



Governo do Estado de São Paulo
Universidade Estadual Paulista

FACULDADE DE ENGENHARIA DO CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

***Caracterização mecânica, microestrutural e avaliação da fragilização
pelo hidrogênio em tubos de aço API 5L grau X65MS PSL2***

MARIEL PEREIRA LEITE

Publicação

GUARATINGUETÁ – SP
BRASIL

MARIEL PEREIRA LEITE

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, MICROESTRUTURAL E
AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS
DE AÇO API 5L GRAU X65MS PSL2

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

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá
2011

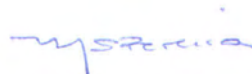
	Leite, Mariel Pereira
L533c	Caracterização mecânica, microestrutural e avaliação da fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço API 5L grau X65 MS PSL2 / Mariel Pereira Leite . – Guaratinguetá : [s.n.], 2010 107 f. : il. Bibliografia: f. 102-107 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010 Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato Co – Orientador: Prof . Dr. Eduardo Norberto Codaro 1. Hidrogênio 2. Corrosão I. Título CDU 546.11

MARIEL PEREIRA LEITE

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

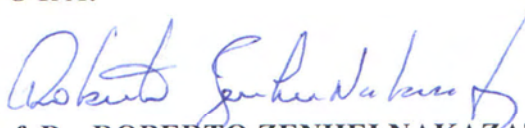
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

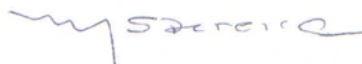


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
Unesp-Feg



Prof.ª. Dr.ª. DANIELI APARECIDA PEREIRA REIS
ITA

DADOS CURRICULARES

MARIEL PEREIRA LEITE

NASCIMENTO	10.08.1979 – CAÇAPAVA / SP
FILIAÇÃO	Valmir Pereira Leite Nilza Maria da Silva Leite
1994/1997	Curso Técnico em Mecânica Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza - Escola Técnica Machado de Assis
1998/2003	Curso de Graduação – Engenharia de Produção Mecânica Universidade de Taubaté

de modo especial à minha esposa Gisele Cristina, minhas filhas Mirella Yasmin e Manuella, meus pais Valmir e Nilza e minhas irmãs Edilene e Patrícia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pela precisa orientação e auxílio manifestado durante a elaboração deste trabalho, bem como pela disponibilização dos recursos dos laboratórios de Eletroquímica e Corrosão – DFQ da UNESP-FEG.

À Confab Industrial S/A – TenarisConfab, pelo apoio da realização do curso de pós-graduação e o desenvolvimento experimental relativo a esta dissertação, em particular nas pessoas de João Maurício Godoy, Benedito Carlos Cavalheiro, Luis Carlos Neves, Gaspar Oliveira e José Patrício Monteiro Júnior.

Aos meus pais pelo incentivo que sempre me proporcionaram.

Ao Prof. Eduardo Norberto Codaro pela co-orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelas valiosas discussões nos ensaios de permeação de hidrogênio.

Aos amigos e colegas de trabalho que, direta ou indiretamente contribuíram com sugestões, idéias e apoio durante o período acadêmico como Luís Cláudio Campos Chad, Fábio Arroyo, Aílton Silva, Juliana Roza, Joaquim Ferreira Pedro, Alberto Gonçalves Maia, Ronaldo Silva, Marcelo Fritz e Laerte Carrasco.

Principalmente a Deus, fonte da caridade e sabedoria, pela vida e oportunidade concedida.

LEITE, M. P. Caracterização mecânica, microestrutural e avaliação da fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço API 5L grau X65MS PSL2. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2011.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da fragilização pelo hidrogênio em um tubo de aço API 5L X65 de alto grau de limpidez para uso em dutos de condução para aplicação em ambientes que contém gás sulfídrico. Ensaio normalizados foram realizados com o objetivo de caracterizar as propriedades do material em estudo, através de análise química, análise microestrutural, ensaios mecânicos - dureza, tração, impacto e drop weight (DWTT), ensaios de corrosão - ensaios de HIC e SSC - e ensaios eletroquímicos - curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e medições de corrente de permeação de hidrogênio. Os resultados apresentaram: a) microestrutura refinada predominante de ferrita acicular, b) caracterização mecânica com resultados dentro do especificado pela norma de fabricação, c) análise química e ensaios de corrosão com resultados superando os requisitos da norma de fabricação e d) nos ensaios eletroquímicos foi evidenciado que o aço em estudo apresentou uma baixa corrente de permeação e uma maior resistência à corrosão em meio de NaCl 3,5% em relação a um aço padrão. Os resultados indicam que o material em estudo atende os critérios da norma de fabricação do tubo (API 5L), sendo evidenciado que o mesmo é adequado para utilização ao ambiente que lhe é proposto.

PALAVRAS-CHAVE: Fragilização pelo hidrogênio, trincas induzidas por hidrogênio, corrosão, API 5L X65.

LEITE, M. P. **Mechanical assessment, microstructural and evaluation of hydrogen embrittlement on steel pipes API 5L grade X65MS PSL2.** 2011. 107 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2011.

