anódico;

β_c = coeficiente de inclinação do ramo catódico.

2.5.3 Permeação de hidrogênio

Conforme Boes e Züchner (1976), a permeação por hidrogênio é uma técnica que visa extrair valores quantitativos dos parâmetros que definem a interação do hidrogênio nos aços, sendo amplamente empregada em pesquisas que objetivam estudar o deslocamento do hidrogênio no eletrodo de trabalho, ou seja, de um lado para o outro. Esta técnica, apesar de apresentar limitações no desenvolvimento de trabalhos em temperaturas elevadas, é largamente utilizada para medir os valores de difusão, pois apresenta algumas vantagens quanto ao seu uso, como o baixo custo e baixo nível de risco para operar, além de possuir uma simplicidade e flexibilidade.

A técnica consiste em uma célula separada por um eletrodo de trabalho, sendo a catódica responsável por gerar e a anódica por oxidar de hidrogênio. A verificação da corrente, realizada de forma associada à oxidação dos átomos de hidrogênio gera uma corrente de permeação que permite que seja avaliada a quantidade de hidrogênio absorvido para dentro do metal, segundo a norma ASTM G148-97 (2018) em g/cm^3 ou mol/cm^3 . Aos compartimentos, são acoplados eletrodo de referência, de trabalho e o contra eletrodo. Estes são interligados ao potenciostato/galvanostato responsável por monitorar e controlar todo o andamento do ensaio, sendo possível, assim, verificar a susceptibilidade à fragilização (VELASCO, 2007). O objetivo desse ensaio é determinar a permeabilidade, a solubilidade e a difusividade nos quais:

Permeabilidade: quantidade máxima de hidrogênio que permeia o eletrodo de trabalho com espessura conhecida em um tempo pré-estabelecido;

Solubilidade: consiste na quantidade máxima de hidrogênio retido no aço, estando relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido em sua superfície e no volume do material;

Difusividade: conhecida como coeficiente de difusão, classifica a velocidade de propagação do hidrogênio no metal, esse parâmetro de comparação é o mais importante entre os metais.

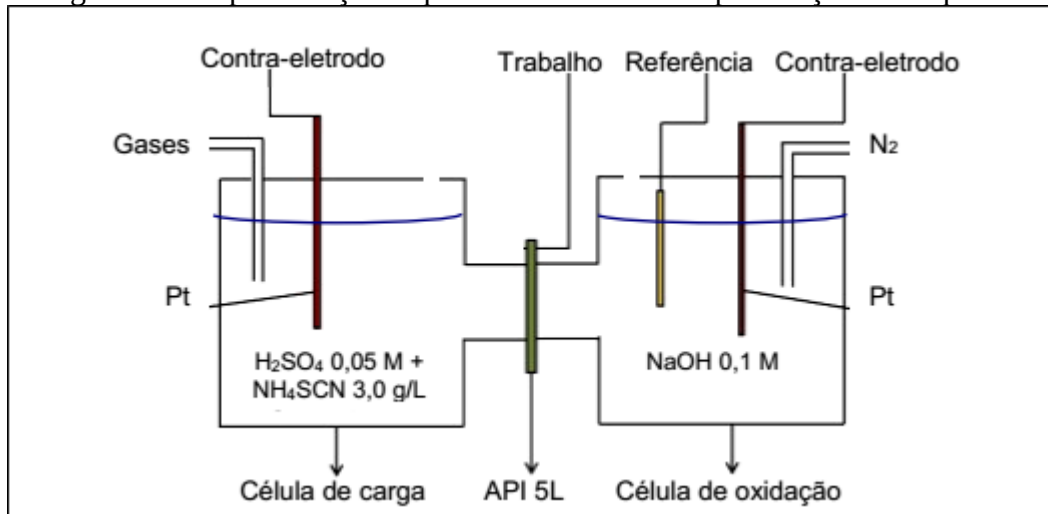
Segundo Leite (2010), a geração eletroquímica do hidrogênio acontece no compartimento por meio da polarização catódica. O hidrogênio atômico gerado é adsorvido na superfície do metal e, após um determinado período, difunde-se por meio da placa até a superfície oposta do eletrodo de trabalho, onde encontra um potencial satisfatoriamente positivo, sendo oxidado por polarização anódica conforme a reação equação (30):



Em consequência desse processo de oxidação, uma corrente é alcançada e esta é proporcional a quantidade de hidrogênio que permeia o eletrodo de trabalho, gerando uma curva de permeação que se apresenta como a variação da corrente (i), em função do tempo, fornecendo parâmetros, tais como: difusibilidade, solubilidade e permeabilidade no metal (LEITE, 2010).

A Figura 30 demonstra a representação esquemática de permeação (CE: contra eletrodo; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho).

Figura 30 - Representação esquemática da célula de permeação eletroquímica



Fonte: Adaptado de ISO 15156-2 (2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

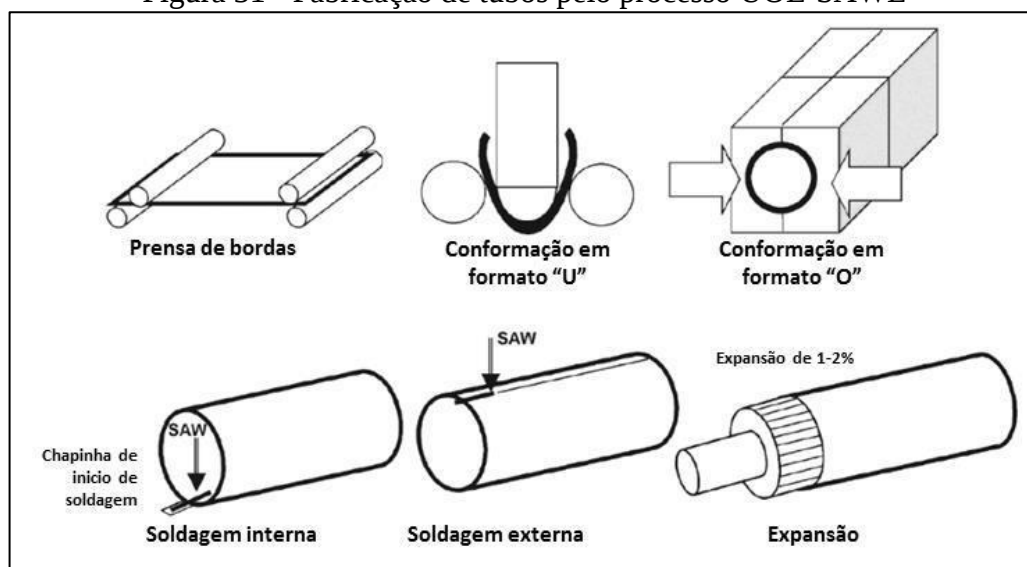
Neste capítulo serão descritos os materiais, as técnicas e os parâmetros experimentais utilizados para alcançar os objetivos previamente definidos neste trabalho.

3.1 MATERIAL UTILIZADO NO ENSAIO

Os materiais empregados neste estudo foram retirados de aços API 5L X65MS (empregados em meios *sour service*) e API 5L X65MO (empregados em meio *sweet service*), com dimensões externas de 22" (558,8 mm) e espessuras de 1,25" (31,75 mm) utilizados no transporte de óleo e gás. Produzidos em conformidade com a norma API 5L (*Specification for Line Pipe*) utilizando um processo de laminação controlada, seguida de um resfriamento acelerado, conformados mecanicamente pelo processo UOE e soldados conforme os procedimentos do processo de soldagem SAW. Conforme representação esquemática apresentada na Figura 31 por meio de chapas de espessura elevada por prensagem e expansão com solda por arco submerso. Os tubos são utilizados em sistemas de transporte de fluidos em ambientes ácidos.

Todos os materiais foram disponibilizados pela Tenaris/Confab. Todos os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Química e Energia (DQE)-FEG-UNESP.

Figura 31 - Fabricação de tubos pelo processo UOE-SAWL

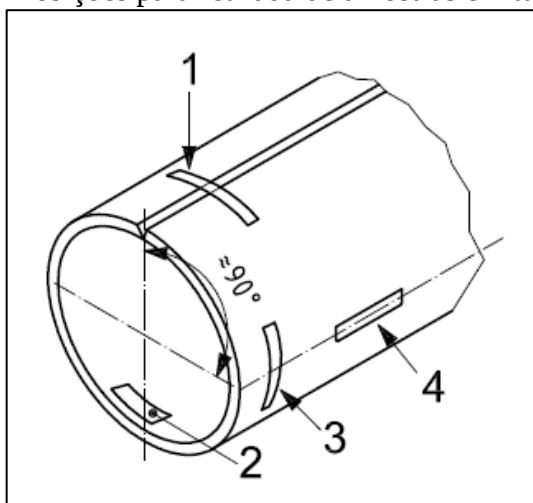


Fonte: Adaptado de Paula (2017).

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As amostras foram cortados na empresa Tenaris/Confab, utilizando um processo corte por oxicorte na direção transversal do tubo, área livre do processo de soldagem, em regiões do metal de base, na localização 90° da solda no sentido longitudinal, conforme indicação número 4 da Figura 32.

Figura 32 - Posições para retirada de amostras em tubos SAWL



Legenda: 1 - transversal ao sentido de laminação, centrada na solda; 2 – amostra transversal centrada 180° da solda longitudinal; 3 amostra transversal centrada 90° da solda longitudinal; 4 - amostra longitudinal centrada 90° da solda longitudinal;

Fonte: API 5L (2018).

Os corpos de prova (CP's) foram preparados por meio destas amostras mediante processos de usinagem, tais como corte oxicorte, fresamento e corte por eletroerosão a fio.

3.3 MEIOS DE TESTE

3.3.1 Soluções utilizadas nos ensaios

Definida pela norma técnica NACE 177-A, a solução 177-A é um meio salino acidificado com ácido acético glacial, saturado com H_2S e com pH variando de 2,6 a 2,8 e foi utilizada como eletrólito nos ensaios eletroquímicos, sendo composta por cloreto de sódio (NaCl) 5,0 % em massa e ácido acético glacial (CH_3COOH) 0,5 % em massa, dissolvidos em água deionizada (ANSI, 2016). No ensaio de permeação utilizou-se uma solução contendo H_2SO_4 0,05 mol/L e

NH₄SCN 3,0 g/L, com pH de 1,0, aproximadamente. As etapas de preparação, consistiram primeiramente em dissolver todos os reagentes, inicialmente sólidos e, posteriormente, os líquidos, em um béquer com água deionizada, utilizando um agitador magnético e verificando o pH, atividade realizada fazendo uso de um pHmetro Coleman MPA 210P, calibrados com soluções tampão para pH 4,0, e 7,0. Todos os reagentes sólidos foram pesados com auxílio de uma balança de precisão de $\pm 0,0001$ g.

3.3.2 Preparação das amostras metalográficas

Seccionamento

As amostras dos aços API X65 MO e MS utilizadas no ensaio de metalografia foram cortadas a partir das extremidades do corpo de prova fornecido, no qual realizou-se um corte controlado com disco diamantado de 5” para metais e baixas taxas de carregamento utilizando uma serra de precisão (Figura 33). A rotação empregada foi de 200 rpm visando menor deformação possível na estrutura do material, o que poderia comprometer a análise metalográfica. Por fim, as amostras foram embutidas e então iniciadas as rotas de preparação.

Figura 33 - Serra de precisão de baixa velocidade-Allied TechCut 4



Fonte: Elaborado pelo autor.

Embutimento a Quente

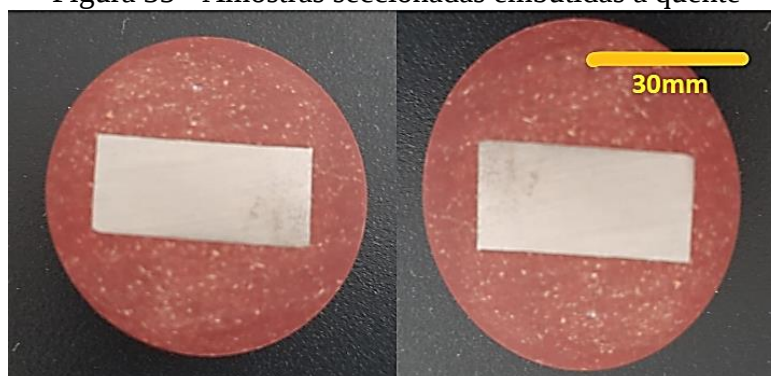
O embutimento foi realizado na Prensa PRE-30MiPRE-40Mi (Figura 34), posteriormente ao corte, as amostras foram submetidas a embutimento a quente (Figura 35), utilizando-se de baquelite para embutimento de amostras metalográficas da AROTEC Indústria e Comércio, no Laboratório de Metalografia da FEG/UNESP- Guaratinguetá.

Figura 34 - Prensa utilizada para embutimento das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 - Amostras seccionadas embutidas a quente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Politriz Rotativa Automática

Foram utilizadas lixas d'água com granulometrias 320, 600, 1200 e 2000 mesh, sucessivamente para o lixamento da superfície das amostras (Figura 35). Para o polimento e acabamento utilizou-se politriz automática Allied MetPrep 3, com cabeçote PH-3 e sistema de dosagem AD-5 (Figura 36). A avaliação qualitativa da superfície lixada foi controlada fazendo uso de um microscópio de bancada, passando-se para a próxima lixa apenas quando a superfície observada se apresentava isenta de riscos gerados pelo processo anterior de lixamento. Nesta etapa, a cada troca de lixa ou suspensão de diamante, as amostras eram limpas em água corrente, secas com jato de ar frio e mergulhadas em um banho ultrassônico. Caso não se obtenha uma

melhora progressiva do acabamento da amostra, deve-se repetir o passo da rota ou mesmo retornar uma etapa para corrigir.

Figura 36 - Politriz automática Allied MetPrep 3 e sistema de dosagem AD-5



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desenvolveu-se condições de preparação metalográfica para os aços API X65 MO e MS, apresentadas na Tabela 3. A carga utilizada foi de 8 N.

Tabela 3 - Condições para cada etapa de preparação metalográfica politriz rotativa automática utilizada nos aços X65MO e X65MS

	Abrasivo/Tamanho	Velocidade (RPM)	Sample RPM	Tempo (min)	Direção de Rotação	Dispenser
Lixamento	320 SiC 600 SiC 1200 SiC 2000 SiC	300	140	3:30	Compensado	Água constante
Polimento grosseiro	6 µm diamante 3 µm diamante 1 µm diamante	300	140	4:30	Compensado	5 pulsos/min + óleo lubrificante
Polimento Final	0,02 µm SiO ₂	260	120	4:00	contra	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ataque Nital 2%

O nital é um reagente químico usualmente aplicado na revelação de microestruturas em aços, evidenciando os contornos de grão de ferrita. A proporção utilizada na preparação deste reagente foi de 2% de ácido nítrico (HNO_3) e 98% de álcool etílico. A superfície da amostra foi exposta ao reagente entre 8 e 10 segundos por imersão na solução, a amostra foi constantemente movimentada para que o ataque fosse realizado de forma homogênea ao longo da superfície do material e sua microestrutura geral fosse revelada.

3.3.3 Microscopia óptica

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada antes e depois dos ensaios eletroquímicos, com objetivo de comparar e entender o desenvolvimento do mecanismo de corrosão para o material em estudo.

Utilizou-se para análise da microestrutura das amostras um microscópio óptico ZEISS Imager. Z2m (Figura 37). As imagens foram capturadas utilizando a Câmera AxioCam ICc 3 conectada ao microscópio. A captura das imagens foi realizada por meio do software AxionVision Release 4.9.1 SP3(08-2013).

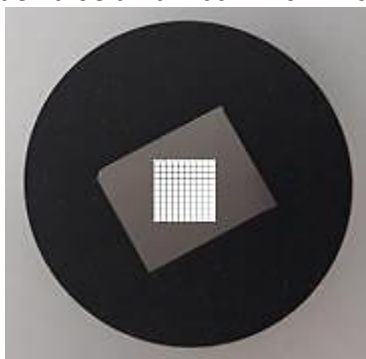
Figura 37 - Microscópio óptico ZEISS Imager.Z2m



Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias das amostras foram obtidas gerando uma matriz de 10 x 10 mediante a um sistema sincronizado e automático, o microscópio se desloca sobre a amostra fotografando 10 fotos em colunas por 10 linhas. A Figura 38 exibe um esquema de uma matriz 10 x 10 sobre a amostra, no qual cada quadrado representa uma foto, ao final obtêm-se 100 fotos para cada amostra. Este método tem a finalidade de capturar uma área maior da amostra e, conseqüentemente, aumentar a confiabilidade dos resultados.

Figura 38 - Esquema de uma matriz 10 X 10 sobre a amostra



Fonte: Elaborado pelo autor.

O software ImageJ, auxiliou no processamento das imagens e determinação das frações volumétricas das fases presentes na microestrutura.

3.3.4 Ensaios eletroquímicos aplicados ao estudo da corrosão

Todos os testes foram desenvolvidos no laboratório de Eletroquímica e Corrosão do departamento de Química e Energia (DQE)-FEG-UNESP e uma vista parcial do laboratório utilizado para ensaios de corrosão é demonstrada na Figura 39.

Figura 39 - Vista parcial em perspectiva do laboratório de Eletroquímica e Corrosão do departamento de Química e Energia (DQE)-FEG-UNESP



Fonte: Elaborado pelo autor.

Potencial em circuito aberto e curvas de polarização

As amostras foram lixadas mecanicamente em uma politriz elétrica, utilizando lixas de granulações 100, 220, 400, 600 até que eles apresentassem uma superfície uniforme e isenta de riscos da granulometria anterior. As amostras foram lavadas, limpas e desgorduradas em banho ultrassônico por 12 min, mergulhados em propano-2-ol e secas utilizando secador com ar frio, posteriormente, montadas na célula de ensaio eletroquímica. Utilizou-se NaOH 20% em massa para neutralizar e diminuir a emissão de H_2S na atmosfera, considerando que este é inflamável e altamente tóxico.

A solução 177-A foi utilizada como eletrólito nos ensaios eletroquímicos dos aços (API 5L X65MS e 5L X65MO) em ambiente desaerado, livre de oxigênio, durante todo o tempo do experimento, com o objetivo de simular o ambiente agressivo no qual as tubulações trabalham. A seguir serão detalhadas as soluções utilizadas nos ensaios dos aços API 5L em quatro condições distintas:

Primeira condição: Na célula A (recipiente de vidro) foram adicionados cerca de 500 mL da solução utilizada nos experimentos, desaerados apenas com $N_2(g)$ (pureza de 99,999%) por 60 min. A transferência para a célula eletroquímica tipo flat e de permeação (Figuras 40 e 43, respectivamente) se deu por pressão positiva.

Segunda condição: Na célula A (recipiente de vidro) foram adicionados cerca de 500 mL da solução utilizada nos experimentos, a qual foi desaerada com $N_2(g)$ (pureza de 99,999%)

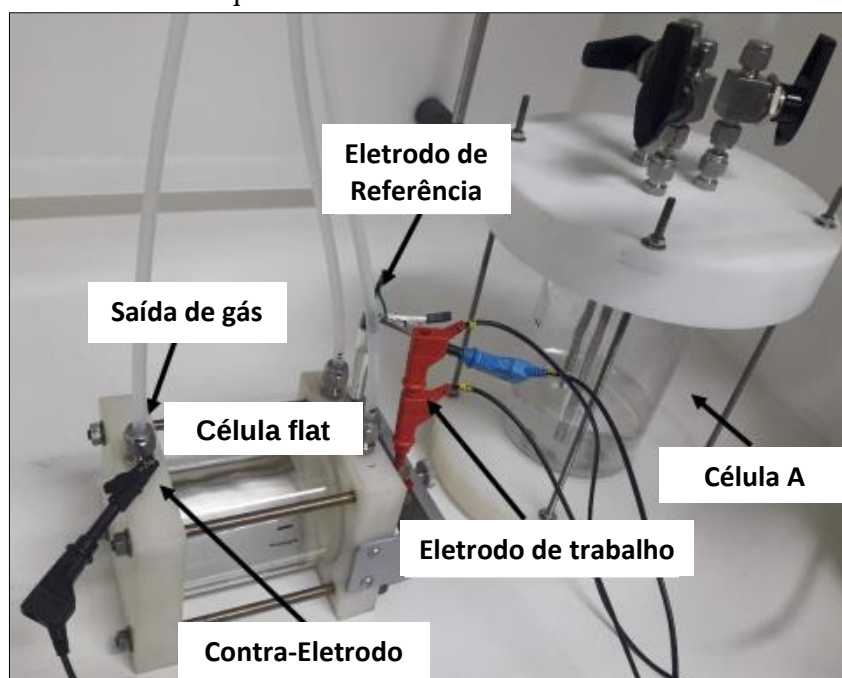
por 60 min e posteriormente saturada com $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (pureza de 99,5%) por 45 min. A transferência para a célula eletroquímica modelo flat, de permeação e célula B (Figuras 40, 43 e 44, respectivamente) se deu por pressão positiva.