ABSTRACT

In this paper, it was carried out a study of a hydrogen embrittlement in a pipe API 5L X65 with high level of cleanness for linepipe used in sour service environment.. It was performed standardized testing in order to perform an assessment of the material properties, through the chemical analysis and microstructural analysis, mechanical tests – hardness, tensile, impact and drop weight tear test (DWTT), corrosion tests - HIC and SSC tests - and electrochemical tests - potentiodynamic polarization curves, cyclic voltammetry and hydrogen permeation current measurements. The results presented: a) refined microstructure predominant of acicular ferrite, b) mechanical characterization with results that fulfilled with the pipe fabrication standard, c) chemical analysis and corrosion tests with results exceeding the requirements of the standard and d) electrochemical tests showing the studied steel presenting a low permeation current and a higher corrosion resistance in a environment of NaCl 3,5% in relation of standard steel. The results indicate that the studied material complies with the acceptance criteria of the pipe fabrication standard (API 5L), and it was evidenced that the material is suitable for use in sour service environment.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement, hydrogen induced cracking, corrosion, API 5L X65.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Trincas em degraus em um tubo para condução API 5L grau X65.	19
FIGURA 2 – Curvas de tração deformação: a) microestrutura ferrita + perlita; b) ferrita acicular / bainítica.	24
FIGURA 3 – Microestruturas típicas dos aços API – aumento 400 X: a) ferrita-perlita; b) ferrita acicular; c) bainita.	25
FIGURA 4 – Efeito da relação Ca/S na taxa do comprimento da trinca.....	27
FIGURA 5 – Mudanças na austenita durante a laminação controlada.	31
FIGURA 6 – Representação esquemática do processo de laminação controlada em função da microestrutura obtida.....	32
FIGURA 7 – Variantes do processo de resfriamento acelerado: a) resfriamento acelerado interrompido; b) têmpera direta; c) têmpera direta mais auto-revenido.	33
FIGURA 8 – Efeito da rota de fabricação sobre os limites de escoamento e resistência de uma chapa de aço microligado ao NbV com 25 mm de espessura..	34
FIGURA 9 – Ilustração esquemática laminação termomecânica com e sem o resfriamento acelerado	35
FIGURA 10 – Efeito do resfriamento acelerado na microestrutura de aços submetidos à laminação controlada.	36
FIGURA 11 – Representação esquemática do processo de fabricação de tubos formados por prensagem e soldado por arco submerso.	38
FIGURA 12 – Trinca em degraus em tubo de diâmetro 18” x 0,375” de espessura API 5L X42 em serviço de gás ácido – aumento 3,75 X.....	46
FIGURA 13 – Representação esquemática da formação de trincas induzidas pela presença de hidrogênio.....	47
FIGURA 14 – Representação esquemática dos estágios do aparecimento de trincas.	47

FIGURA 15 – Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio: a) corrosão intergranular; b) teoria da pressão; c) reação catódica e d) teoria da decoesão.....	49
FIGURA 16 – Sulfeto de manganês.	50
FIGURA 17 – Aluminato globular de Ca.	51
FIGURA 18 – Métodos para melhorar a resistência ao H ₂ S.	53
FIGURA 19 – a) Potencial anódico e catódico. b) Curva de polarização anódica e catódica. c) Curva de polarização anódica para metal que apresenta transição ativa/passiva.	57
FIGURA 20 – Perturbação de um experimento de voltametria cíclica	59
FIGURA 21 – Voltamograma típico para um par redox reversível $O + ne^- \rightleftharpoons R$	59
FIGURA 22 – Fluxograma dos ensaios realizados.....	62
FIGURA 23 – Posição de retirada de amostras.	64
FIGURA 24 – Equipamentos para determinação da composição química: a) técnica de combustão em um analisador marca Leco; b) espectrômetro de emissão óptica marca Spectroflame.....	65
FIGURA 25 – CP utilizado para ensaio de tração transversal.....	68
FIGURA 26 – Equipamento para ensaio de tração.....	68
FIGURA 27 – Dimensões do CP utilizado para ensaio de Charpy.	69
FIGURA 28 – Dispositivo para controle da temperatura de teste do ensaio de Charpy.....	70
FIGURA 29 – Dimensão dos CP's para ensaio de HIC.	72
FIGURA 30 – Dimensionamento de trincas.....	72
FIGURA 31 – Montagem dos CP's para ensaio de HIC.	72
FIGURA 32 – Dimensão dos CP para ensaio de SSC	73
FIGURA 33 – Desenho esquemático do dispositivo para ensaio de SSC.....	73
FIGURA 34 – Montagem / dispositivos para realização do ensaio de SSC.....	74
FIGURA 35 – Potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 283, utilizado no ensaio de polarização.	75

FIGURA 36 – Célula eletroquímica tipo flat EG&G, utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.....	76
FIGURA 37 – Aparato experimental (célula eletroquímica; montagem do sistema).	78
FIGURA 38 – Desenho esquemático do sistema de medição e montagem da célula de permeação de hidrogênio	80
FIGURA 39 – Aparato experimental do ensaio de permeação de hidrogênio: a) conjunto; b) detalhe da célula de permeação.	80
FIGURA 40 – Micrografias obtidas do aço API 5L X65:	84
FIGURA 41 – Diagrama dos pontos de medição de dureza.....	85
FIGURA 42 – Gráfico tensão x deformação para o aço API 5L X65.	87
FIGURA 43 – Vista dos CP's fraturados após realização do ensaio de impacto. .	90
FIGURA 44 – Fotos das amostras fraturadas após ensaio de DWTT.	91
FIGURA 45 – Amostra de aço API 5L X65 após 720 horas de teste de SSC.....	93
FIGURA 46 – Curvas de polarização para o aço API 5L X65 e Padrão obtidas em solução aerada naturalmente de NaCl 3,5%, pH 3.	95
FIGURA 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos antes e após geração de hidrogênio em solução TB + EDTA, pH 8,4 para o aço API 5L X65. Polarização do eletrodo por 2 horas na mesma solução.	96
FIGURA 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos antes e após geração de hidrogênio em solução TB + EDTA, pH 8,4 para o aço padrão.	96
FIGURA 49 – Curvas de permeação de hidrogênio para o aço API 5L X65 e o aço padrão revestidos com Ni no lado da detecção. Geração de hidrogênio a -7 mA cm^{-2} em solução de TB + EDTA, pH 8,4. Potencial de detecção de hidrogênio (+0,25 V) em solução desaerada de TB, pH 8,4.	99
FIGURA 50 – Imagens de MEV do aço API 5L X65 no lado da detecção (com eletrodeposição de níquel) após geração de hidrogênio a -7 mA cm^{-2} em solução de TB + EDTA, pH 8,4: a) 500x, b) 750x, c) 1000 x.	100

FIGURA 51 – Imagens de MEV do aço padrão no lado da detecção (com eletrodeposição de níquel) após geração de hidrogênio a -7 mA cm^{-2} em solução de TB + EDTA, pH 8,4: a) 500x, b) 750x, c) 1000 x. 100

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Especificação para composição química	40
TABELA 2 – Especificação para ensaio de tração	41
TABELA 3 – Especificação para ensaio de impacto Charpy Chanfro-V.....	41
TABELA 4 – Especificação para ensaio de HIC.....	41
TABELA 5 – Especificação para ensaio de dureza	41
TABELA 6 – Mecanismo para prevenção de trincas induzidas por hidrogênio	52
TABELA 7 – Retirada de CP's por tipo de ensaio	64
TABELA 8 – Resultado da análise química do aço API 5L X65 e do padrão.....	81
TABELA 9 – Resultado do ensaio de dureza do aço API 5L X65 e do padrão	85
TABELA 10 – Resultado das propriedades mecânicas do ensaio de tração transversal para o aço API 5L X65 e do padrão	88
TABELA 11 – Resultado do ensaio de Charpy para o aço API 5L X65.....	89
TABELA 12 – Resultado do teste de DWTT para o aço API 5L X65.....	92
TABELA 13 – Resultado do ensaio de HIC para o aço API 5L X65 e do padrão	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ARBL	Aços de Alta Resistência e Baixa Liga
ASTM	American Society for Testing and Materials
CLR	Crack Length Ratio (Taxa de comprimento de trinca)
CP	Corpo de Prova
CSR	Crack Sensitivity Ratio (Taxa de sensibilidade à trinca)
CTR	Crack Thickness Ratio (Taxa de espessura da trinca)
CVN	Charpy Chanfro-V
DWTT	Drop Weight Tear Test
HIC	Hydrogen Induced Cracking (Trinca induzida por hidrogênio)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NACE	National Association of Corrosion Engineers
PSL	Product Specification Level (Nível de especificação do produto)
SAWL	Submerged-arc weld longitudinal (Solda por arco submerso – sentido longitudinal)
SSC	Sulfide stress cracking (Trinca de corrosão sob tensão em ambiente contendo H ₂ S)
TMCP	Processo controle termo mecânico
UOE	Processo de formação com prensagem em formatos “U” e “O” e processo de expansão mecânica a frio “E”
ZTA	Zona termicamente afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Comprimento da trinca
A	Largura da fratura frágil
ACC	Resfriamento acelerado
A_{r1}	Fim da transformação de austenita em ferrita
A_{r3}	Início da transformação de austenita em ferrita
b	Espessura da trinca
B	Comprimento da fratura frágil
CE_{Pcm}	Carbono equivalente com base na análise química da equação do carbono equivalente de Ito-Bessyo
d	Diagonal
e	Deformação nominal
E	Módulo de elasticidade
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{CA}	Potencial de circuito aberto
F	Carga
FD	Fratura dúctil
HV	Dureza Vickers
pH	Potencial hidrogeniônico
I	Corrente de corrosão
j	Densidade de corrosão
Lo	Comprimento inicial
Lf	Comprimento final
So	Seção inicial
Sf	Seção final
T	Espessura da seção
TM	Resfriamento ao ar
T_{Nr}	Temperatura de não-recristalização

T_{SR}	Temperatura-início-martensita
W	Largura da seção
Z	Coeficiente de estrição
ε	Alongamento percentual após ruptura
σ	Tensão nominal
σ_{LE}	Tensão limite de escoamento
σ_{LR}	Tensão limite de resistência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Aços utilizados em sistemas de dutos	23
3.2 Influência da composição química nos aços API 5L	25
3.2.1 Carbono	25
3.2.2 Manganês	26
3.2.3 Silício	26
3.2.4 Cálcio	27
3.2.5 Nióbio	27
3.2.6 Vanádio	28
3.2.7 Titânio	28
3.2.8. Enxofre	29
3.2.9 Fósforo	29
3.3 Processo de fabricação	30
3.3.1 Laminação controlada	30
3.3.2 Laminação controlada com resfriamento acelerado	32
3.3.3 Fabricação de tubos – processo “UOE – SAWL”	36
3.4 Aço API 5L grau X65MS nível PSL2	38
3.5 Corrosão	41
3.5.1 Fragilização pelo hidrogênio	43
3.5.2 Trincas induzidas por hidrogênio (HIC)	45
3.5.3 Mecanismo de fragilização pelo hidrogênio	47
3.5.4 Fatores que promovem HIC	50
3.5.5 Mecanismos para prevenção de corrosão	51
3.6 Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo da corrosão	53
3.6.1 Curvas de polarização	55