Terceira condição: Na célula A (recipiente de vidro) foram adicionados cerca de 500 mL da solução utilizada nos experimentos, a qual foi desaerada com $\text{N}_2(\text{g})$ (pureza de 99,999%) por 60 min e posteriormente saturada com $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (pureza de 99,5%) e $\text{CO}_2(\text{g})$ (pureza de 99,998%) em uma proporção de 4:1 por 45 min. A transferência para a célula eletroquímica modelo flat, de permeação e célula B (Figuras 40, 43 e 44, respectivamente) se deu por pressão positiva.

Quarta condição: Na célula A (recipiente de vidro) foram adicionados cerca de 500 mL da solução utilizada nos experimentos, a qual foi desaerada com $\text{N}_2(\text{g})$ (pureza de 99,999%) por 60 min e posteriormente saturada com $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (pureza de 99,5%) e $\text{CO}_2(\text{g})$ (pureza de 99,998%) em uma proporção de 4:2 por 45 min. A transferência para a célula eletroquímica modelo flat, de permeação e célula B (Figuras 40, 43 e 44, respectivamente) se deu por pressão positiva.

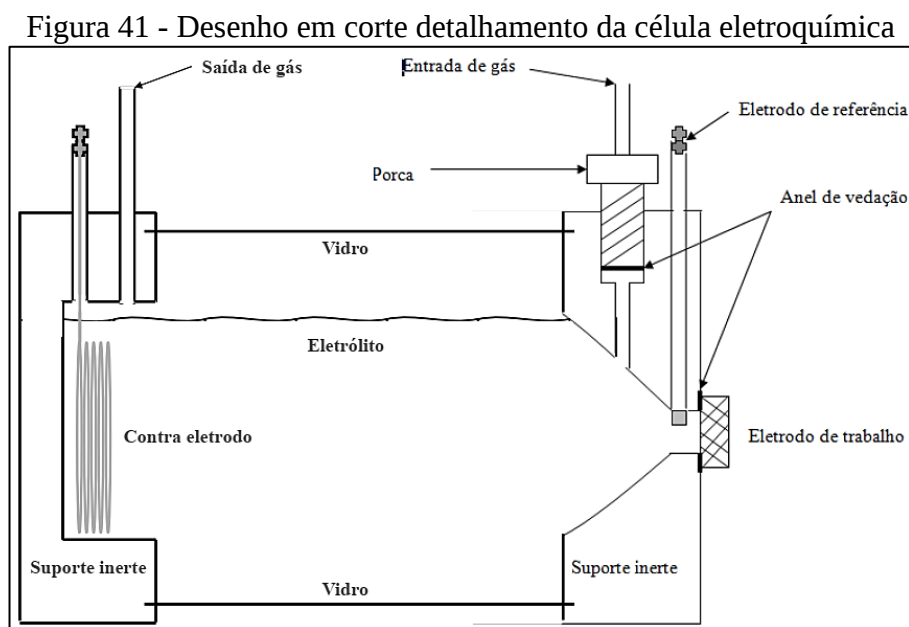
A célula eletroquímica modelo flat (Figura 40) foi utilizada nos experimentos, na qual foi adaptado o eletrodo de trabalho no centro da célula com diâmetro de $1,0 \text{ cm}^2$ de área e acoplado por um conector vermelho. O contra eletrodo auxiliar de platina em forma de espiral foi acoplado ao conector preto e o eletrodo $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (KCl saturado) de referência acoplado ao conector azul do potenciostato.

Figura 40 - Célula eletroquímica modelo flat utilizada nos ensaios eletroquímicos



Fonte: Elaborado pelo autor.

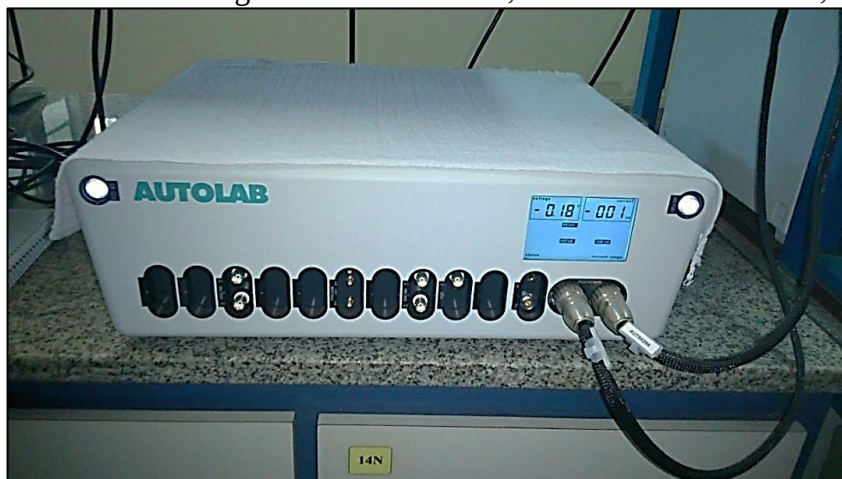
A Figura 41 representa o detalhamento em corte da célula eletroquímica utilizada no ensaio, sendo possível visualizar de maneira pormenorizada a entrada e saída de gás, o sistema de vedação, o funcionamento dos eletrodos de referência, de trabalho e contra eletrodo, que compõem o sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas de potencial em circuito aberto (OCP) e curvas de polarização de Tafel foram obtidas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB, modelo PGSTAT302N (Figura 42), equipado com software Autolab NOVA 1.10 para coleta e análise dos dados. Os gráficos apresentados no Capítulo 4 foram elaborados e plotados com auxílio do software Origin 2022.

Figura 42 - Potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N, Metrohm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, verificou-se o desempenho do aço em circuito aberto, com objetivo de analisar as oscilações e estabilidade do potencial durante a análise do processo corrosivo natural dos aços, utilizando a solução proposta, assim, o resultado atingido ao término desse intervalo foi adotado como parâmetro para obtenção das curvas de Tafel. Posteriormente, realizou-se uma varredura por aproximadamente 60 min das curvas de polarização, com objetivo de estabelecer o comportamento anódico/catódico para esse ensaio a uma velocidade de varredura de $0,16 \text{ mVs}^{-1}$, em um intervalo com início de -300 mV e término com $+300 \text{ mV}$ do OCP de forma contínua. Após sua finalização os dados dos ensaios foram extraídos e utilizados para elaboração e geração dos gráficos.

Permeação por hidrogênio

A técnica desenvolvida por Devanathan e Stachurski (1963) foi utilizada para estudar o comportamento dos materiais. O ensaio ocorreu em temperatura ambiente (20°C a 25°C). Como referência a norma ASTM G148-97 (2018) foi utilizada e nesse método foi estabelecida uma técnica eletroquímica relativamente sensível que permite registrar de maneira instantânea a taxa de permeação do hidrogênio. Este procedimento pode avaliar a severidade da carga de hidrogênio do material pela polarização catódica. Podendo também ser utilizado para determinar propriedades fundamentais dos aços em relação a difusão de hidrogênio.

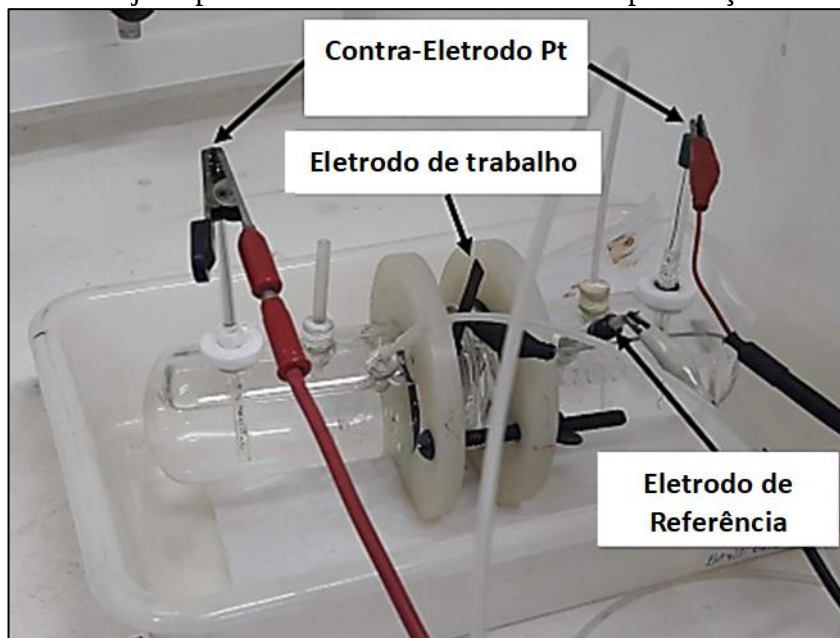
Utilizou-se uma célula com dois compartimentos preenchidos com, aproximadamente, 120 mL de solução cada, sendo o catódico encarregado por gerar o hidrogênio e o anódico por proporcionar a oxidação. Ambos os lados da célula continham um contra eletrodo de platina (Pt), como também um eletrodo de trabalho (corpo de prova). O compartimento de detecção possuía ainda um eletrodo de referência utilizado Ag|AgCl (KCl saturado).

As amostras utilizadas nos ensaios de permeação foram de aço API 5L X65 MO e MS, cortadas com auxílio de uma eletroerosão à fio com 25 mm de altura, 20 mm de largura e espessura de 1 mm. Área exposta de 1 cm^2 na solução de H_2SO_4 0,05 mol/L e NH_4SCN 3,0 g/L foi desaerada borbulhando $\text{N}_2(\text{g})$ por aproximadamente 60 min na célula A e, posteriormente, transferida para o compartimento de geração, enquanto, nos ensaios utilizou-se apenas H_2S e H_2S com CO_2 nas proporções 4:1 e 4:2. Foram realizados os mesmos procedimentos anteriores, ou seja, desairando a solução por 60 min com $\text{N}_2(\text{g})$ e saturando com H_2S e H_2S com CO_2 por 45 min. Os ensaios foram repetidos para consolidar os resultados.

Uma densidade de corrente catódica de 5 mA/cm^2 , gerada por uma fonte de alimentação da marca Agilent, modelo 3616A, foi aplicada entre a membrana metálica (eletrodo de trabalho) e o espiral de platina. O hidrogênio foi oxidado em potencial controlado de $+250 \text{ mV}$ versus

Ag|AgCl (KCl saturado) no lado oposto ao da geração de hidrogênio, contendo solução de NaOH 0,1 mol/L, desaerada com N₂. O detalhamento da célula experimental de permeação de hidrogênio pode ser visualizado na Figura 43.

Figura 43 - Arranjo experimental utilizado no ensaio de permeação de hidrogênio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as amostras foram preparadas utilizando lixas de abrasividade números 80, 220, 400 e 600 mesh, em seguida limpas com água e álcool e secas com jato de ar. Na sequência receberam uma camada de revestimento de níquel de aproximadamente 1 µm no lado da detecção com objetivo de reduzir os danos da oxidação. Para tanto, utilizou-se uma solução composta por 22,1 g/L de NiSO₄·6H₂O, 16,7 g/L de (NH₄)₂SO₄ e 4,5 mL/L de NH₃.

3.4 ENSAIO DE IMERSÃO

Os ensaios de imersão foram conduzidos seguindo as normas ASTM G31 – 72 e G1 – 90 para avaliar a perda de massa, utilizou-se os corpos de prova dos aços API 5L X65 MS e API 5L X65 MO confeccionados e disponibilizados em duplicatas (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013). Todas as amostras foram lixadas, utilizando lixa d'água de granulação 100, 200, 400 e 600 nas faces de contato para evitar variações nas condições das superfícies metálicas. Depois disso, as amostras foram limpas e desengorduradas em banho ultrassônico por 12 min mergulhados em propano-2-ol e secos com ar frio.

Utilizou-se uma balança SHIMADZU, modelo AX200, com de precisão $\pm 0,0001$ g para pesar as amostras. Os valores obtidos na pesagem inicial, assim como as dimensões de cada amostra foram tabelados e os respectivos valores são apresentados no Capítulo 3. Os testes foram realizados utilizando a solução NACE 177-A, descrita no item 3.3.1.

O sistema adotado nos ensaios de imersão baseou-se no emprego de duas células de vidro contendo a mesma solução NACE 177-A, com pH entre 2,6 e 2,8. A célula A já utilizada nos ensaios eletroquímicos foi preenchida com 500 mL de solução. Enquanto uma célula B precisou ser confeccionada conforme Figura 44, tendo em vista que, a solução, inicialmente, necessitava ser desaerada com N_2 e, em seguida, saturada com H_2S e H_2S com misturas de CO_2 nas proporções de 4:1 e 4:2, e, só então, transferida para a segunda célula iniciando o ensaio. Dessa forma, garantindo que todo o processo fosse controlado, bem como a exposição prematura dos corpos de prova. Os testes foram realizados a temperatura ambiente, aproximadamente $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, com duração de 12 h.

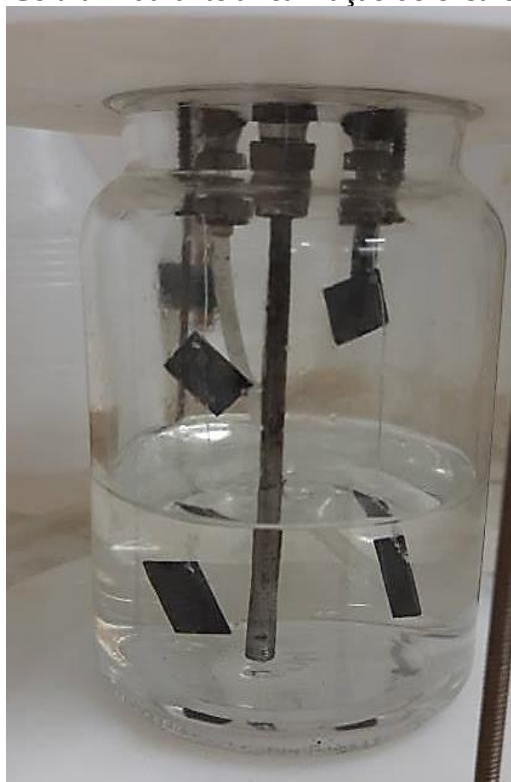
Figura 44 - Célula B confeccionada utilizada nos ensaios de imersão



Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando uma furadeira, as amostras foram furadas e amarradas com fios de poliamida de 0,2 mm, fixadas na tampa do recipiente para que não tivessem contato com as paredes e pudessem ficar uma suspensa em meio gasoso e uma mergulhada na solução (Figura 45).

Figura 45 - Célula B durante a realização do ensaio de imersão



Fonte: Elaborado pelo autor.

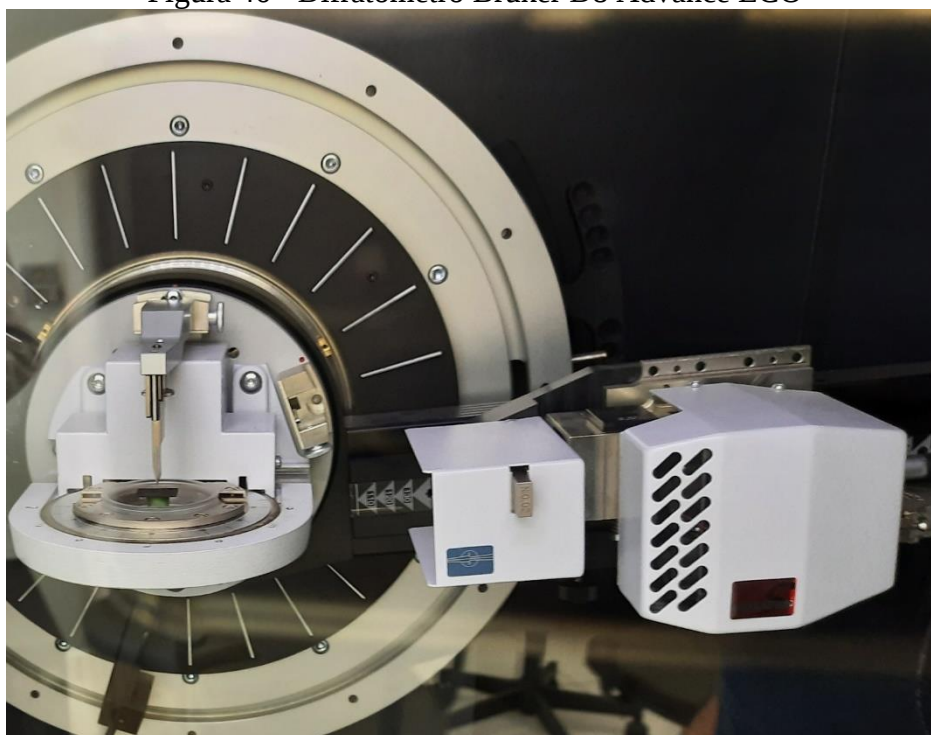
Após os ensaios as amostras foram secas a vácuo e armazenadas no dessecador. Posteriormente foram decapadas com a solução de Clark, composição: 1 L de ácido clorídrico, 50 g de cloreto estanhoso e 20 g de trióxido de antimônio, indicada para decapagem de aço carbono. A solução foi preparada em ambiente natural e o tempo de cada ciclo de imersão foi de 5 min. O procedimento de decapagem foi encerrado quando a diferença entre uma pesagem e sua anterior foi no máximo 0,0001 g (ALMEIDA, PANOSSIAN, 1999).

3.5 ENSAIO DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Com objetivo de caracterizar os produtos da corrosão formados na superfície da amostra, foram realizadas análise de difratometria de raios-X (DRX) no Departamento de Materiais, Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X, FEG/UNESP-Guaratinguetá. As amostras foram cortadas com auxílio de uma eletroerosão a fio nas dimensões de 15,0 x 20,0 x 1,2 mm,

depois, cada uma foi lixada com granulometrias de 100, 200, 400 e 600, na sequência, lavadas com álcool e secas utilizando soprador de ar frio. Em seguida, imersas na solução 177A desaeradas com N_2 por 60 min e, ensaiadas em 3 condições distintas, saturadas com H_2S e H_2S com misturas de CO_2 nas proporções 4:1 e 4:2 por 45 min. Após 12 h de ensaio, as amostras foram secas a vácuo e armazenadas no dessecador, com objetivo de evitar o contato com oxigênio. Para a realização de DRX foram fixadas a um suporte e posicionadas no equipamento de difração de raios-X (Difratômetro Bruker D8 Advance ECO) ilustrado na Figura 46. Utilizou-se geometria convencional com os seguintes parâmetros de operação: potência de 40 kV e corrente de 20 mA, comprimento de onda do $Cu \alpha$, varredura entre os ângulos 10° e 85° com velocidade angular de $0,2^\circ/s$.

Figura 46 - Difratômetro Bruker D8 Advance ECO



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Com a avaliação química das ligas API 5L X65MS e X65MO por espectrometria de emissão óptica, utilizando o equipamento Spectro, modelo MaXx LMF04, as amostras foram extraídas do sentido transversal do tubo de 3 corridas (fornadas) diferentes de produção. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nesta análise, representados por meio da composição química das ligas API 5L X65MS e API 5L X65MO em percentagem em massa.

Tabela 4 – Resultado da análise da composição química das ligas API 5L X65MS e X65MO

Aço API 5L		Composição Química (%)											
X65MO	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	Ti	Nb
	0,085	0,277	1,58	0,019	0,0043	0,025	0,232	0,012	0,032	0,125	0,0020	0,0170	0,044
	V	W	Pb	B	Sn	Zn	As	Bi	Ca	Ce	Zr	La	Fe
	0,0039	0,020	0,012	<0,0005	0,0034	0,0025	0,0052	<0,0020	0,0017	0,0030	0,0031	<0,0010	97,7
X65MS	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	Ti	Nb
	0,034	0,334	1,36	0,0052	0,0040	0,170	0,0099	0,0170	0,0440	0,0150	<0,0015	0,0150	0,062
	V	W	Pb	B	Sn	Zn	As	Bi	Ca	Ce	Zr	La	Fe
	<0,0010	0,0210	0,0140	<0,0005	0,0032	<0,002	0,0015	<0,0020	0,0020	<0,0030	0,0053	<0,0010	97,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da avaliação química do material houve a verificação real da composição química das amostras fornecidas para o estudo, no entanto, os resultados demonstram que as ligas foram produzidas com teores de carbono abaixo quando comparados aos valores de carbono descritos na norma API 5L (2018), verificou-se que a liga API 5L X65MS apresenta valores inferiores ao especificado (0,10%), assim como a liga API 5L X65MO, entretanto, esta no limite (*borderline*). Segundo Leite (2010), quando o carbono está abaixo de 0,06% ocorre uma redução no desenvolvimento de trincas no material, a liga API 5L X65MS foi a única que se adequou nessa condição.

Para Martinez (2017), a remoção das impurezas, principalmente do enxofre, é fundamental para a tenacidade desses aços, já que este apresenta efeitos prejudiciais na ductilidade, soldabilidade e qualidade da superfície. E, de acordo com a norma API 5L a presença da fase de sulfeto de manganês (MnS) deve ficar abaixo de 0,02%, considerando que

esta é altamente danosa a liga em ambiente ácidos, formando sítios de ancoramento (inclusões) para fenômenos de fragilização por hidrogênio.

Comparando os resultados do teor de enxofre encontrado nas amostras com o especificado na norma API 5L (2018), a liga API 5L X65MS exhibe valores bem inferiores ao especificado (0,0040%), assim como a liga API 5L X65MO (0,0043%). Embora os dois apresentaram pequena diferença nos valores de enxofre na sua constituição (~0,0003%), infere-se que isso foi determinante para o desenvolvimento de inclusões alongadas de MnS a mais na liga X65MO.

Na liga API 5L X65MS, buscando reduzir as chances de se gerar MnS, o fabricante buscou operar com valores inferiores de manganês (1,36%). Com objetivo de minimizar as perdas de dureza e resistência mecânica, devido à redução de manganês, acrescentou-se elementos de liga que contribuíram com a ampliação da resistência, tais como: cromo, molibdênio e nióbio, este, no entanto, provoca o endurecimento por precipitação, diminuindo o tamanho de grão por meio da redução da temperatura de transformação da austenita para ferrita. Além de uma laminação controlada com resfriamento acelerado e ajustado com outros elementos, como: cálcio e silício são eficazes de acordo com Mohtadi-Bonab, Szpunar e Razavi-Tousi (2013) possuem a propriedade principal de mitigar os índices ou alterar a morfologia das inclusões não metálicas no material.

Entretanto para API 5L X65MO o valor de manganês encontrado foi de 1,58%, muito próximo ao limite indicado pela norma API 5L (2018) estabelecido em 1,60 %, fato que explica o desenvolvimento de inclusões alongadas de MnS no material.

As ligas avaliadas apresentaram valores de fósforo que permaneceram abaixo de 0,02 %, de acordo com o determinado pela norma API 5L (2018), a liga X65MS se apresenta em uma concentração segura. Logo, a liga X65MO novamente próxima ao limite, possivelmente colaborou com a segregação evidenciada na microestrutura, o que, segundo Brandão (2015), em empregos *sour service*, o teor de fósforo deve se limitar à concentrações que não excedam 0,02 %. Nesse caso os dois aços atenderiam, porém, a liga API 5L X65MS apresentou valores mais baixos ainda (0,0052%) e a liga API 5L X65MO 0,019 % de fósforo.

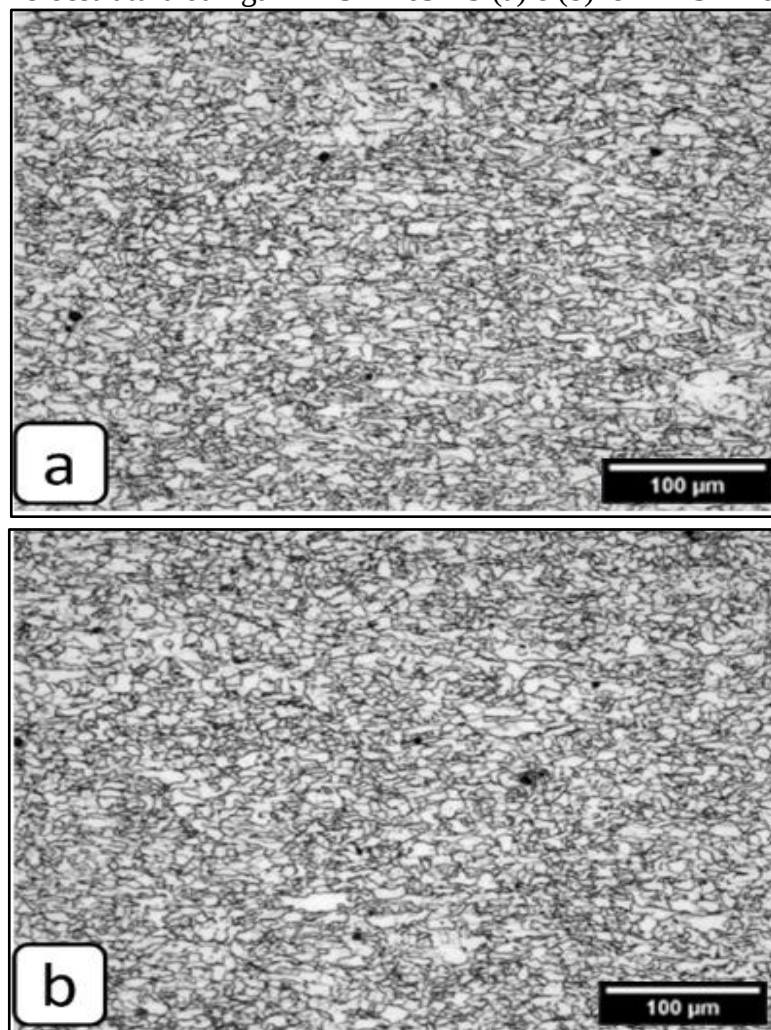
O acréscimo de níquel, cromo e cobre na liga API 5L X65MS foi um aspecto importante que merece destaque. Pois esses elementos associados são utilizados para aprimorar as características de corrosão no material e, com certeza, contribuíram para a melhor performance desse aço no decorrer das análises realizadas nesse trabalho (BRANDÃO, 2015).

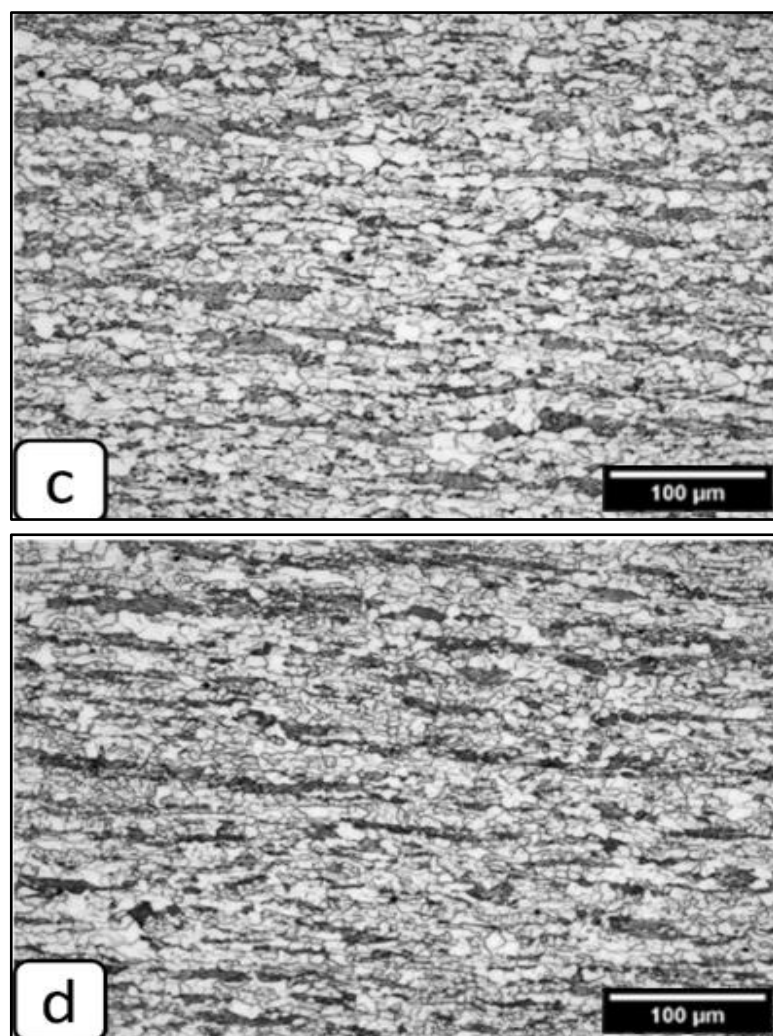
4.2 ANÁLISE METALOGRÁFICA

4.2.1 Micrografia

A Figura 47 ilustra a apuração da análise microestrutural para observação do material estudado, onde (a) e (b) representam a microestrutura das ligas API 5L 65MS e (c) e (d) da liga API 5L X65MO em regiões diferentes, respectivamente, ampliação de 100X e ataque com Nital 2%, utilizadas para obtenção das micrografias. Fazendo uso software ImageJ, foi possível quantificar o tamanho dos grãos dos aços, apresentado na Tabela 5, onde revela que a liga API 5L X65MS teve sua microestrutura mais refinada.

Figura 47 - Microestrutura da liga API 5L X65MS (a) e (b) e API 5L X65MO (c) e (d)





Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Tamanho de grãos dos aços API 5L X65MO e API 5L X65MS

	API 5L X65MO	API 5L X65MS
Média (µm)	11	8
Desvio padrão (µm)	4	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises revelam uma microestrutura composta por uma matriz ferrítica exibindo à aleatoriedade dos grãos em regiões com porção de perlita. A ferrita é a parte mais clara, constituindo grande parte da matriz. A perlita é a região mais escura da microestrutura, presente nos contornos de grãos e em grãos escuros pequenos.

Metais de alta resistência e baixa liga com baixo teor de carbono, geralmente, apresentam esse tipo de microestrutura no qual os grãos de ferrita são equiaxiais (crescimento igual em todas as direções) resultando em baixo teor de discordâncias. Carbono e os elementos de liga determinam a quantidade e a distribuição de perlita na microestrutura.

Uma característica para obtenção da ferrita é uma baixa porcentagem de carbono presente na liga, sendo uma fase maleável, com estrutura cúbica de corpo centrado. Os grãos de ferrita finos são característicos nos aços que tem como atributo boa ductibilidade e usinabilidade. Já a perlita é uma mistura de ferrita e cementita. Os aços que apresentam microestrutura ferrita-perlita têm sua dureza e força ampliadas à medida que a proporção de perlita aumenta ou o espaço interlamelar diminui (VOORT *et al.*, 2004).

A análise superficial da liga API 5L X65MS revelou uma matriz ferrita e perlita fina, com uma matriz ferrítica constituída por grãos poligonais orientados aleatoriamente (áreas claras) e perlita intergranular (pontos pretos). O bom refinamento dos grãos e limpidez são resultados do baixo teor de carbono e do tratamento termomecânico efetivo, com passes precisos e múltiplos, além de um duplo refino. Essa característica morfológica da microestrutura faz desse material ser altamente recomendado para a produção de dutos utilizados em ambientes *sour service* (LEITE, 2010; BATISTA *et al.*, 2016; LINO, 2017).

O aço X65MO revelou uma matriz ferrítico-perlítica que se difere do aço API 5L X65MS apresentando grãos mais grosseiros, segregação e presença de bandas (identificado pelas faixas escuras) sobretudo nas regiões centrais. O bandeamento tem como principal causa a microsegregação de elementos de liga durante a solidificação do aço. As operações subsequentes de trabalho a quente resultam em um alinhamento da microsegregação na direção do trabalho, o que resulta no surgimento de bandas delineadas na microestrutura. Neste caso, o bandeamento pode ser consequência de dois fatores: elevados teores de carbono, fósforo, enxofre e manganês na composição do material e uma laminação convencional. Microestruturas como essa são propensas à nucleação e propagação de trincas, promovendo a difusão e aprisionamento de hidrogênio no aço (LEITE, 2010; MACEDO, 2020).

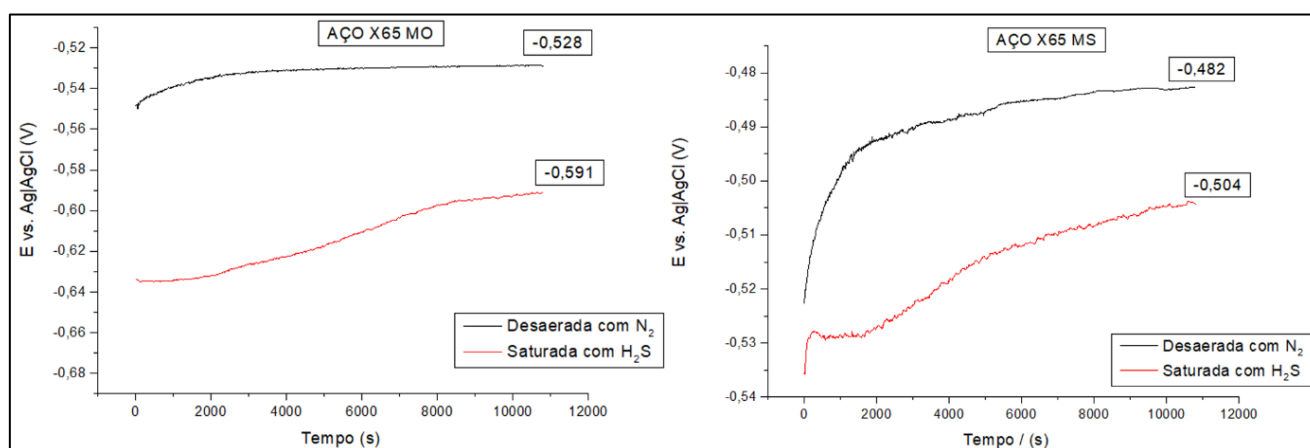
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.3.1 Medidas de potencial de circuito aberto

As medidas de OCP foram executadas imediatamente após a imersão dos corpos de prova dos aços API 5L X65MS e X65MO na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) em duas condições: desaerada por uma hora apenas com N₂ (sem H₂S) e desaerada por uma hora com N₂, em seguida saturada por 45 min com H₂S. As medidas de OCP foram registradas até estabilização do potencial ~3 h. A Figura 48 apresenta as curvas de OCP dos aços API 5L X65MS e X65MO na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016).

O resultado do ensaio de OCP dos aços X65 nas soluções NACE 177A apresentou ligeira diferença, conforme verifica-se na Figura 48, os valores de OCP do aço X65MS reduziram, aumentaram e posteriormente estabilizaram, enquanto os do aço X65MO aumentaram e depois estabilizaram. A oscilação de potencial durante os minutos iniciais de imersão depende do estado inicial da superfície do eletrodo e do meio ao seu redor. Após este curto período, ocorre uma mudança gradual no potencial para o estado estacionário. O fato de o potencial não variar muito com o tempo sugere que não há mudança significativa na polarização das reações anódicas e catódicas. Considerando que, quanto menor o valor do potencial de estabilização, mais intenso é o ataque corrosivo, sendo possível concluir que a solução saturada com H_2S é mais agressiva do que a solução desaerada.

Figura 48 - Curvas de OCP dos aços: API 5L X65MO e X65MS na solução NACE 0177-A desaerada com N_2 e saturada com H_2S



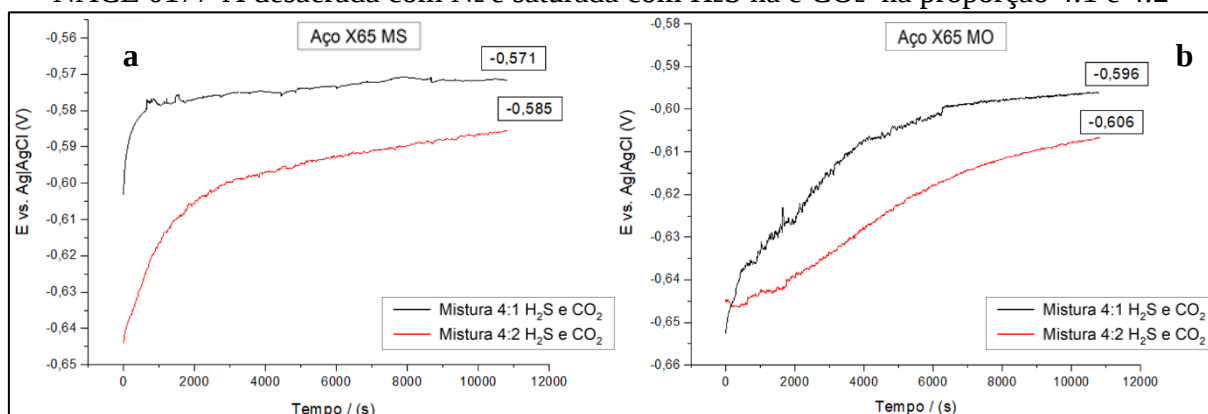
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto na solução desaerada com N_2 como na saturada com H_2 , verifica-se valores mais negativos de potencial no momento da imersão, que indica uma superfície ativa do aço. Minutos depois já se observa um potencial mais nobre, indicando a formação de espécies mais estáveis na superfície. Na solução saturada com H_2S confere-se um comportamento semelhante, no momento da imersão observa-se um potencial ainda mais negativo quando o H_2S está presente, ocorre uma agressividade mais elevada do eletrólito na superfície do material. Depois de alguns minutos nota-se uma elevação do potencial, podendo ser associado à formação de espécies envolvendo Fe^{2+} e íons sulfeto, que são formadas na superfície do aço devido ao aumento do pH durante o processo corrosivo. Porém, estes filmes são descontínuos ou porosos em razão do baixo pH das soluções.

Na Figura 49 são apresentadas, respectivamente, as curvas de OCP dos aços API 5L X65MS e X65MO na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016), em duas condições: desaerada com N₂ seguida de saturação com H₂S e CO₂ nas proporções 4:1 e 4:2.

Quando comparados os resultados, após 3 h de imersão, verifica-se desempenho semelhante no potencial de estabilização entre as soluções. No entanto, as misturas H₂S + CO₂ tornam os potenciais de estabilização mais negativos.

Figura 49 - Curvas de OCP dos aços: (a) API 5L X65MS e (b) X65MO na solução NACE 0177-A desaerada com N₂ e saturada com H₂S na e CO₂ na proporção 4:1 e 4:2



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2 Medidas de curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram geradas após a leitura contínua do potencial em circuito aberto durante 3 horas, utilizando velocidade de varredura de 0,16 mV/s durante, aproximadamente, 60 minutos. Como na OCP, as curvas de polarização foram alcançadas avaliando as duas ligas (API 5L X65MS e MO) a solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) foi usada como eletrólito em duas condições: apenas desaerada com N₂ (sem H₂S) e desaerada com N₂ seguida de saturação com H₂S.

Na Figura 50 e Tabela 6 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas das ligas API 5L X65MS e X65MO, assim como os dados extraídos na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (pH ~ 2,65). Na Figura 51 e Tabela 7 são apresentadas as curvas das ligas ensaiadas com misturas de H₂S + CO₂ desaerada com N₂ e saturada com H₂S.

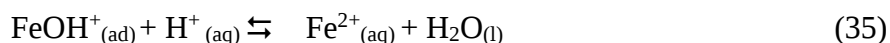
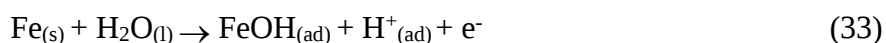
Nas duas ligas, as curvas manifestaram comportamentos similares quando submetidas a solução desaerada com N₂. Observa-se, nas regiões catódicas, um comportamento típico de um processo controlado por ativação, o qual é atribuído à reação de redução do próton H⁺, como indicado pela equação (31).



Na região anódica, a dissolução do ferro é predominante, sendo o principal componente da liga. Tal processo pode ser representado pela equação (32).