3.6.2 Voltametria cíclica	57
3.6.3 Ensaio de permeação de hidrogênio	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1 Material utilizado	63
4.2 Preparação do material.....	63
4.3 Análise química	65
4.4 Análise metalográfica	65
4.5 Ensaio mecânicos	66
4.5.1 Dureza	66
4.5.2 Ensaio de tração	66
4.5.3 Ensaio de impacto	68
4.5.4 Ensaio de DWTT	70
4.6 Ensaio de corrosão.....	71
4.6.1 Ensaio de HIC	71
4.6.2 Ensaio de SSC.....	72
4.7 Ensaio eletroquímicos	74
4.7.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica	74
4.7.2 Ensaio de voltametria cíclica	77
4.7.3 Ensaio de permeação de hidrogênio	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 Análise química	81
5.2 Análise microestrutural	82
5.3 Ensaio de dureza	85
5.4 Ensaio de tração	86
5.5 Ensaio de impacto (Charpy chanfro-V)	89
5.6 Ensaio de DWTT	91
5.7 Ensaio de HIC	92
5.8 Ensaio de SSC.....	93
5.9 Ensaio de polarização potenciodinâmica	94

5.10 Ensaio de voltametria cíclica	95
5.11 Ensaio de permeação de hidrogênio	98
6 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

O aparecimento de hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e fabricação, ou durante a utilização em serviço. Qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície dos metais pode ocasionar absorção pelos mesmos, como operação de revestimento metálico, ambientes corrosivos reativos, etc. (FERREIRA; GOMES; JOIA, 2002).

O processo de fragilização pelo hidrogênio é um processo de degradação que ocorre em estruturas metálicas através da adsorção do hidrogênio na forma atômica na matriz do aço, que se difunde e se recombina na forma molecular em defeitos de microestrutura, tais como impurezas, defeitos de laminação, inclusões, vazios etc., criando atmosfera gasosa com alta pressão, que produz deformação plástica localizada, levando à nucleação e propagação de trincas. A Figura 1 mostra um defeito típico (conhecida como trincas em degraus) resultante deste processo.

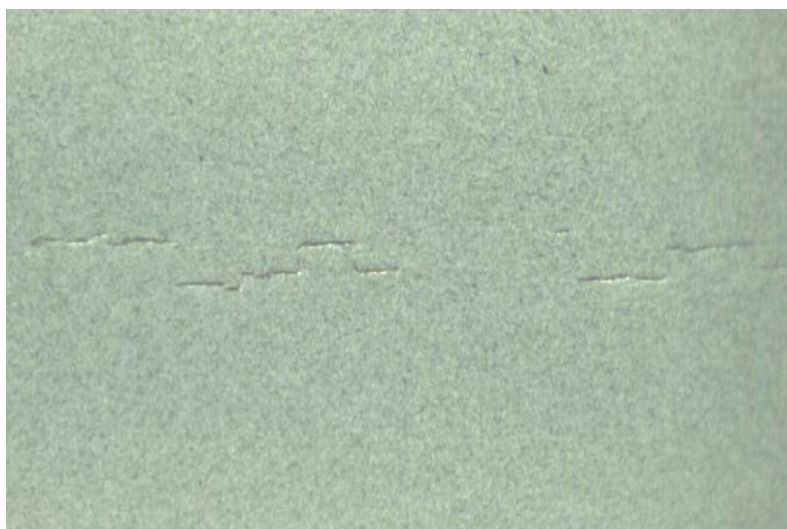


Figura 1 – Trincas em degraus em um tubo para condução API 5L grau X65.

Não é necessária pressão externa para a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. As falhas microestruturais capazes de causarem estas trincas são comumente encontradas em aços com altos níveis de impurezas que têm uma

elevada densidade de inclusões ou regiões com microestruturas anômalas (ex.: formação de estrutura bandeada) produzida pela segregação das impurezas e dos elementos de liga no aço. Esta formação de trincas não está relacionada com o processo de soldagem (NACE MR 0175, 2001).

Este processo pode ser considerado como um dos mais catastróficos, devido à dificuldade da percepção e da detecção de forma rápida, segura e viável economicamente, além do que sua ocorrência dá-se de forma repentina.

A produção e o transporte de fluidos com altos teores de enxofre trazem os inconvenientes do aumento nas taxas de corrosão, como também a indução e propagação de defeitos nos materiais de dutos, equipamentos e sistemas da indústria do petróleo, em função da presença específica do H_2S , que é gerado por bactérias redutoras de sulfato, além de estar presente no óleo bruto (FERREIRA; GOMES; JOIA, 2002).

As jazidas de petróleo exploradas a partir da década de 1950 apresentam altos teores de H_2S . Este gás forma uma solução aquosa com o CO_2 , o chamado gás ácido (sour gas), que é extremamente corrosiva. A ação dessa substância faz com que a superfície interna do tubo trinque mesmo sem estar submetida a tensões externas, sendo este processo denominado fragilização induzida por hidrogênio (GORNI; SILVEIRA; REIS, 2006).