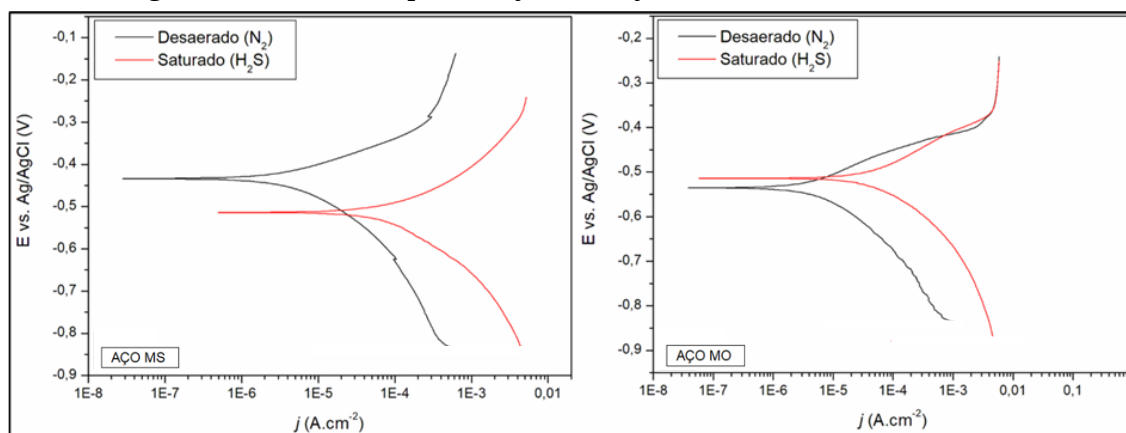
Em ambientes altamente ácidos, a corrosão do ferro ocorre, provavelmente, por meio de um hidróxido complexo de Fe (II) adsorvido, e a oxidação dessa espécie é apontada como fase determinante da velocidade (edv), conforme demonstrado pelas equações (33 a 35) (JO'M, DRAZIC e DESPIC, 1961):



Um comportamento típico associado à corrosão geral foi observado nas curvas de polarização, conforme mostrado na Figura 50. O ramo catódico representa a redução de prótons, que é mais eficiente na presença de H_2S . Por outro lado, o ramo anódico está relacionado com a dissolução ativa do ferro, pois nem o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 sequer o FeS são termodinamicamente estáveis em soluções de cloreto em pH 2,7 (SUN, NEŠIĆ, YOUNG, 2008). Ressalta-se que, para sobrepotenciais anódicos intermediários há um aumento na taxa de dissolução dos metais em solução desaerada. Esse fato pode ser atribuído à formação de complexos intermediários de ferro que mudam o mecanismo de dissolução. Para sobrepotenciais anódicos elevados ($> -0,35$ V) as taxas de dissolução tendem a ser as mesmas em ambas as soluções, provavelmente devido à formação de produtos de corrosão que limitam a passagem da superfície do eletrodo em direção à solução ou da ação em direção a superfície eletrodo. Outro fato relevante é a aparência geral das curvas, o que sugere que a solução NACE 177A é tão agressiva que as diferenças de composição e microestrutura entre os aços não são relevantes. Os parâmetros de corrosão foram calculados a partir das curvas de polarização e estão apresentados nas Tabelas 6 e 7. O potencial de corrosão (E_{corr}) nas duas ligas está em consonância com o potencial de circuito aberto em regime permanente. Caso um processo de transferência de carga interfacial controle a taxa de corrosão, os coeficientes de Tafel variam entre 0,040 e 0,120 V dec^{-1} , dependendo da

concentração de cloreto e pH da solução. Nesse sentido, valores entre 0,060 e 0,100 V dec⁻¹ têm sido frequentemente relatados para o coeficiente de Tafel anódico (β_a) para dissolução de ferro em soluções de cloreto ácidas desaeradas (WEBB, ATKINSON, 1992).

Figura 50 - Curvas de polarização dos aços: API 5L X65MS e X65MO



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização: aços API5L X65-MS e X65-MO, na solução NACE TM0177-A, desaerada com N₂ e saturadas com H₂S

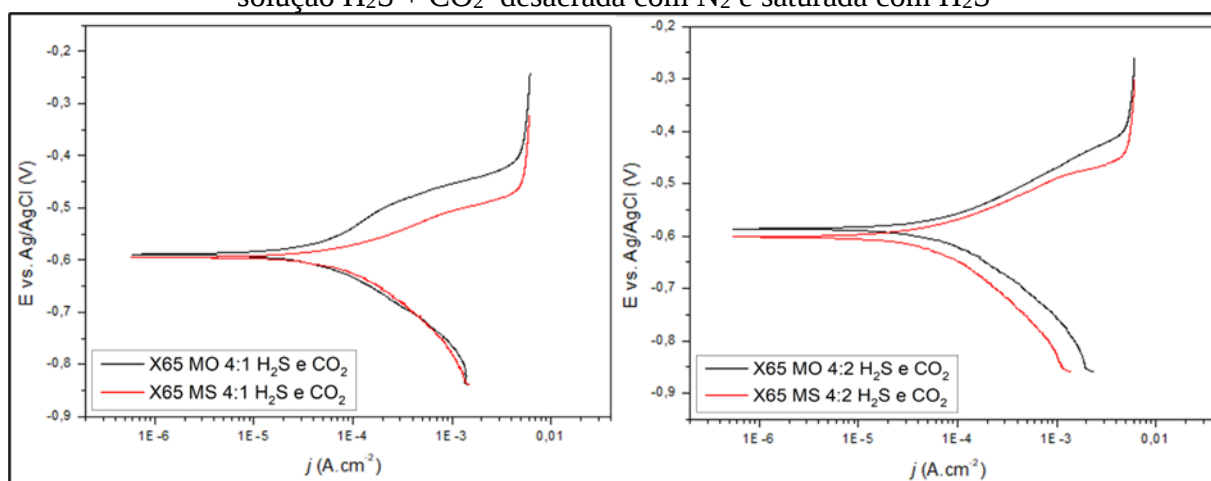
Solução	Aço	Condição	E_{corr} (V) (E vs. Ag/AgCl)	j_{corr} (A cm ⁻²)
177-A	X65MS	Desaerada c/ N ₂	-0,43	$4,0 \times 10^{-6}$
		Saturada c/ H ₂ S	-0,49	$5,7 \times 10^{-5}$
	X65MO	Desaerada c/ N ₂	-0,54	$5,2 \times 10^{-6}$
		Saturada c/ H ₂ S	-0,51	$7,2 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores dos potenciais de corrosão, alcançados nas curvas de polarização para a liga X65MS foram mais positivos do que os encontrados no aço X65MO em solução desaerada como também em solução saturada com H₂S, o que indica uma maior nobreza da liga X65MS. Os valores obtidos das densidades de corrente de corrosão alcançados em solução saturada com H₂S foram superiores aos valores obtidos em solução desaerada. Esse comportamento indica que, quando o H₂S está presente na solução, acontece uma despolarização do metal, elevando as correntes relativas aos processos catódico e anódico. Desempenho semelhante foi constatado em outras classes de aços API pesquisados por Quispe-Avilés *et al.* (2014).

Já na Figura 51, são apresentadas as curvas de polarização das ligas API 5L MS e MO, com solução de H₂S e CO₂ nas proporções 4:1 e 4:2.

Figura 51 - Curvas de polarização dos aços: (a) API 5L X65MS e (b) e X65MO na solução $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ desaerada com N_2 e saturada com H_2S



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando se comparam as curvas de polarização das ligas API 5L X65MS e X65MO na solução A ANSI/NACE TM0177 nas condições saturadas com $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ apresentadas na Tabela 7, o aço X65MS apresenta E_{corr} semelhante ao X65MO, os valores de j_{corr} são ligeiramente menores na concentração 4:2, o que indica que o aço X65MO possui elevada susceptibilidade à corrosão por pites.

Tabela 7 - Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização para os aços API5L X65-MS e X65-MO, na solução NACE TM0177-A, desaerada com N_2 e saturadas com $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ (4:1) e (4:2)

Solução	Aço	Condição	E_{corr} (E vs. Ag/AgCl)	j_{corr} (A cm^{-2})
177-A	X65MS	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ (4:1)	-0,60	$6,7 \times 10^{-5}$
		$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ (4:2)	-0,59	$4,3 \times 10^{-5}$
	X65MO	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ (4:1)	-0,60	$8,3 \times 10^{-5}$
		$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ (4:2)	-0,60	$7,2 \times 10^{-5}$

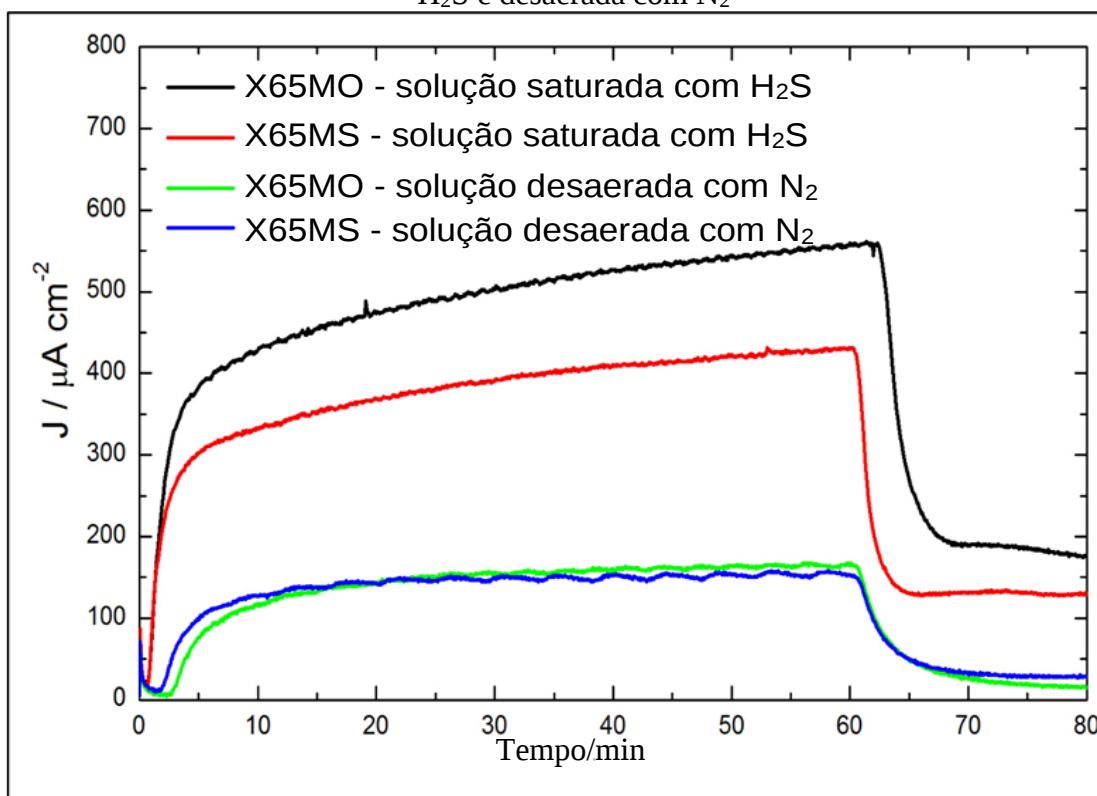
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.3 Medidas de permeação de hidrogênio

A redução do hidrogênio foi induzida aplicando uma corrente contínua até alcançar o estado estacionário em ~ 1 h. A densidade de corrente catódica utilizada entre os eletrodos de

trabalho e de platina foi de 5 microamperes por centímetro quadrado ($5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). A Figura 52 representa as curvas de permeação de hidrogênio para os aços API 5L X65MS e API 5L X65MO na solução H_2SO_4 0,05 mol/L e NH_4SCN 3,0 g/L desaerada com N_2 e saturada com H_2S .

Figura 52 - Curvas de permeação de hidrogênio dos aços X65MS e X65MO saturada com H_2S e desaerada com N_2



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os comportamentos dos dois tipos da liga foram semelhantes na solução desaerada com N_2 . Quando se aplica uma corrente contínua no eletrodo de trabalho ocorre a redução de hidrogênio. Depois de alguns minutos, a corrente de oxidação do hidrogênio começa a aumentar em razão da sua permeação, atingindo um estado estacionário cerca de $120 \mu\text{A cm}^{-2}$, conhecido como primeiro transiente, momento que o fluxo de hidrogênio atravessa o substrato e permanece constante.

Em soluções saturadas com H_2S , as densidades de corrente atingiram valores superiores, em particular na liga X65MO ($\sim 550 \mu\text{A cm}^{-2}$). As medidas de corrente realizadas estão relacionadas à difusividade do hidrogênio na liga em estudo. Ao aplicar uma corrente contínua no eletrodo de trabalho, ocorre a redução de prótons na interface do eletrodo, permitindo a difusão do hidrogênio no substrato. A difusividade depende do tamanho e arranjo dos grãos de ferrita e da quantidade de defeitos microestruturais e discontinuidades no aço, como foi

perceptível maior permeação de hidrogênio na liga X65MO com grãos maiores ($\sim 11,4 \mu\text{m}$) apresentados na Tabela 5 (GRABKE, RIECKE, 2000).

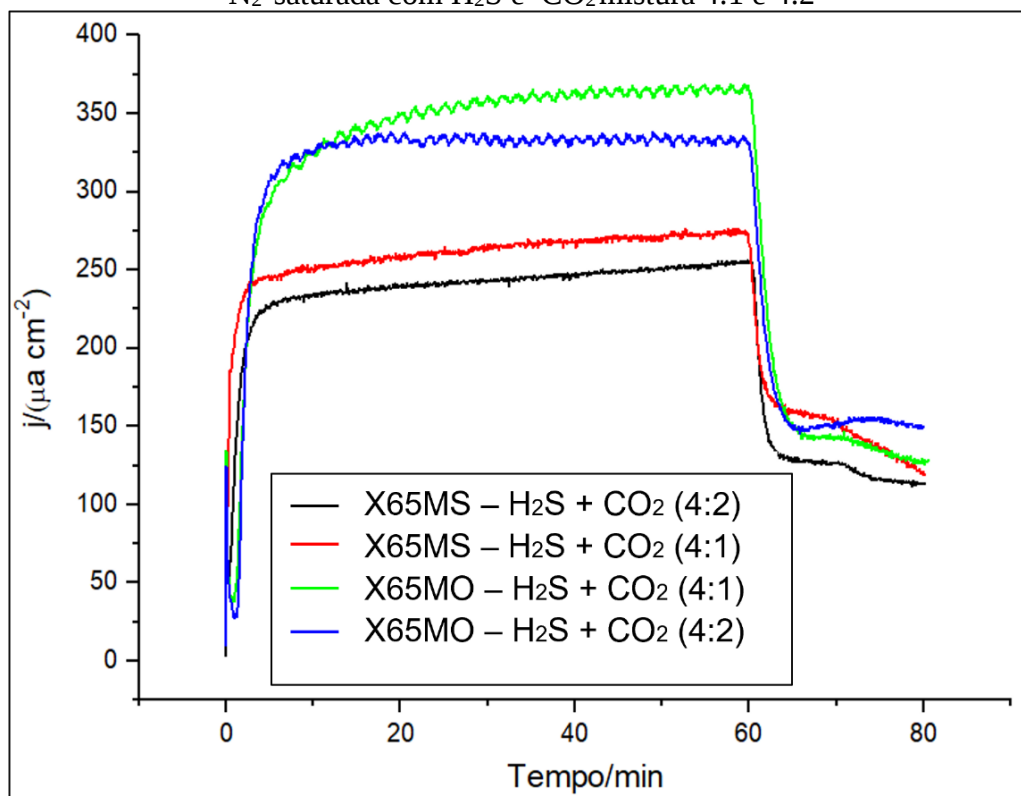
Para as ligas X65MO e X65MS, os fluxos de permeação de hidrogênio atômico, conforme definido na norma ASTM G148-97 (2018), JX65MO/JX65MS, apresentaram uma relação de, aproximadamente, 1,5 quando a corrente de oxidação do hidrogênio atingiu o estado estacionário. É importante mencionar que é difícil comparar esses resultados com outros, pois a densidade de corrente pode variar consideravelmente, dependendo do método experimental utilizado, e, pode sofrer variações caso a corrente aplicada e a temperatura da solução ou a rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho apresentem alterações (CARREÑO, URIBE, CARRILLO, 2003; YUAN, 2007; LIU *et al.*, 2014).

Desligando a corrente contínua no compartimento de geração (após 60 min), pode-se verificar que a corrente de oxidação do hidrogênio diminuiu ligeiramente para um novo estado estacionário. Segundo Berkowitz, Horowitz (1982), tal acontecimento pode ser relacionado ao hidrogênio gerado espontaneamente pela corrosão da liga.

Ao adicionar CO_2 na solução em qualquer proporção deste estudo (4:1 e 4:2), a taxa de permeação por hidrogênio reduz em comparação a solução contendo somente H_2S (Figura 53), a liga API 5L X65MS apresentou taxa de permeação com solução sem CO_2 em torno de $400 \mu\text{Acm}^{-2}$; na adição de CO_2 nas taxas de 4:1 e 4:2 esta taxa regressou a aproximadamente $225 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $250 \mu\text{Acm}^{-2}$, representando uma queda de 43,8 % e 37,5 %, respectivamente.

A Figura 53 indica que a densidade de corrente das ligas no estado estacionário, é pelo menos de 2,3 a 5 vezes maior para ligas em solução saturada com H_2S do que em soluções apenas desaerada com N_2 . Relação que apresenta conformidade com as taxas de corrosão das ligas nesses meios, demonstrando que o H_2S tem duplo papel: facilitar a redução de prótons na interface solução/metál e inibir a reação de formação de gás hidrogênio, contribuindo favoravelmente com a difusão do hidrogênio atômico através do metal.

Figura 53 - Curvas de permeação de hidrogênio dos aços X65MS e X65MO e desaerada com N₂ saturada com H₂S e CO₂ mistura 4:1 e 4:2



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a liga API 5L X65MS apresentou taxa de permeação menor que a liga X65MO em torno de 33,3%; isso se deve ao fato de que a liga X65MS apresenta microestrutura com grãos mais refinados. Segundo Macedo (2020), solução saturada de H₂S torna a taxa de permeação maior pela redução de produção de prótons na interface metal/eletrólito e mitiga a formação de hidrogênio, favorecendo a difusividade dele no metal.

4.3.4 Taxa de corrosão (mm/ano) por perda de massa

O cálculo de taxa de corrosão de um material é de extrema importância em todos os setores industriais, pois permite que o setor de manutenção preveja a necessidade real de substituição de componentes em tempo hábil e sem desperdícios. Neste estudo, o cálculo de taxa de corrosão foi empregado por perda de massa das amostras (norma NACE RP 0775-2005), o cálculo é apresentado na equação (36):

$$CR = \frac{3,65 \times 10^5 \times W}{A \times T \times D} \quad (36)$$

Onde:

CR: Taxa média de corrosão (mm/ano)

W: Perda de massa (g)

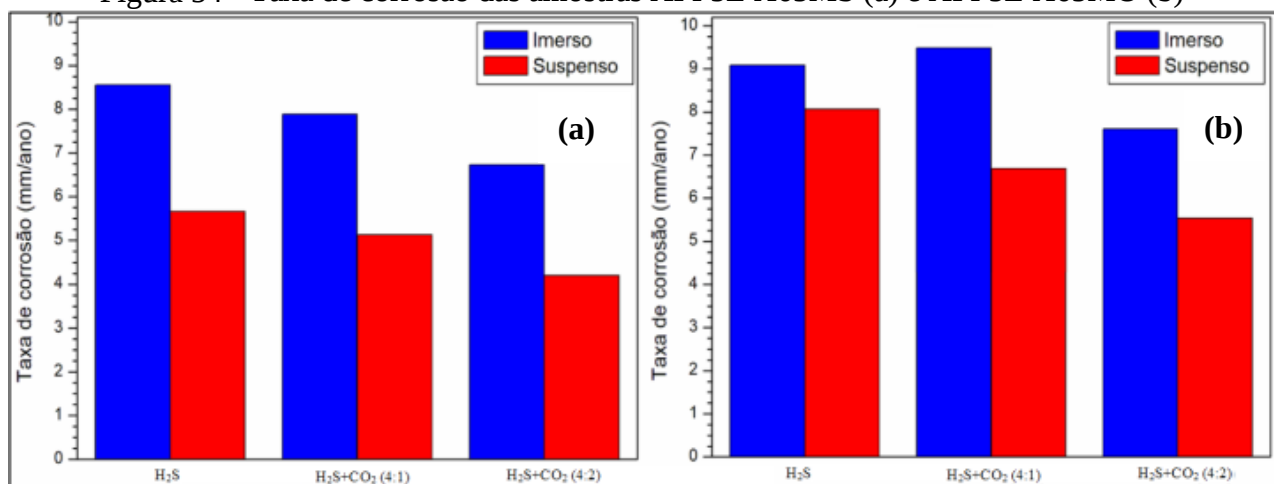
A: Superfície inicial exposta ao meio (mm²)

T: Tempo de exposição (em dias)

D: Densidade do metal (g/cm³)

Nas Figuras 54a e 54b e Tabela 8 são apresentados os valores de taxa de corrosão (em mm/ano) para as ligas API 5L X65MS e MO, respectivamente.