Este inconveniente pode ser mitigado ou combatido através da purificação prévia ou adição de inibidores nos fluidos a serem transportados, porém este processo acarreta em aumento operacional do duto, ou na necessidade de utilização de tubulações de aço capazes de suportar estas condições severas.

Entre as medidas necessárias de se obter aços com estas características está a redução da presença de sulfetos na microestrutura do material, assim como a globulização das inclusões remanescentes por meio de técnicas de metalurgia de panela. A redução da segregação central formada durante o lingotamento contínuo das placas é fundamental; sob esse aspecto, a redução dos teores de C, Mn e P da liga são bem vindas (GORNI; SILVEIRA; REIS, 2006). Outra técnica eficaz é o

chamado processo “soft reduction”, que consiste na produção das placas em máquina de lingotamento contínuo dotada de rolos segmentados com curta distância entre si, sendo o afastamento entre os rolos da máquina ajustado através da utilização de uma redução branda dinâmica, minimizando a segregação central da placa (VOESTALPINE, 2009).

O trabalho desenvolvido tem por objetivo realizar o estudo da fragilização pelo hidrogênio em um aço API 5L X65 MS PSL 2 de alto nível de pureza caracterização deste material através de ensaio químico, análise microestrutural, ensaios mecânicos, de corrosão e eletroquímicos.

A estruturação desta dissertação segue conforme descrito adiante. No capítulo 2 (objetivo) são apresentados os objetivos específicos do trabalho. No capítulo 3 (revisão bibliográfica) é abordada uma breve descrição referente às propriedades do material (propriedades químicas, físicas e eletroquímicas), do processo de corrosão, especificamente da fragilização pelo hidrogênio e dos processos de fabricação do aço e do tubo. No capítulo 4 (materiais e métodos) são descritas as metodologias experimentais adotadas para o desenvolvimento deste estudo, bem como as técnicas, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução. No capítulo 5 (resultados e discussão) são apresentados os resultados experimentais obtidos durante a execução do trabalho e uma análise dos mesmos para interpretação dos fenômenos envolvidos. No capítulo 6 (conclusão) são apresentadas as principais conclusões obtidas no decorrer do desenvolvimento do trabalho.

2 OBJETIVOS

Este trabalho permitiu através de diferentes técnicas realizar o estudo em um aço API 5L X65 MS PSL2 de alto nível de pureza. O material em estudo tem como aplicação, a utilização como dutos de condução de fluido (gás) para serviços em ambientes que contém gás sulfídrico. Seguem os objetivos específicos do presente trabalho:

- Realizar a caracterização do material em estudo através da análise química, da análise microestrutural e dos ensaios mecânicos de dureza, tração, impacto Charpy chanfro-V e DWTT, sendo os métodos e critérios de aceitação definida conforme a norma API 5L (2007).
- Analisar a susceptibilidade do material a trincas induzidas por hidrogênio em um meio sulfídrico, através de ensaios de corrosão normalizados de HIC, onde as amostras são ensaiadas com ausência de tensões, conforme norma NACE TM0284 (2003) e SSC conforme norma NACE TM0177 (2005) onde a amostra é exposta a uma carga uniaxial durante o período de teste.
- Estudar o comportamento eletroquímico e a resistência a corrosão do material através das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 5%, voltametria cíclica e medições de corrente de permeação de hidrogênio em solução de tampão borato + EDTA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços utilizados em sistemas de dutos

O chamado aço API é um tipo de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), que atinge elevados níveis de resistência aliados a boa tenacidade e soldabilidade. Tais propriedades dos aços ARBL modernos são geralmente obtidos por rotas de processamentos que incluem tratamentos termomecânicos. Os níveis de resistência são funções dos mecanismos de endurecimento, que compreendem principalmente: refino de grão, endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação (FREIRE, 2009).

A composição química de um aço ARBL pode variar de acordo com a espessura, a fim de atender as propriedades mecânicas. Os teores de carbono situam-se geralmente entre 0,05% e 0,12% para obter boa soldabilidade, e o manganês, até 2,0%. Adições de Si, Cr, Ni, Mo, Cu, N, V, Nb e Ti são empregadas em várias combinações sendo realizado um controle rigoroso de impurezas como enxofre e fósforo. Estes aços, em função da sua estrutura, podem ser divididos em três tipos principais (FREIRE, 2009; RATNAPULI, 2006):

- ferrita-perlita: obtida com sistemas de ligas tradicionais do tipo 0,10%C-1,5%Mn e contém adições de até 0,15% de elementos formadores de carbeto e carbonitretos, tais como Nb, V e ou Ti, para endurecimento por precipitação, refino de grão, e controle da temperatura de transformação. O aço é caracterizado por uma curva tração-deformação descontínua, (Figura 2 a), com patamar de escoamento definido e altos valores de razão elástica. Neste caso, o limite de escoamento do tubo (LE) normalmente é menor do que o da chapa original (FREIRE, 2009; RATNAPULI, 2006).

- ferrita acicular: obtida em sistemas de liga do tipo <0,05%C-1,8%Mn-0,30%Mo-(Cr-Ni)-0,05%Nb-V-Ti. O aço possui excelente combinação de alta tensão de

escoamento (690 MPa ou 100 ksi), soldabilidade, conformabilidade e boa tenacidade e é caracterizado por uma curva tração-deformação contínua (Figura 2 b), praticamente sem patamar de escoamento, e com baixos valores de razão elástica. O aço também possui uma pequena quantidade (até 7%) de M-A (martensita-austenita). Neste caso, o limite de escoamento do tubo tende a ser igual ou maior do que o da chapa original (RATNAPULI, 2006).

- bainíticos: aços bainíticos são produzidos com sistemas de liga do tipo 0,04%C-1,9%Mn-Nb-0,020%Ti-0,0020%B. O aço é caracterizado por uma curva tração-deformação contínua (Figura 2 b), sem patamar de escoamento e com baixos valores de razão elástica. O aço também possui uma pequena quantidade de M-A (até 7%) e apresenta uma boa combinação de resistência mecânica e tenacidade. Também neste caso, o limite de escoamento do tubo é maior do que o da chapa original (RATNAPULI, 2006).

Micro-estrutura

a - Ferrita -Perlita

b - Ferrita acicular/Bainítica

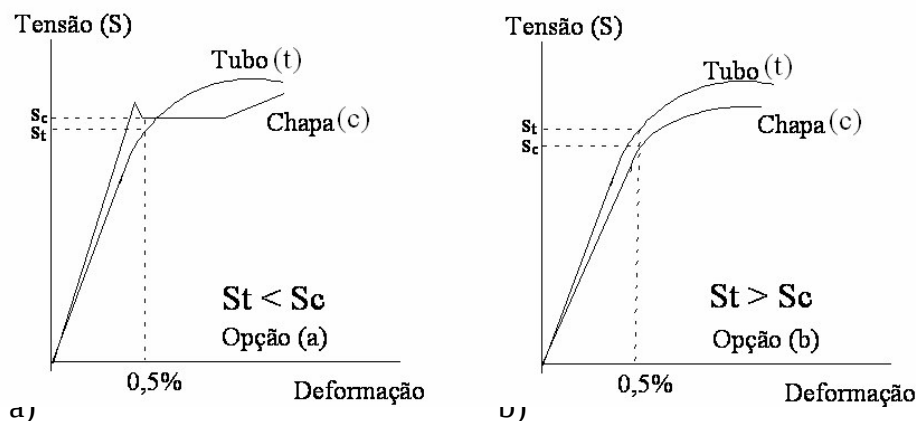


Figura 2 – Curvas de tração deformação: a) microestrutura ferrita + perlita; b) ferrita acicular / bainítica (RATNAPULI, 2006).

Os três tipos de microestrutura do aço API 5L são mostrados na figura 3.

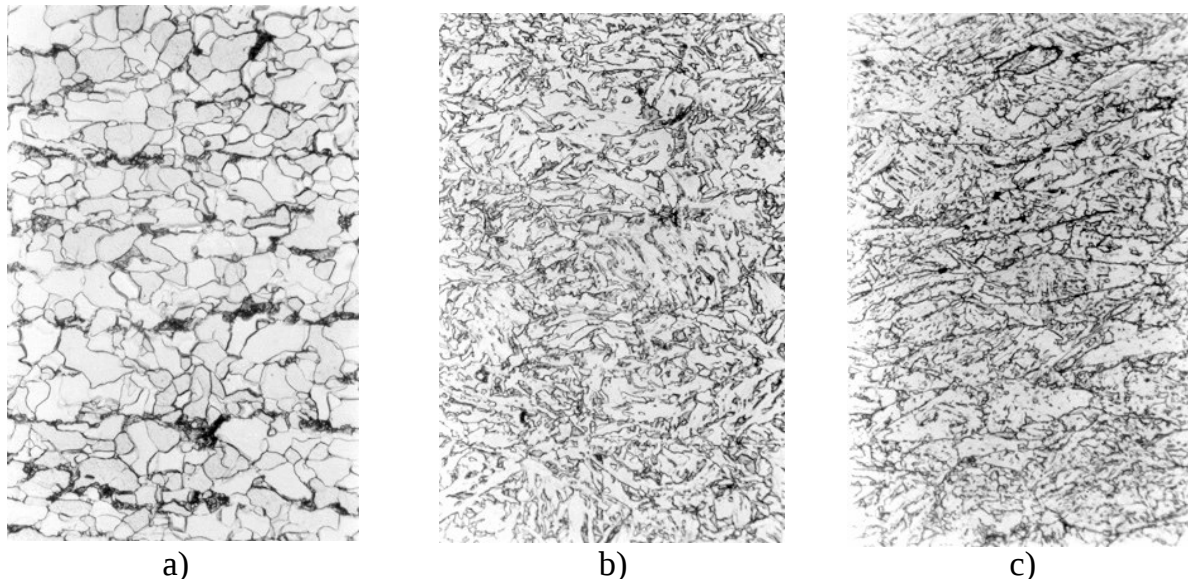


Figura 3 – Microestruturas típicas dos aços API – aumento 400 X: a) ferrita-perlita; b) ferrita acicular; c) bainita (RATNAPULI, 2006).

3.2 Influência da composição química nos aços API 5L

3.2.1 Carbono

A concentração de carbono é um fator muito importante a ser controlado durante o processo de fabricação. À medida que o teor de carbono aumenta, as propriedades de resistência mecânica e a temperabilidade do aço melhoram, no entanto, diminui a tenacidade e soldabilidade; o teor de carbono não tem nenhuma influência quanto à resistência à corrosão em água, ácidos e gases quentes.