Figura 54 - Taxa de corrosão das amostras API 5L X65MS (a) e API 5L X65MO (b)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Valores de taxa de corrosão das amostras API 5L X65MO/MS

mm/ano	H ₂ S		H ₂ S+CO ₂ (4:1)		H ₂ S+CO ₂ (4:2)	
	Imerso	Suspenso	Imerso	Suspenso	Imerso	Suspenso
MO	9,09	8,07	9,43	6,67	7,61	5,54
MS	8,56	5,66	7,89	5,13	6,73	4,20

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando as amostras são imersas nas soluções, a taxa de corrosão apresenta valores significativos (maiores) do que quando estão suspensas, isso ocorre devido ao maior contato da superfície do metal na solução; como observa-se, com o aumento gradativo de CO₂ na solução, a taxa de corrosão do metal tende a reduzir. Como esperado, a liga API 5L X65MS apresentou taxa de corrosão inferior a liga X65MO, fato que apresenta boa concordância com as densidades de corrente de corrosão da Tabela 7.

4.4 DIFRAÇÃO RAIO-X

4.4.1 Resultados difratometria de raios X (DRX)

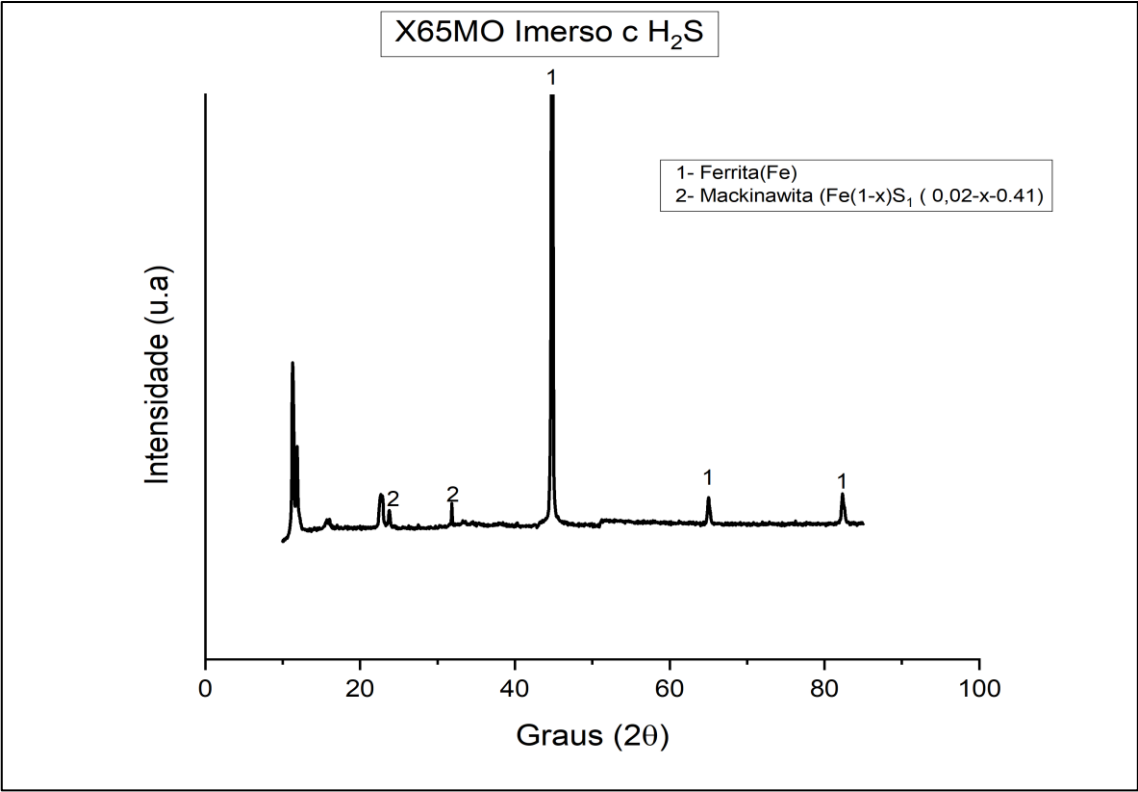
Com a finalidade de identificar os tipos de revestimentos formados foi realizado o raio X de todas as amostras das condições ensaiadas.

Os difratogramas foram comparados com os dados reportados no banco de dados *Crystallography Open Database* (COD) para identificação dos compostos formados na superfície dos corpos de prova. Para identificação dos picos, utilizou-se o programa de análise de difração raios-x *HighScore Panalytical*.

4.4.1.1 Resultados difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na segunda condição

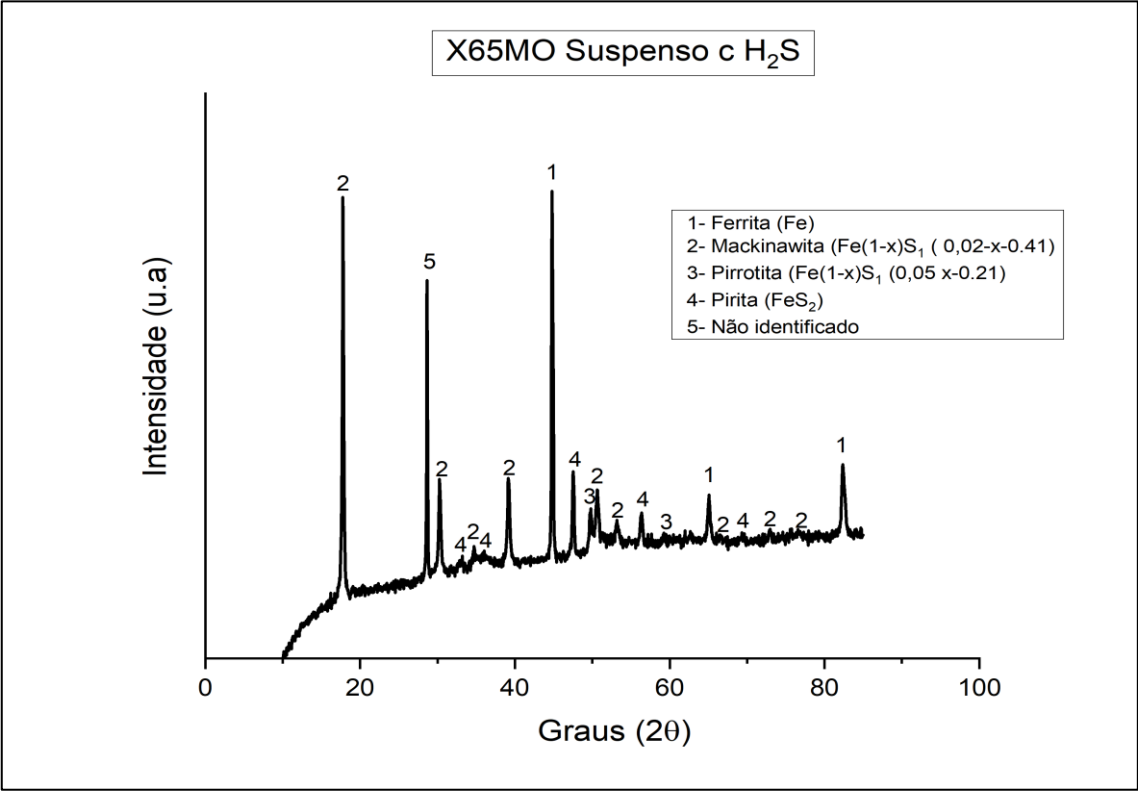
As Figuras 55, 56, 57 e 58 apresentam os difratogramas dos corpos de prova imerso e suspenso na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) para segunda condição. Os picos foram identificados com auxílio do software *HighScore*. No entanto, não se pode afirmar, categoricamente, a presença dos picos de menor intensidade atribuídas as espécies greigita, pirita e pirrotita, na superfície corroída da amostra.

Figura 55 - Difratoograma apresentado para segunda condição imerso X65MO



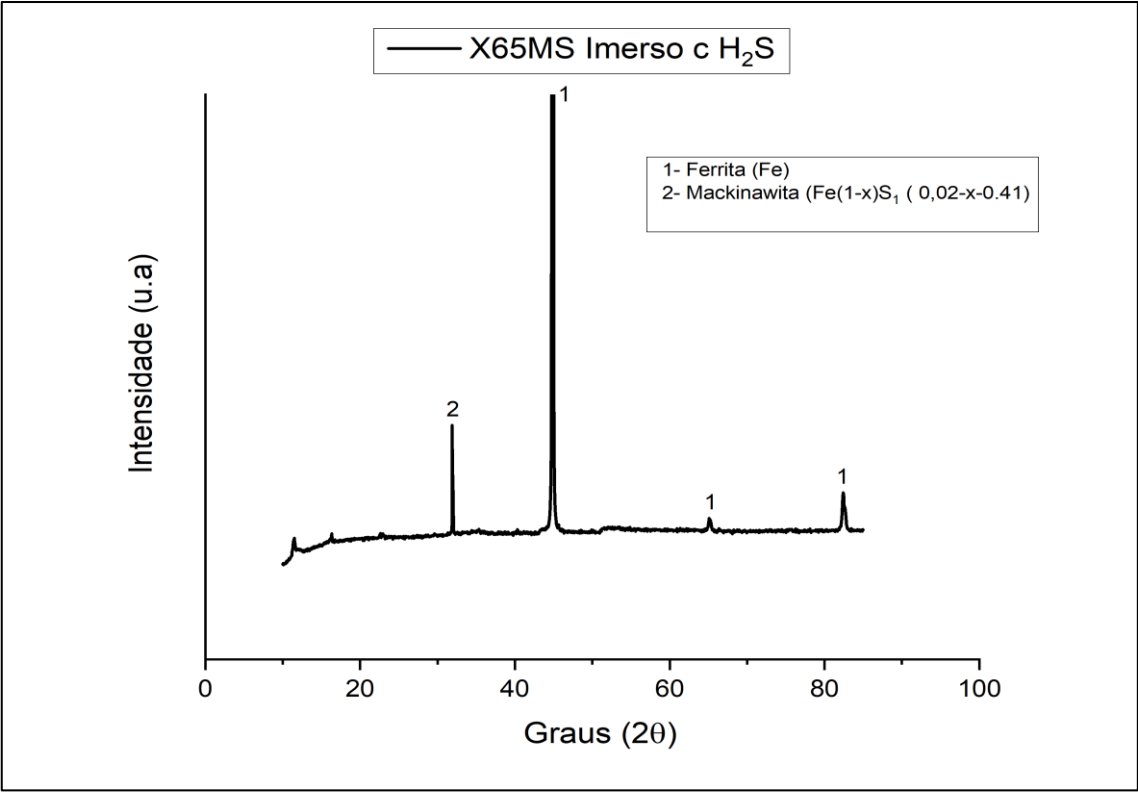
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 - Difratoograma apresentado para segunda condição suspenso X65MO



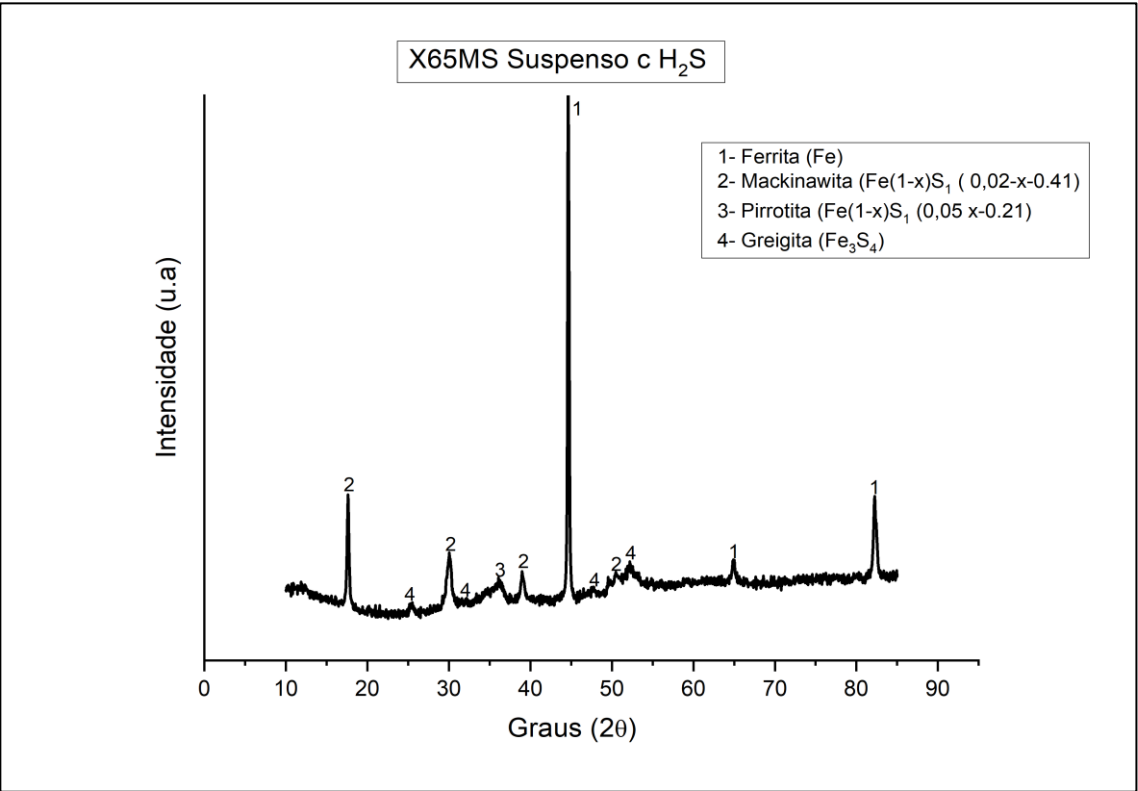
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 - Difratoograma apresentado para segunda condição imerso X65MS



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Difratoograma apresentado para segunda condição suspenso X65MS

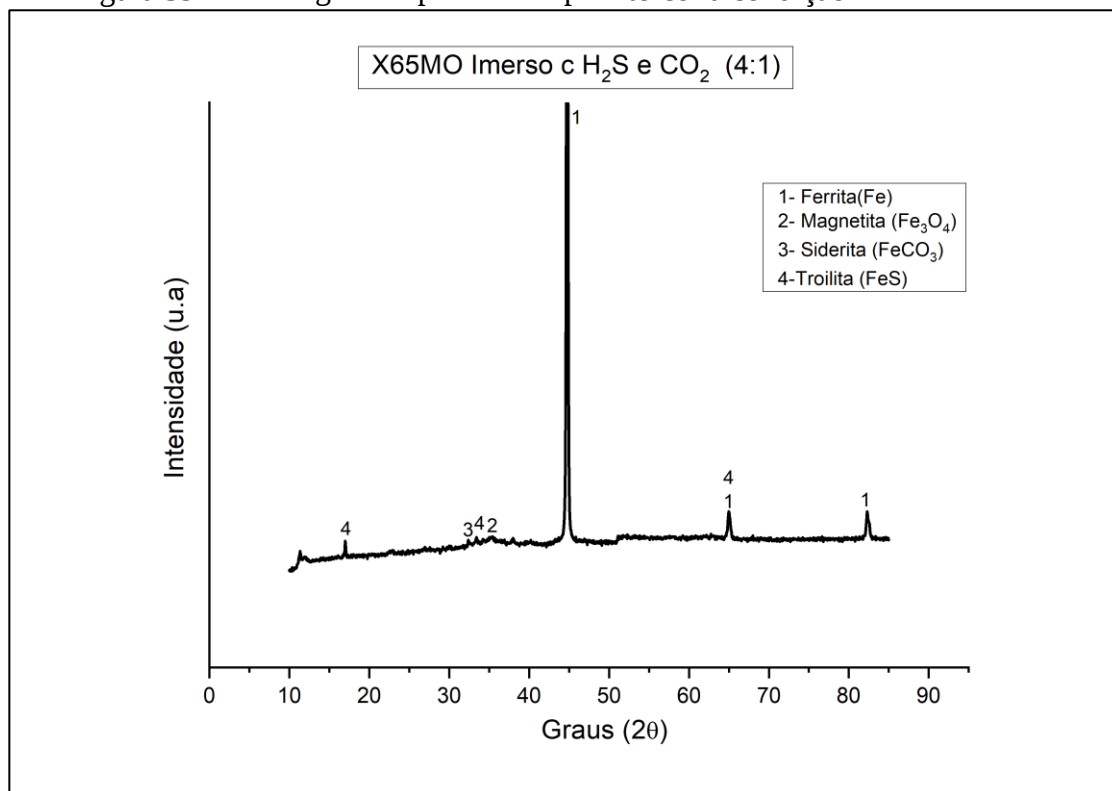


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1.2 Resultado difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na terceira condição

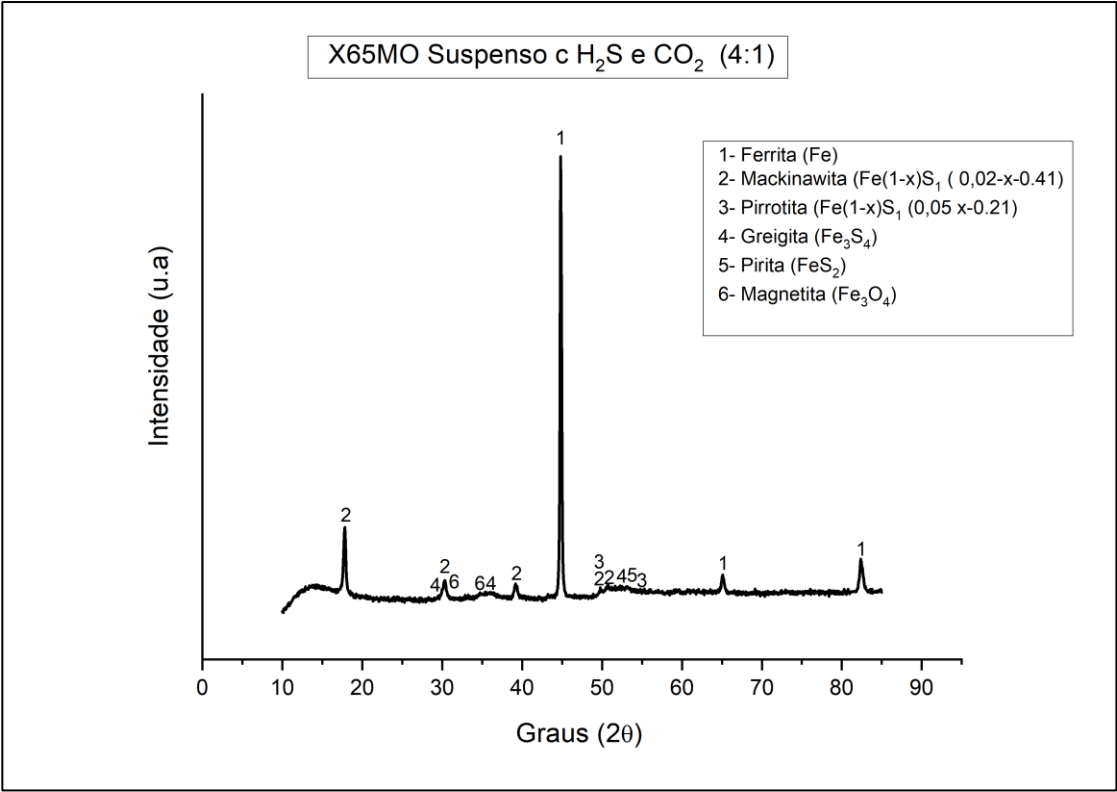
As Figuras 59, 60, 61 e 62 apresentam os difratogramas dos corpos de prova imerso e suspenso na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) para terceira condição. Os picos foram identificados com auxílio do software *HighScore*. No entanto, não se pode afirmar, categoricamente, a presença dos picos de menor intensidade atribuídas as espécies troilita, siderita, magnetita, pirrotita, pirita, greigita e hematita, na superfície corroída da amostra.