O objetivo da diminuição do carbono é diminuir a temperabilidade (facilidade que um material tem para formar mantensita) do aço, uma vez que esta propriedade afeta diretamente a soldabilidade. Normalmente, quanto maior a temperabilidade pior será a soldabilidade. Como a martensita é uma fase extremamente resistente e frágil, isto aumenta muito a chance de um material apresentar fratura frágil próximo da região da solda (SILVA, 2009).

3.2.2 Manganês

O aumento do teor de manganês é também uma maneira segura de melhorar a resistência mecânica, atuando no aumento do limite de escoamento e a resistência à fadiga.

Este elemento atua como uma solução sólida endurecedora na qual também trabalha para abaixar a temperatura em que a austenita (γ), a fase presente durante a laminação, transforma-se para ferrita (α), a fase presente na temperatura ambiente. Abaixando a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, conduz ao refinamento do grão de ferrita o qual é o único mecanismo que aumenta simultaneamente a resistência e a tenacidade (CALDEIRA et al., 2005).

O manganês tem uma alta afinidade pelo enxofre formando sulfetos de manganês durante a etapa de laminação que são muito plásticos, produzindo inclusões alongadas no interior da matriz, direcionada pelo sentido da laminação da chapa. A ductilidade e a tenacidade do material diminuem com a presença deste tipo de inclusão, que representam pontos de tensões no material. Porém, hoje em dia, geralmente são tratados com cálcio, que é mais forte formador de sulfeto que o manganês, e que preferencialmente liga-se ao enxofre como um sulfeto refratário ou oxissulfeto, o qual não se deforma durante a laminação, tornando-se globular (GRAY, 2007).

3.2.3 Silício

De maneira similar ao manganês, cromo, níquel e molibdênio, o silício providencia um modesto aumento na resistência através do endurecimento da solução sólida. Porém o silício é um estabilizador da ferrita que tende a aumentar a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, que trabalha contra os efeitos benéficos dos outros elementos endurecedores de solução. Quando utilizado em combinação com alumínio, elimina o oxigênio introduzido no aço durante o processo de fabricação e refino, assim, prevenindo a formação de monóxido de carbono e porosidades durante a solidificação (GRAY, 2007).

3.2.4 Cálcio

Adições de cálcio são realizadas para modificar a forma das inclusões de sulfeto de manganês. O cálcio pode ser adicionado como pó de CaSi por um processo de injeção ou como arame. O cálcio é excessivamente insolúvel no aço líquido onde forma sulfetos, óxidos, oxi-sulfeto e aluminato de cálcio. Tempo de permanência adequada e práticas de lançamento de argônio são requeridos para que estas inclusões flutuem à superfície do aço e comece a ser dissolvido nas escórias (GRAY, 2007).

O nível ideal de cálcio depende do conteúdo de enxofre, mas isto é por volta de 0,0010% a 0,0025%. Somatórias maiores tornam o aço menos puro, a qual promove redução dos valores de impacto de Charpy e quando o cálcio excede 35-40 ppm (0,0035% a 0,0040%) a resistência ao HIC diminui extremamente. Baseada na correlação apresentada na Figura 4 é uma prática comum especificar a relação $\text{Ca:S} > 2:1$ (GRAY, 2007).

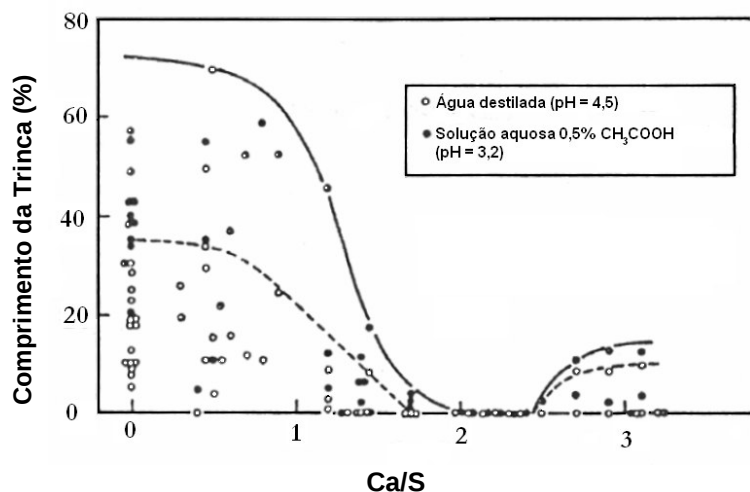


Figura 4 – Efeito da relação Ca/S na taxa do comprimento da trinca (GRAY, 2007).

3.2.5 Nióbio

É um elemento interessante, quando se deseja elevada resistência mecânica e boa soldabilidade; teores baixíssimos deste elemento permitem aumentar o limite de escoamento e resistência.

Este elemento aumenta a resistência e endurece os aços quando as condições metalúrgicas são corretas. O aumento da resistência pelo nióbio é realizado promovendo a austenita e assim o refinamento do grão ferrítico e pelos precipitados após laminação como carbeto de nióbio (NbC). Há interações múltiplas entre nióbio, carbono, nitrogênio e o comportamento de recristalização durante a laminação a quente (GRAY, 2007).