Figura 59 - Difratograma apresentado para terceira condição imerso X65MO



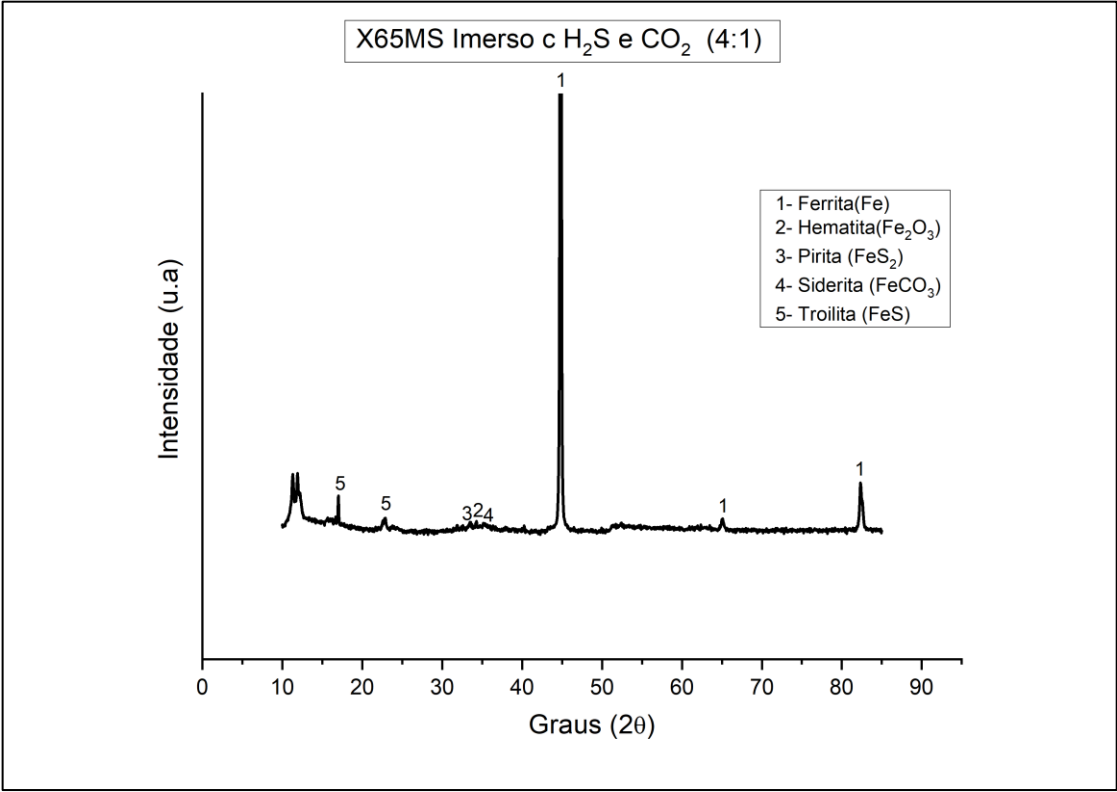
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60 - Difratoograma apresentado para terceira condição suspenso X65MO



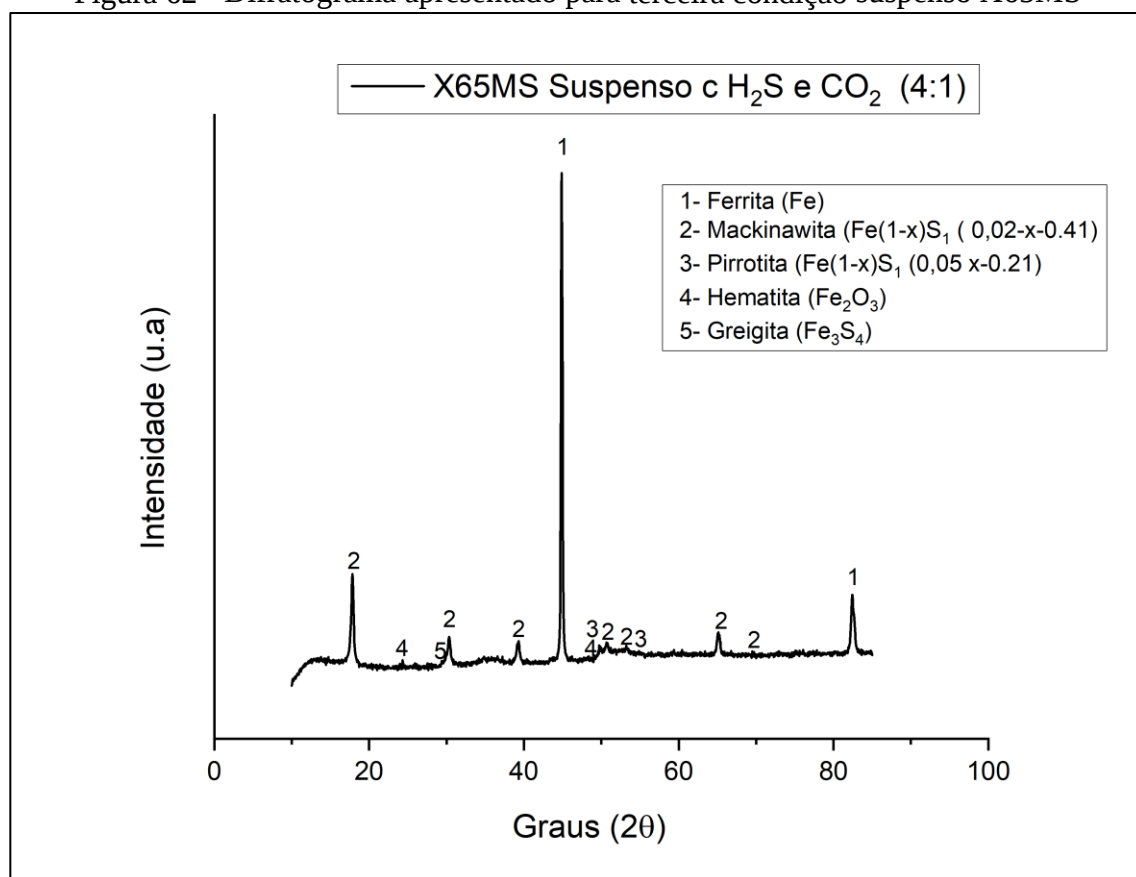
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 61 - Difratoograma apresentado para terceira condição imerso X65MS



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 - Difratoograma apresentado para terceira condição suspenso X65MS

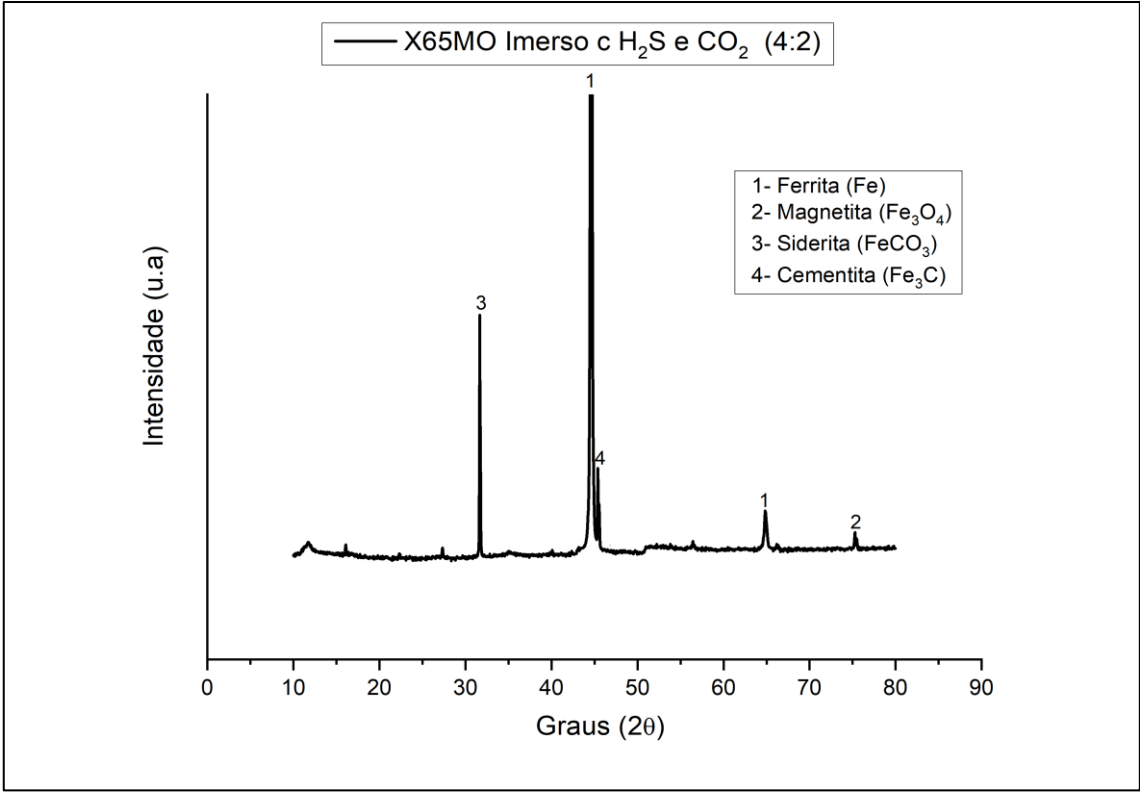


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1.3 Resultados difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na quarta condição

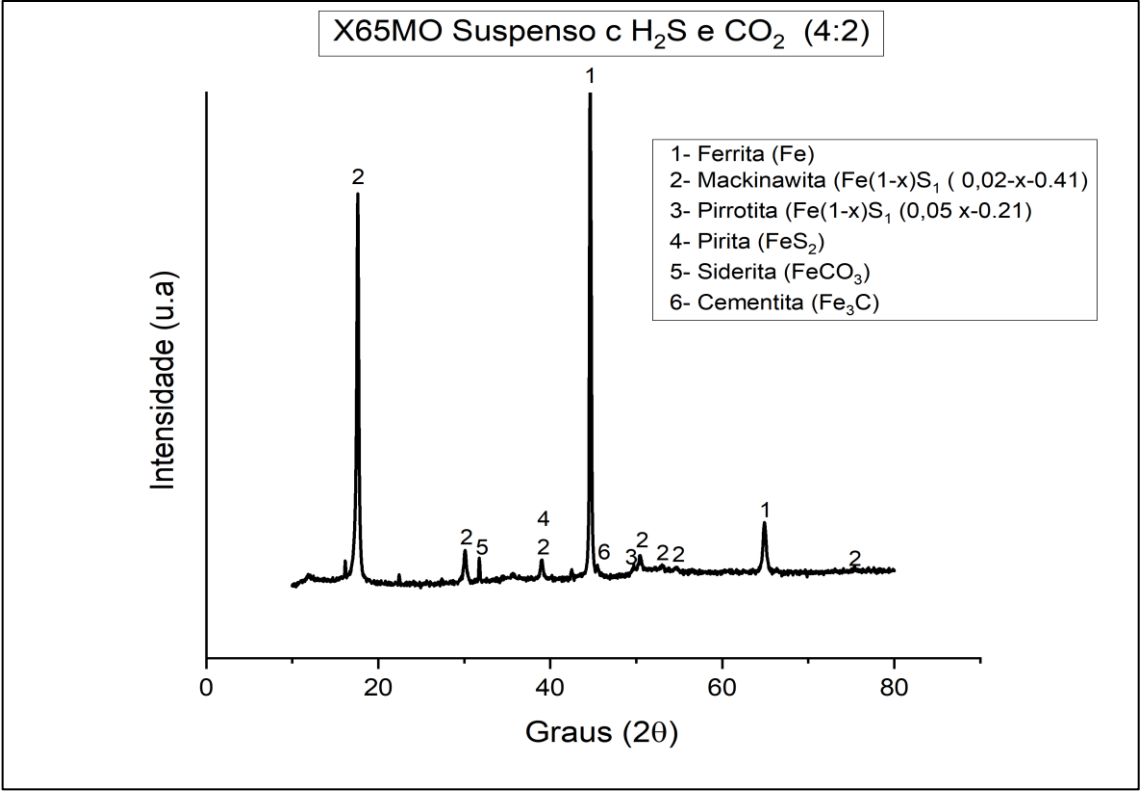
As Figuras 63, 64, 65 e 66 apresentam os difratogramas dos corpos de prova imerso e suspenso na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) para quarta condição. No entanto, não se pode afirmar, categoricamente, a presença dos picos de menor intensidade atribuídas as espécies pirrotita, pirita e cementita, na superfície corroída da amostra.

Figura 63 - Difratoograma apresentado para quarta condição imerso X65MO



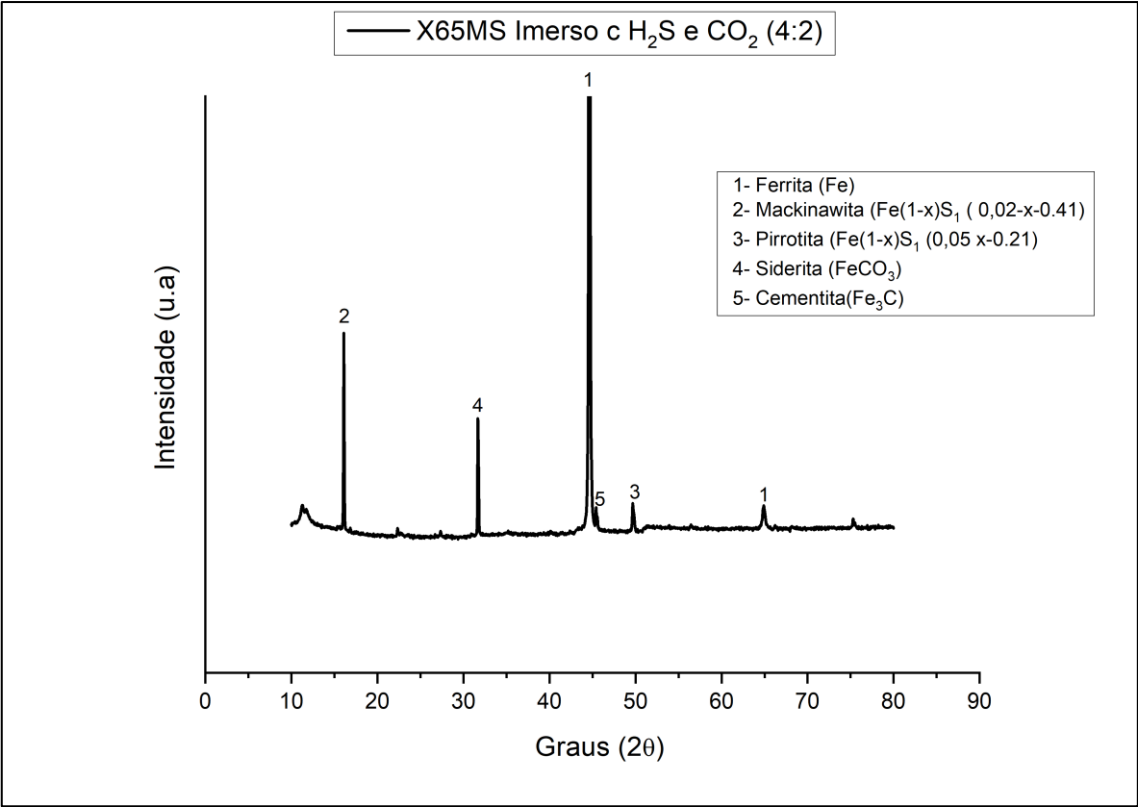
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 64 - Difratoograma apresentado para quarta condição suspenso X65MO



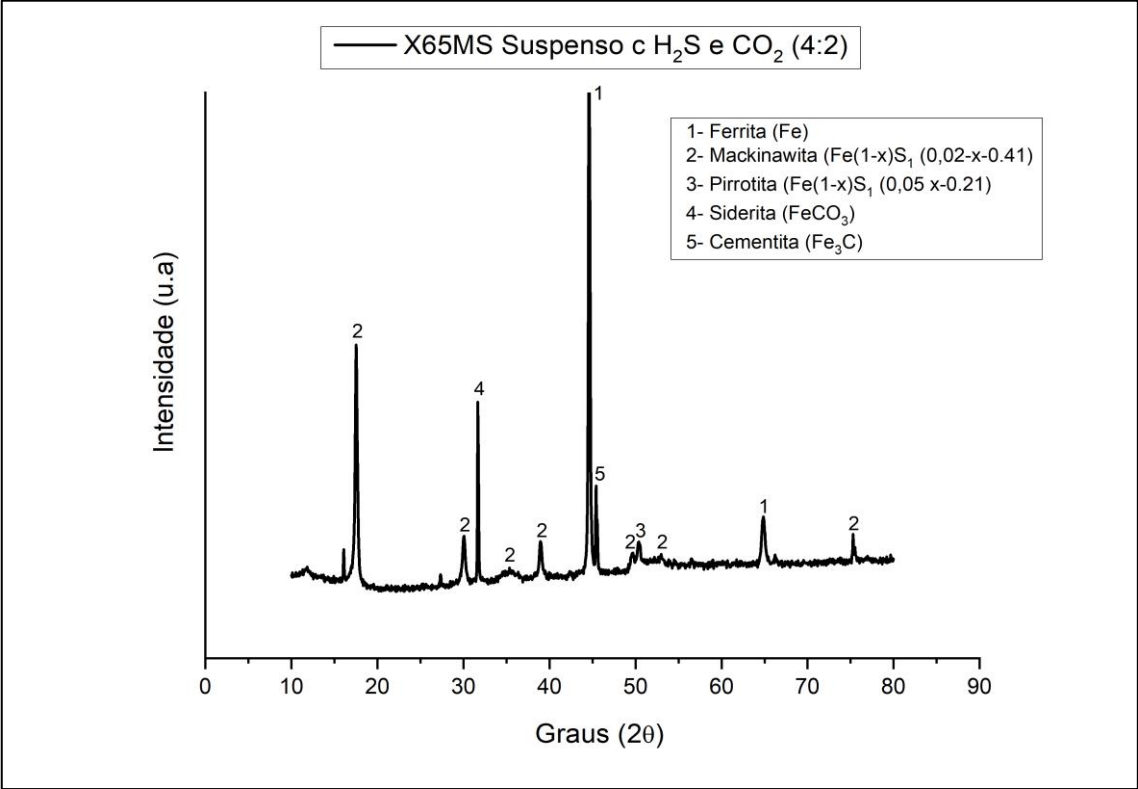
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 - Difratoograma apresentado para quarta condição imerso X65MS



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66 - Difratoograma apresentado para quarta condição suspenso X65MS

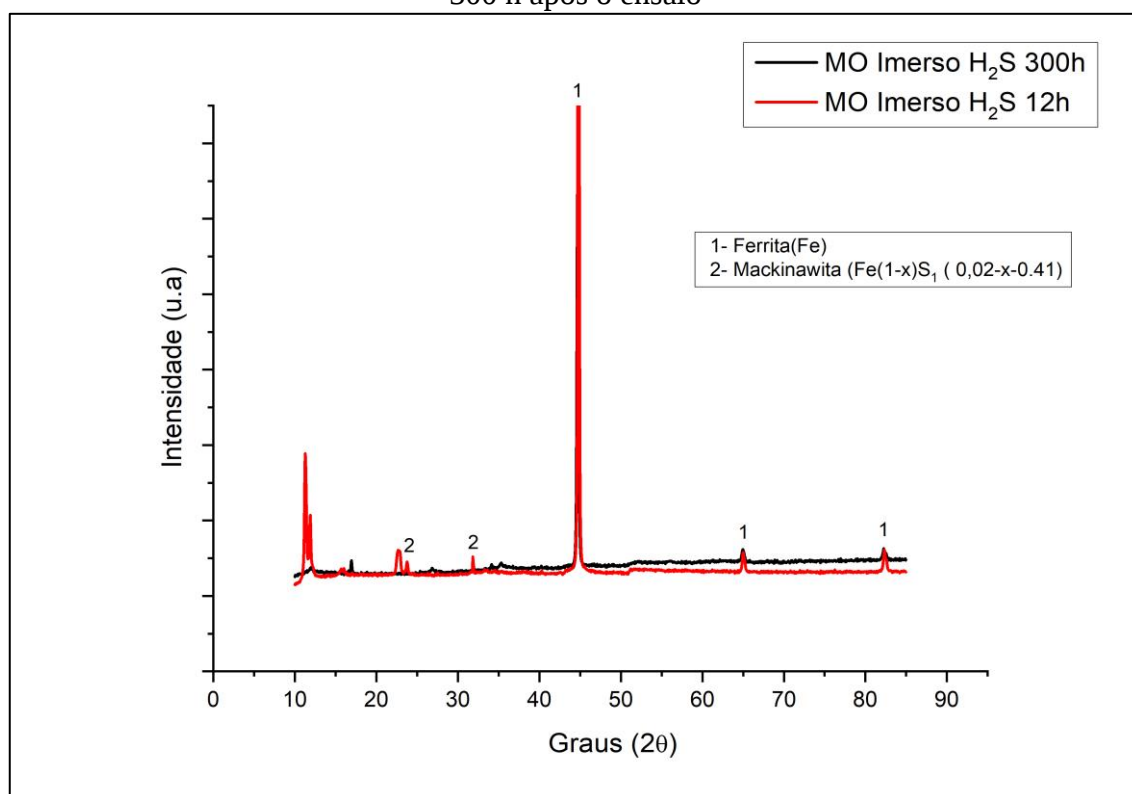


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1.4 Resultados difração de raios X dos aços X65MS e X65MO na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio

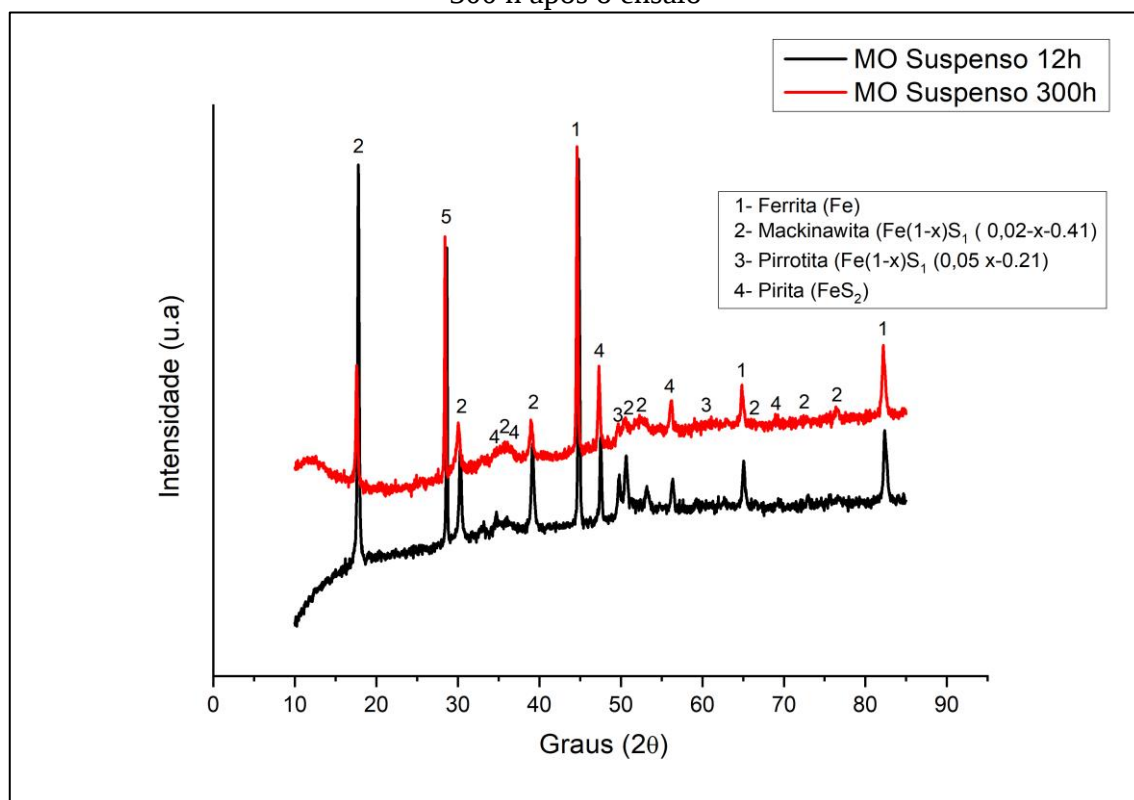
Os difratogramas dos corpos de prova de imersão com 12 horas e 300 horas após o ensaio são demonstrados nas Figuras 67, 68, 69 e 70 a título comparativo.

Figura 67 - Difratograma apresentado para X65MO imerso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio



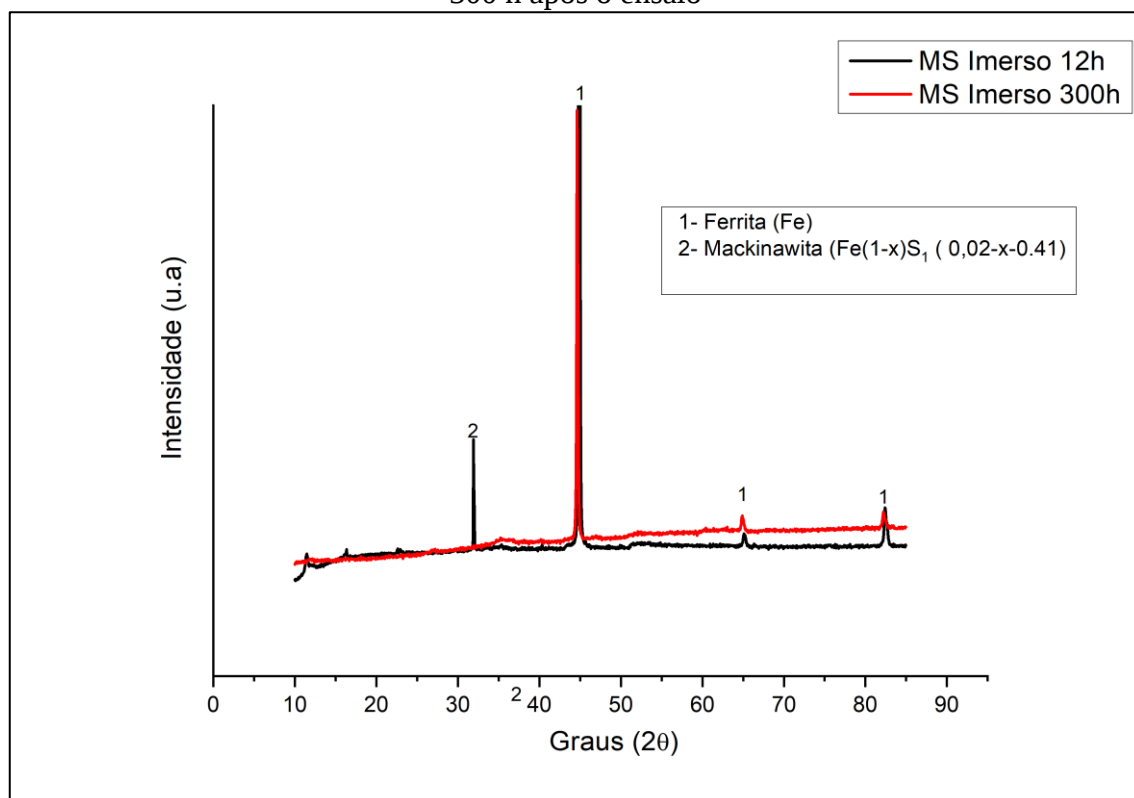
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 68 - Difratoograma apresentado para X65MO suspenso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio



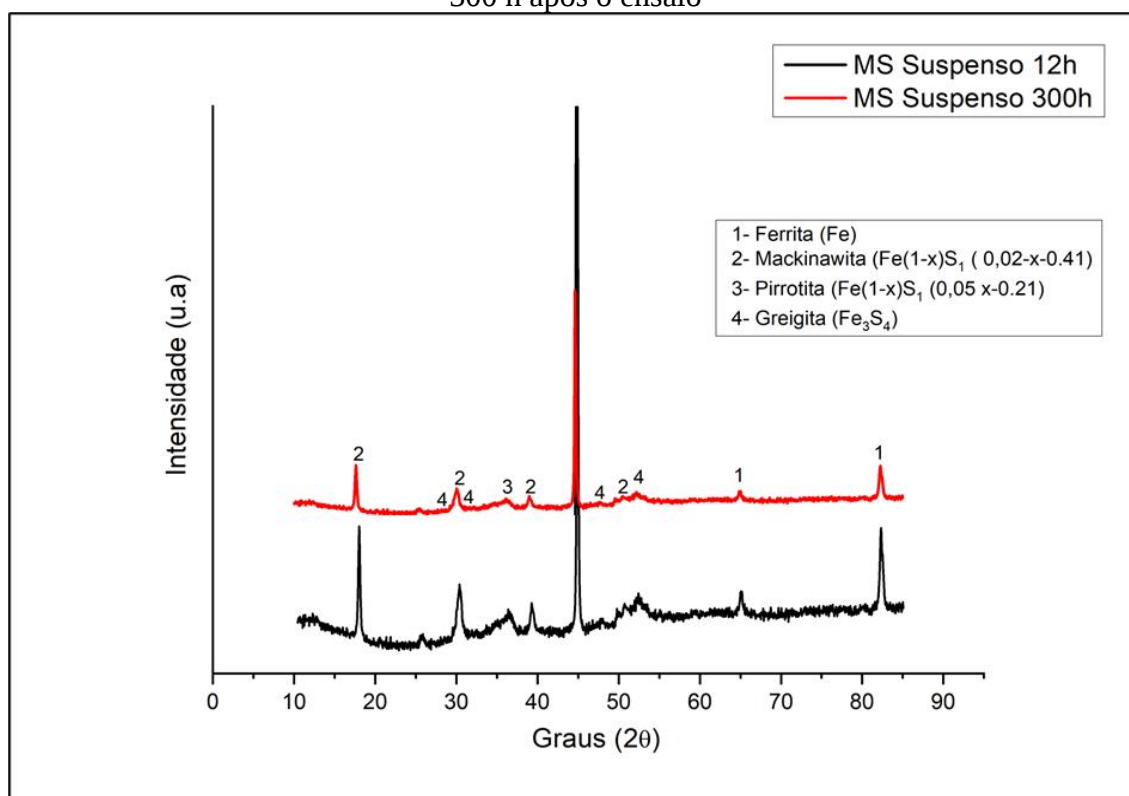
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69 - Difratoograma apresentado para X65MS imerso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 70 - Difratoograma apresentado para X65MS suspenso na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se picos de ferrita e cementita (constituintes da matriz liga), demonstrando que o revestimento de carbonato de ferro (FeCO_3) não foi formado homogeneamente. Observa-se que, em alguns casos produtos de corrosão aparecem ao longo dos difratogramas, porém em menor quantidade, como a hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), esse aparecimento segundo a literatura, não caracteriza um revestimento efetivo contra o meio agressivo, somente faz com que a velocidade de corrosão seja mitigada (MARTINEZ, 2017; MENDES, *et al.* 2018).

Um estudo comparativo dos difratogramas é representado nas Figuras 67 a 70. Foi realizado na segunda condição com 12 h e 300 h após o ensaio e as amostras foram armazenadas no dessecador a vácuo. Diante disso, foi possível observar que não ocorreram alterações significativas mesmo com a presença de oxigênio, o que demonstra que não houve contaminação.

5 CONCLUSÃO

Pela análise microestrutural da liga API 5L X65MS, observou-se que a matriz é basicamente ferrita-perlita (sendo ferrita em maior concentração), em forma equiaxial, ou seja, o resfriamento mais controlado resultando em grãos mais finos ($\sim 7,7 \mu\text{m}$), com baixa densidade de discordâncias, sendo este, um dos principais motivos para seu emprego em “sour service”. Em contrapartida, a liga API 5L X65MO apresentou grãos maiores ($\sim 11,4 \mu\text{m}$), sendo este, motivo da liga apresentar maior propensão de nuclear e propagar trincas, aumentando assim a permeação por hidrogênio.

Na análise eletroquímica de OCP, verificou-se que em solução desaerada (N_2) os potenciais de corrosão das ligas apresentaram maior nobreza, obviamente devido à ausência ou mitigação de oxigênio dissolvido na solução; enquanto, na presença de H_2S os valores de OCP foram mais negativos, demonstrando assim, a influência negativa do hidrogênio na resistência mecânica das ligas, sendo a microestrutura determinante neste aspecto, pois, mesmo em solução desaerada, a liga API 5L X65MS apresentou potencial maior do que a X65MO, sendo - 0,43 V e - 0,54 V respectivamente. A análise de permeação por hidrogênio corrobora mostrando que a liga API 5L X65MO não apresenta boa resistência a corrosão, em comparação com a liga MS, permitindo maiores sítios de aprisionamento de hidrogênio em seu interior. Nota-se também que, com a adição de CO_2 no eletrólito a densidade de corrente tende a diminuir, mitigando o efeito corrosivo do H_2S sobre a liga.

Nesse sentido, no ensaio de imersão observou-se que em razão do maior contato da superfície do metal na solução, as amostras imersas apresentam taxa de corrosão com valores maiores quando comparadas as suspensas. Além disso, com o incremento gradativo de CO_2 a taxa de corrosão do metal tende a reduzir. Conclui-se, portanto, que o sulfeto de hidrogênio é o principal agente corrosivo de todo o processo.

Destarte, pela análise de difração de Raio-X, os espectros apresentaram fases já previstas conforme literatura, como: ferrita (sendo a fase principal da matriz da liga), cementita (contida na perlita nos contornos de grãos) e fases relacionadas ao processo de difusão de hidrogênio na liga, como: pirita (FeS_2), greigita (Fe_3S_4), mackinawita, sendo no caso considerado um produto de corrosão metaestável, devido a saturação de H_2S das ligas; assim como também o carbonato de ferro (FeCO_3).

5.1 TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Efetuar ensaios de corrosão com solução NACE 177B, analisar a resistência e velocidade da corrosão e a composição dos filmes formados.
- ✓ Realizar ensaios prolongados para formação efetiva de filme e analisar estes por meio de técnicas como MEV, EDS e DRX.

5.2 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS

5.2.1 Artigos completos publicados em periódicos

- 1 MACEDO, J. F.; ACCIARI, H. A.; FIORAVANTE, I. A.; NAKAZATO, R. Z.; CODARO, E. N. . Corrosion Behavior of API 5L X70 Carbon Steels in Hydrogen Sulfide Environments. Iranian Journal of Materials Science and Engineering, v. 18, p. 118-127, 2021.
- 2 FIORAVANTE, I. A.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A.; NUNES, R. S. Films Formed on Carbon Steel in Sweet Environments - A Review. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, v. 30, p. 1341-1349, 2019.
- 3 FIORAVANTE, I. A.; MACEDO, J. F.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A.; NAKAZATO, R. Z. A Review on Corrosion of Low Carbon Steels in Aqueous Hydrogen Sulfide. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY, v. 8, p. 1-15, 2019.

5.2.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- 1 ARAUJO, P. G. G.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A.; FIORAVANTE, I. A.; MACEDO, J. F.; FURCH, F.; NAKAZATO, R. Z. Effect of Microstructure and Composition on the Corrosion Behavior of API 5L X65 Microalloyed Steels in Acid Media. In: 74th ABM Annual Congress - International, 2019, São Paulo. ABM WEEK 2019. São Paulo: ABM, 2019.

- 2 ARAUJO, P. G. G.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A.; FIORAVANTE, I. A.; MACEDO, J. F.; NAKAZATO, R. Z.; FURCH, F. Study of Corrosion by Hydrogen in HSLA API 5L X70 Steels. *In: 74th ABM Annual Congress - International, 2019, São Paulo. ABM WEEK 2019. São Paulo: ABM, 2019.*
- 3 CODARO, E. N.; FIORAVANTE, I. A.; ABDALLA, A. J.; SILVA, B. C. P. Análise do Comportamento da Resistência à Corrosão em Aço 300M Soldado via Processo a Laser. *In: XXIII Encontro Latino-Americano de Iniciação Científica, XIX Encontro Latino-Americano de Pós-Graduação e IX Encontro de Iniciação Científica à Docência, 2019, São José dos Campos. UNIVAP, 2019.*

5.2.3 Resumos publicados em anais de congressos

- 1 ARAUJO, P. G. G.; NAKAZATO, R. Z.; FIORAVANTE, I. A.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N. Estudo da permeação de hidrogênio nos aços API 5L X65 microligados. *In: 1a Fase do XXXI CIC da UNESP, 2019, Guaratinguetá. XXXI CIC UNESP. São Paulo: UNESP, 2019.*
- 2 CASTRO, J. P. F. A.; CODARO E. N.; ACCIARI, H. A.; FIORAVANTE, I. A.; NAKAZATO, R. Z. Estudo da corrosão dos aços API 5L X65 em meio salino ácido. *In: 1a Fase do XXXI CIC da UNESP, 2019, Guaratinguetá. XXXI CIC UNESP. São Paulo: UNESP, 2019.*

5.2.4 Outros cursos

Curso “Docência no ensino superior: fundamentos e práticas pedagógicas”, oferecido na modalidade a distância pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp), por meio do Instituto de Educação e Pesquisa em Práticas Pedagógicas - IEP³ - carga horária: 30 horas - Abril/2020.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, N. L.; PANOSSIAN, Z. **Corrosão atmosférica 17 anos**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1999.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **ANSI/NACE TM0177**: Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. Houston: ANSI/NACE, 2016.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1**: Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production – Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials. Houston: ANSI/NACE/ISO, 2015.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **ANSI/NACE TM0284**: Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. Houston: ANSI/NACE, 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 5L**: Specification for line pipe. Washington: API, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1141**: standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohocken: ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G5**: standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements. West Conshohocken: ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G148**: Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique. West Conshohocken: ASTM, 2018.

BADRAK, R. NACE MR0175/ISO 15156: Update on current document and where are we going. In: CORROSION, 2018, Arizona. **Proceedings [...]**. Arizona: OnePreto, 2018. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract>. Acesso em: 30 jun. 2022.

BAI, P. *et al.* Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H₂S environments. **Corrosion Science**, Oxford, v. 93, n. 1, p. 109-119, jan. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X15000359>. Acesso em: 05 jun. 2022.

BATISTA, G. *et al.* Efeito da soldagem circunferencial de tubos API 5L X65MS, X70MS e X80MS na ZAC e no metal de solda. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 193-200, 2016. Disponível em: <http://tecnologiagiammm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.1008>. Acesso em: 06 jan. 2022.

BATTINO, R.; RETTICH, T.; TOMINAGA, T. The solubility of oxygen and ozone in liquids. **Journal of physical and chemical reference data**, New York, v. 12, n. 2, p. 163-178, 1983. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.555680>. Acesso em: 12 jul. 2022.

BELLARBY, J. **Well completion design**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

BERKOWITZ, B.; HOROWITZ, H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 129, n. 3, p. 468-474, 1982. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2123882>. Acesso em: 10 set. 2022

BOES, N.; ZÜCHNER, H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. **Journal of the Less Common Metals**, Oxford, v. 49, n. 1, p. 223-240, 1976. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022508876900370>. Acesso em: 25 fev. 2021.

BONIS, M.; CROLET, J. Practical aspects of the influence of in situ pH on H₂S-induced cracking. **Corrosion Science**, Oxford, v. 27, n. 10, p. 1059-1070, 1987. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010938X87900989>. Acesso em: 15 abr. 2021.

BRANDÃO, B. P. **Influência do tempo de imersão em solução aquosa contendo H₂S sobre a tenacidade de tubo API 5L X 65 Sour avaliada a partir de ensaio de Charpy**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16062016-084316/pt-br.php>. Acesso em: 15 jan. 2022.

BRONDEL, D. *et al.* Corrosion in the oil industry. **Oilfield Review**, Ámsterdam, v. 6, n. 2, p. 4-18, 1994. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/7250265>. Acesso em: 08 mar. 2021.

CALDEIRA, E. *et al.* Desenvolvimento de aços atendendo a norma API 5L, no laminador de tiras a quente da Companhia Siderúrgica de Tubarão. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60, 2005, Belo Horizonte. **Anais [...]**. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFMG_74a3a9ad03ebcc66b3d0a2c4d5a61cbd. Acesso em: 24 mar. 2020.

CAO, S.; HE, F.; GAO, J. Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation—a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, London, v. 64, n. 5, p. 465-478, 2017. Disponível em: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/ACMM-09-2016-1708/full/html>. Acesso em: 15 mar. 2021.

CARREÑO, J.; URIBE, L.; CARRILLO, J. Modelling of roughness effect on hydrogen permeation in a low carbon steel. **Revista de Metalurgia**, Madrid, v. 39, n. 1, p. 213-218, 2003. Disponível em: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/1122/1134>. Acesso em: 16 nov. 2022.

CHIVOT, J. **Thermodynamique des produits de Corrosion**: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O,

Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température. 1. ed. París: Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, 2004. Disponível em: https://www.andra.fr/sites/default/files/2017-12/236_0.pdf. Acesso em: 15 fev. 2022.

CRAIG, B. Corrosion product analysis—a road map to corrosion in oil and gas production. **Materials Performance**, Denver, v. 41, n. 8, p. 56-58, 2002. Disponível em: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=13836523>. Acesso em: 15 jan. 2022.

DAVISON, W. Soluble inorganic ferrous complexes in natural waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 43, n. 10, p. 1693-1696, 1979. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703779901893>. Acesso em: 25 nov. 2021.

DAVISON, W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. **Aquatic Sciences**, New York, v. 53, n. 4, p. 309-329, 1991. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00877139>. Acesso em: 22 set. 2021.

DAVYDOV, A.; ALEKSEEVA, E.; GAEV, A. Specificity to the choice of materials for wellhead equipment. **Materialstoday: Proceedings**, Cleveland, v. 30, n. 1, p. 549-553, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320301942>. Acesso em: 15 out. 2021.

DEVANATHAN, M.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Royal Society of London. Series A. **Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 270, n. 1340, p. 90-102, 1962. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1962.0205>. Acesso em: 25 mai. 2021.

DEVANATHAN, M.; STACHURSKI, Z.; BECK, W. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. **Journal of the Electrochemical Society**, Baltimore, v. 110, n. 8, p. 886-890, 1963. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2425894>. Acesso em: 12 out. 2021.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica de ruído eletroquímico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/25528>. Acesso em: 19 nov. 2021.

ELBOUJDANI, M.; REVIE, R. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC). **Journal of solid state electrochemistry**, New York, v. 13, n. 7, p. 1091-1999, 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-009-0799-0>. Acesso em: 20 fev. 2021.

FAN, J.; LOUIE, S.; RODRIGUES, D. The influence of salinity, ph, temperature and particles on produced water oil quantification precision and accuracy with confocal laser fluorescence microscopy. **Energy & Fuels**, Washington, v. 32, n. 6, p. 6978-6989, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.8b01353>. Acesso em: 26 fev. 2022.

FIGUEREDO, R. *et al.* A comparative study of hydrogen-induced cracking resistances of API 5L B and X52MS carbon steels. **International Journal of Corrosion**, Cairo, v. 2018, n. 1, p. 1-8, 2018. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijc/2018/1604507/>. Acesso em: 12 abr. 2019.

FIORAVANTE, I. *et al.* Films formed on carbon steel in sweet environments-a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 1341-1349, 2019. Disponível em: http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5560&nomeArquivo=2019-0118RV.pdf. Acesso em: 10 abr. 2020.

FREIRE, J. L. F. **Engenharia de dutos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2009.

GAO, S. *et al.* Formation mechanisms of iron oxide and iron sulfide at high temperature in aqueous H₂S corrosion environment. **Journal of The Electrochemical Society**, New York, v. 165, n. 3, p. 171-179, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0921803jes>. Acesso em: 10 set. 2021.

GARCIA, D. C. S. **Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H₂S no aço utilizado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-AAKQ25>. Acesso em: 15 jan. 2022.

GORNI, A.; SILVEIRA, J. Accelerated cooling of steel plates: The time has come. **Journal of ASTM International**, West Conshohocken, v. 5, n. 8, p. 1-7, 2008. Disponível em: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI101777>. Acesso em: 15 set. 2021.

GOJIĆ, M.; KOSEC, L.; VEHOVAR, L. The susceptibility to sulphide stress cracking of low alloy steels. **Materials and Corrosion**, Weinheim, v. 49, n. 1, p. 27-33, 1998. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-4176](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-4176). Acesso em: 10 abr. 2021.

GRABKE, H. J.; RIECKE, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. **Materiali in Tehnologije**, Ljubljana, v. 34, n. 6, p. 331-342, 2000. Disponível em: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit006/grabke.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2022.

GRAY, M. J. A guide for understanding & specifying chemical composition of highstrength linepipe steels. *In*: Congresso Anual da ABM, 62., 2007, Vitória. **Anais [...]**. Vitória: ABM, 2007. p. 3673-3677.

GREEN, T. *et al.* Structural characterization of sulfur compounds in petroleum by S-methylation and carbon-13 NMR spectroscopy. **Energy & fuels**, Washington, v. 8, n. 1, p. 244-248, 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00043a038>. Acesso em: 25 nov. 2021.

HEINRICH, C.; SEWARD, T. A spectrophotometric study of aqueous iron (II) chloride complexing from 25 to 200 C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 54, n. 8, p. 2207-2221, 1990. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670379090046N>. Acesso em: 20 fev. 2022.

HINCAPIE-LADINO, D.; FALLEIROS, N. A. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 82-93, 2015. Disponível em: <https://tecnologiainmm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.0767>. Acesso em: 20 mar. 2021.

HINCAPIE-LADINO, D. **Corrosão, permeabilidade e danos provocados por hidrogênio em aços microligados**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-08122016-075454/en.php>. Acesso em: 20 mar. 2021.

HUSSAIN, M.; SONG, S.; IHM, S. Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 by the seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization. **Fuel**, New York, v. 106, n. 1, p. 787-792, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112009076>. Acesso em: 15 jun. 2021.

IANNUZZI, M.; BARNOUSH, A.; JOHNSEN, R. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. **Materials Degradation**, New York, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41529-017-0003-4>. Acesso em: 15 nov. 2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 15156-1**: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 1. Genebra: International Organization for Standardization, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 15156-2**: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 2. Genebra: International Organization for Standardization, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 15156-2:2015**: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons for. Genebra: International Organization for Standardization, 2015.

JO'M, B.; DRAZIC, D.; DESPIC, A. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 4, n. 2-4, p. 325-361, 1961. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468661800261>. Acesso em: 24 jan. 2022.

KAMYSHNY, A. *et al.* Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria. **Environmental science & technology**, Easton, v. 38, n. 24, p. 6633-6644, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es049514e>. Acesso em: 20 mar. 2022.

KANE, S.; HUNTLEY, D.; GLAND, J. Benzenethiol reaction on the clean and hydrogen pretreated Ni (100) surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, n. 50, p. 10216-10222, 1998. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp981172%2B>. Acesso em: 5 fev. 2022.

KASHKOVSKIY, R.; KUZNETSOV, Y.; KAZANSKY, L. Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine. **Corrosion Science**, Oxford, v. 64, n. 1, p. 126-136, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X12003393>. Acesso em: 10 dez. 2020.

KIM, S.; KIM, K. A review of corrosion and hydrogen diffusion behaviors of high strength pipe steel in sour environment. **Journal of Welding and Joining**, Washington, v. 32, n. 5, p. 443-450, 2014. Disponível em: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=DHOJBN&py=2014&vnc=v32n5&sp=13>. Acesso em: 9 fev. 2021.

KING, D. Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe (II) in aquatic systems. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 32, n. 19, p. 2997-3003, 1998. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es980206o>. Acesso em: 15 mar. 2020.

KITTEL, J. *et al.* Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, Oxford, v. 52, n. 4, p. 1386-1392, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09006003>. Acesso em: 20 abr. 2022.

KLEINJAN, W. E.; KEIZER, A.; JANSEN, A. J. Kinetics of the chemical oxidation of polysulfide anions in aqueous solution. **Water Research**, Oxford, v. 39, n. 17, p. 4093-4100, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135405004574>. Acesso em: 16 abr. 2022.

LEITE, M. **Caracterização mecânica, microestrutural e avaliação da fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço API 5L grau X65MS PSL2**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/11449/94436/1/leite_mp_me_guara.pdf. Acesso em: 25 abr. 2022.

LEMIRE, R. *et al.* **Chemical thermodynamics of iron** Part 1. 13. ed. Paris: OECD Publications, 2013. Disponível em: https://www.oecd-neo.org/jcms/pl_14374/chemical-thermodynamics-of-iron-part-1?details=true. Acesso em: 12 dez. 2021.

LENNIE, A. *et al.* Transformation of synthetic mackinawite to hexagonal pyrrhotite: a kinetic study. **American Mineralogist**, Washington, v. 80, n. 9-10, p. 960-967, 1995. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/ammin/article/80/9-10/960-967/43091>. Acesso em: 15 out. 2021.

LENNIE, A. *et al.* Transformation of mackinawite to greigite; an in situ x-ray powder diffraction and transmission electron microscope study. **American Mineralogist**, Washington, v. 82, n.3-4, p. 302-309, 1997. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/ammin/article/82/3-4/302-309/43280>. Acesso em: 10 out. 2022.

LINO, J. **Laminação controlada de um aço microligado ao nióbio visando a obtenção do grau API X60 em laminador Steckel**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de

Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/8712>. Acesso em: 15 set. 2022.

LIU, M. *et al.* Corrosion behavior of X52 anti-H₂S pipeline steel exposed to high H₂S concentration solutions at 90 C. **Journal of Materials Science & Technology**, Oxford, v. 30, n. 5, p. 504-510, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030213002454>. Acesso em: 21 mar. 2022.

MA, H. *et al.* An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 451, n. 1-2, p. 11-17, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072898000813>. Acesso em: 25 jun. 2022.

MACEDO, J. F. **Estudo das propriedades mecânicas, microestruturais e susceptibilidade do aço API 5L X70 à fragilização por hidrogênio**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/192258>. Acesso em: 25 jun. 2022.

MAHMOUD, M. *et al.* Removal of pyrite and different types of iron sulfide scales in oil and gas wells without H₂S generation. *In*: International petroleum technology Conference, 2015, Dallas. **Proceedings [...]**. Dallas: OnePetro, 2015. Disponível em: <https://onepetro.org/IPTCONF/proceedings>. Acesso em: 16 fev. 2022.

MALCOLN, J. **A Guide for understanding e specifying chemical composition of high strength linepipe steels**. 4. ed. Houlston: EWI Microalloying, 2007.

MARTIN, R. L. Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines. *In*: CORROSION, 2002, Colorado. **Proceedings [...]**. Colorado: OnePetro, 2002. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract>. Acesso em: 16 jul. 2022.

MARTINEZ, J. D. S. **Estudo comparativo da resistência à corrosão e permeabilidade do hidrogênio de aços API grau X65 baixo manganês em solução B da norma NACE TM-0284**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/USP_5bd14d070b086bd6f15cbfc74aa27338. Acesso em: 16 jul. 2022.

MENDES, E. P. *et al.* Testes de imersão e perda de massa na formação de filmes na corrosão do aço API X65 em meios contendo CO₂ e ácido acético. *In*: INTERCORR, 2018, São Paulo. **Resumo [...]**. São Paulo: ABRACO, 2018. Disponível em: https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2018/INTERCORR2018_136.pdf. Acesso em: 12 abr. 2022.

MILARCH, F. **Influência do aporte térmico na tenacidade de soldas por alta frequência (HFIW) de tubos API 5L X65M com dois conceitos de liga**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/187808>. Acesso em: 20 abr. 2022.

MOHTADI-BONAB, M. *et al.* Effect of Different Microstructural Parameters on Hydrogen Induced Cracking in an API X70 Pipeline Steel. **Metals and Materials International**, Washington, v. 23, n. 4, p. 726-735, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12540-017-6691-z>. Acesso em: 25 out. 2021.

MOHTADI-BONAB, M.; ESKANDARI, M. A focus on different factors affecting hydrogen induced cracking in oil and natural gas pipeline steel. **Engineering Failure analysis**, Oxford, v. 79, n. 3, p. 351-360, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135063071630752X>. Acesso em: 12 abr. 2021.

MOHTADI-BONAB, M.; SZPUNAR, J.; RAZAVI-TOUSI, S. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v.33, n. 1, p.163-175, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350630713001647>. Acesso em: 12 set. 2022.

MOLLER, H.; BOSHOFF, E.; FRONEMAN, H. The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters. **Journal of the Southern African Institute of mining and Metallurgy**, Johannesburg, v. 106, n. 8, p. 585-592, 2006. Disponível em: <http://saimm.org.za/Journal/v106n08p585.pdf>. Acesso em: 12 set. 2021.

MORSE, J. *et al.* The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. **Earth-science reviews**, Amsterdam, v. 24, n. 1, p. 1-42, 1987. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012825287900468>. Acesso em: 12 abr. 2021.

MUROWCHICK, J.; BARNES, H. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Pensilvânia, v. 50, n. 12, p. 2615-2629, 1986. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703786902140>. Acesso em: 17 abr. 2021.

MYERS, R. The new low value for the second dissociation constant for H₂S: its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 63, n. 8, p. 687, 1986. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed063p687>. Acesso em: 15 jan. 2021.

NING, J. *et al.* Construction and verification of pourbaix diagrams for hydrogen sulfide corrosion of mild steel. In: CORROSION, 2015, Dallas. **Proceedings [...]**. Dallas: OnePreto, 2015. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract>. Acesso em: 19 jan. 2021.

OBANIJESU, E. *et al.* Corrosion education as a tool for the survival of natural gas industry. **Nafta**, Albuquerque, v. 61, n. 12, p. 555-563, 2010. Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/clanak/94622>. Acesso em: 25 jun. 2022.

OHAERI, E. *et al.* Hydrogen induced cracking susceptibility of API 5L X70 pipeline steel in relation to microstructure and crystallographic texture developed after different thermomechanical treatments. **Materials Characterization**, New York, v. 145, n. 1, p.142-156, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580318315900>. Acesso em: 25 jan. 2022.

OLIVEIRA, M. C. **Efeito da deformação plástica na corrosão do aço API 5L X65 em solução ácida de NaCl**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/155949>. Acesso em: 14 set. 2022.

OPEC. **World Oil Outlook**. 1 ed. Vienna: Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2016. Disponível em: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO%202016.pdf. Acesso em: 20 jan. 2021.

OPEC. **World Oil Outlook**. 1 ed. Vienna: Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2021. Disponível em: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/WOO_2021.pdf. Acesso em: 20 jan. 2021.

PAULA, L. J. **Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/150082>. Acesso em: 30 mar. 2022.

POPOOLA, L. *et al.* Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, New York, v. 4, n. 35, p. 1-15, 2013. Disponível em: <http://www.industchem.com/content/4/1/35>. Acesso em: 15 nov. 2022.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2. ed. Houston: NACE, 1974.

QUISPE-AVILÉS, J. *et al.* A comparative investigation of the corrosion resistance and HIC susceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 steels. **Materials Research**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 1-13, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/RG9hF6JZNXt7gzQ4ttcnqsH/?lang=en>. Acesso em: 15 jun. 2022.

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

RICKARD, D.; LUTHER, G. Chemistry of iron sulfides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 2, p. 514–562, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0503658>. Acesso em: 10 maio 2020.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Múnic, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/4399/2015/>. Acesso em: 10 mar. 2021.

SANTOS, L. **Avaliação da fragilização por hidrogênio no aço maraging 300**. 2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10744>. Acesso em: 19 abr. 2022.

SCHRÖDER, J.; SCHWINN, V.; LIESSEM, A. Recent developments of sour service line pipe steels. **The Minerals, Metals & Materials Society**, Pittsburgh, p. 1-12, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Andreas-Liessem/publication/266866118_Recent_developments_of_sour_service_line_pipe_steels/links/579527ae08aed51475d55388/Recent-developments-of-sour-service-line-pipe-steels.pdf. Acesso em: 14 nov. 2021.

SCHRUFF, C.; KALWA, C.; HILLENBRAND, H. Application of TMCP Material for Large Diameter Pipelines under Sour Service Conditions. In: Offshore Technology Conference Brasil, 2017, Rio de Janeiro. **Conferência [...]**. Rio de Janeiro: OnePetro, 2017. Disponível em: <https://onepetro.org/OTCBRASIL/proceedings-abstract>. Acesso em: 20 abr. 2022.

SHOESMITH, D. *et al.* The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 C. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 127, n. 5, p. 1007-1015, 1980. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2129808>. Acesso em: 13 out. 2022.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/32335>. Acesso em: 19 out. 2022

SILVA, M. C. **Determinação experimental da tenacidade à fratura da zona termicamente afetada de junta soldada de aço API X80**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/Tese_Mauricio_de_Carvalho_Silva.pdf. Acesso em: 15 abr. 2022.

SILVA, A.; MEI P. **Aços e ligas especiais**. 4. ed. São Paulo: Blücher, 2021.

SILVA, B. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio em juntas soldadas de tubos do aço inoxidável super duplex UNS S32750**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2015-2/264--244/file>. Acesso em: 17 abr. 2022.

SINGH, V. *et al.* Hydrogen induced blister cracking and mechanical failure in X65 pipeline steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 44, n. 39, p. 22039-22049, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319919323481>. Acesso em: 20 fev. 2021.

SKOOG, D. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 9 ed. Cengage: Boston, 2014.

SMITH, L.; CRAIG, B. Practical corrosion control measures for elemental sulfur containing environments. In: CORROSION, 2005, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: OnePetro, 2005. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR05/All-CORR05/NACE-05646/115569>. Acesso em: 20 fev. 2021.

SMITH, S. N. Corrosion product analysis in oil and gas pipelines. **Materials performance**, v. 42, n. 8, p. 44-47, 2003. Disponível em: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=15045913>. Acesso em: 20 set. 2021.

SMITH, S. Current understanding of corrosion mechanisms due to H₂S in oil and gas production environments. In: CORROSION, 2015, Dallas. **Proceedings [...]**. Dallas: OnePetro, 2015. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR15/All-CORR15/NACE-2015-5485/123229>. Acesso em: 15 jun. 2022.

SMITH, S.; BROWN, B.; SUN, W. Corrosion at higher H₂S concentrations and moderate temperatures. In: CORROSION, 2011, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: OnePetro, 2011. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR11/All-CORR11/NACE-11081/120565>. Acesso em: 15 jun. 2022.

SMITH, S.; JOOSTEN, M. Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oilfield environments-10 year update. In: CORROSION, 2015, Dallas. **Proceedings [...]**. Dallas: OnePetro, 2015. Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR15/All-CORR15/NACE-2015-5484/123219>. Acesso em: 15 jun. 2022.

SOUZA D.; MARTINIANO G.; FRANCO S. Fragilização por hidrogênio nos aços. In: Simpósio do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2016, Uberlândia. **Anais [...]**. Uberlândia: UFU, 2016.

SUN, W.; NEŠIĆ, S.; YOUNG, D. Equilibrium expressions related to the solubility of the sour corrosion product mackinawite. **Industrial & engineering chemistry research**, Washington, v. 47, n. 5, p. 1738-1742, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie070750i>. Acesso em: 22 jan. 2022.

TAIT, W. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. 3 ed. Wisconsin: Pair O Docs Publications, 1994.

TAKAHASHI, Y. *et al.* In-situ X-ray diffraction of corrosion products formed on iron surfaces. **Materials transactions**, Aoba-ku, v. 46, n. 3, p. 637-642, 2005. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/46/3/46_3_637/_pdf. Acesso em: 29 fev. 2022.

TANG, J. *et al.* The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 C. **Corrosion Science**, Oxford, v. 52, n. 6, p. 2050-2058, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X10000636>. Acesso em: 20 jan. 2020.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/teses/2007/48--39/file>. Acesso em: 16 fev. 2022.

VIANNA, P. O. **Avaliação da permeação e fragilização por hidrogênio em aço API 5L X80**. 2017. Monografia (Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10022929.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2022.

VOORT, G. F. *et al.* **Metallography and Microstructures**. 9. ed. Ohio: ASM International, 2004. Disponível em: <https://www.asminternational.org/web/ims/resources/>. Acesso em: 03 nov. 2022.

WEBB, C.; ATKINSON, B. The role of chemical engineering in biotechnology. **The Chemical Engineering Journal**, London, v. 50, n. 1, p. 9-16, 1992. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030094679280008X>. Acesso em 16 nov. 2021.

WEN, X. *et al.* Review of recent progress in the study of corrosion **products** of steels in a hydrogen sulphide environment. **Corrosion Science**, Oxford, v. 139, p. 124-140, 2018. disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X18302440>. Acesso em: 20 set. 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. Disponível em: <https://www.livrebooks.com.br/livros/tecnicas-eletroquimicas-em-corrosao-vol-49-stephan-wolynec-qcoi1mv1vbqc/baixar-ebook>. Acesso em: 29 jan. 2022.

YIN Z. F. *et al.* Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂. **Electrochimica Acta**, New York, v.53, n. 10, p. 3690–3700, 2008. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Acesso em: 25 jun. 2021.

YUAN, X. Precipitates and hydrogen permeation behavior in ultra-low carbon steel. **Materials Science and Engineering: A**, Lausanne, v. 452, n. 1, p. 116-120, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509306022830>. Acesso em: 10 jun. 2022.

ZAFERANI, S.; MIREMAEILI, R.; POURCHARMI, M. Mechanistic models for environmentally assisted cracking in sour service. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v. 79, n. 1, p. 672-703, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350630716304228>. Acesso em: 15 fev. 2022.