3.2.6 Vanádio

Este elemento aumenta a resistência pela formação de carbeto e nitreto de vanádio na qual a força de dispersão se dá de maneira similar ao carbonitretos de nióbio e vanádio. Porém, o vanádio tem um potencial muito pequeno de precipitação durante a laminação e não retarda efetivamente a recuperação e a recristalização a qual reduz extremamente a sua eficácia como um refinador de grãos durante a laminação controlada. Assim o vanádio é geralmente combinado com 0,02% a 0,03% de nióbio quando uma alta tenacidade é requerida. A eficiência do vanádio é reduzida a baixos níveis de carbono e quando o titânio está presente devido à tendência de redução para formar carbeto de vanádio e nitreto de vanádio, respectivamente (GRAY, 2007).

3.2.7 Titânio

O titânio é um formador de nitreto muito forte e pode precipitar-se como nitreto de titânio (TiN) no aço fundido quando o produto de solubilidade é excedido. Experiências têm mostrado que o conteúdo ideal de titânio está entre 0,008 – 0,015% nos aços contendo 0,004 – 0,008% de nitrogênio. Nesta faixa a tenacidade na zona termicamente afetada (ZTA) é melhorada drasticamente e trincas transversais durante o lingotamento contínuo são virtualmente eliminadas. Quantidades maiores de titânio levam primeiro à formação de TiN cubóide, o qual é visível através de metalografia óptica e muito danosa à tenacidade na ZTA (HILLENBRAND, 2001).

3.2.8. Enxofre

O enxofre combina-se com manganês produzindo uma microestrutura em linha de sulfeto de manganês (MnS) que reduz a energia absorvida no ensaio de impacto transversal Charpy. Quando altos valores de energia de Charpy são requeridos, procura-se reduzir os teores de enxofre abaixo de 0,010% para prevenção de propagação de fratura frágil. Também é habitual tratar os aços para estas aplicações com cálcio (0,0010% a 0,0050%), o qual combina-se preferencialmente com o enxofre para produzir inclusões duras de oxi-sulfeto de cálcio o qual não se alonga durante o processo de laminação (GRAY, 2007).

Para os aços de alta resistência ou para uso em serviço em meios ácidos, são necessários ambos o tratamento com cálcio e principalmente a redução do teor de enxofre para abaixo de 0,003% ou 0,0015% dependendo da solução de teste a ser utilizado, para atender a norma TM0284 (2003).

3.2.9 Fósforo

Este elemento é uma impureza altamente danosa, devido o seu alto grau de segregação durante a solidificação. Como consequência no lingotamento contínuo, a concentração do fósforo na linha central pode ser de 10 a 20 vezes a média do teor de fósforo (HILLENBRAND, 2001).

O fósforo conduz às estruturas bandeadas ferrita-perlita e os componentes martensita/austenita muito duros para a ZTA após a soldagem. Ambos os efeitos tornam-se difíceis, ou impossíveis, para se alcançar boa resistência à corrosão em meios ácidos (H_2S mais CO_2). O conteúdo de fósforo deve ser limitado a 0,020% para aplicações em ambientes não agressivos e 0,015% ou 0,010% quando resistência ao HIC é requerida (GRAY, 2007).

3.3 Processo de fabricação

3.3.1 Laminação controlada

Chapas grossas destinadas à fabricação de tubos API são produzidas pelo processo de laminação controlada (processo termomecânico), com recristalização estática entre passes. A recristalização dinâmica ocorre instantaneamente durante a redução da chapa pelos cilindros de laminação, sendo difícil a sua ocorrência no processo de laminação controlada (RATNAPULI, 2006).

O objetivo da prática deste processo é o refino dos grãos austeníticos e, conseqüentemente, dos grãos ferríticos após transformação e a obtenção de microestruturas que conferem aumento de resistência mecânica e da tenacidade dos aços. Com a utilização da laminação controlada tornou-se possível reduzir o carbono equivalente de chapas grossas e ainda uma considerável redução no percentual dos elementos de liga.

O tamanho de grão ferrítico é o único parâmetro metalúrgico que influencia as propriedades de tração e a tenacidade, simultaneamente. Quanto menor o tamanho de grão ferrítico melhores serão estas propriedades (RATNAPULI, 2006). Normalmente para se obter um menor tamanho de grão de ferrita utiliza-se laminar a austenita em temperaturas onde a recristalização não ocorra. Nesta região proporciona-se a maior redução possível em intervalos de temperatura (antes do início da transformação da ferrita) para que a austenita deforme sem recristalizar.

Verifica-se na Figura 5 que a faixa de temperatura onde a recristalização não ocorre é representada pela faixa III e, relacionando com a Figura 6, esta faixa de temperatura varia de 950°C até a temperatura de início de transformação de austenita para ferrita, A_{r3} (abaixo desta haverá formação de ferrita). Como o tempo para recristalização entre passes é insuficiente, podem-se obter grãos de ferrita no resfriamento posterior da ordem de 3 a 6 μm .

No entanto a laminação controlada convencional (Figura 6) é conduzida entre as faixas de temperaturas I e II (Figura 5), onde há recrystalização, e consequentemente, os grãos de austenita são formados de maneira que exista um grande número de locais de nucleação de novos grãos, ou seja, nos contornos de grãos da austenita deformada ou nas bandas de formação. Estes locais permitem a nucleação de um grão de ferrita na ordem de 5 μm a 10 μm - tamanho de grão ASTM entre 10 e 12 (SILVA, 2004).

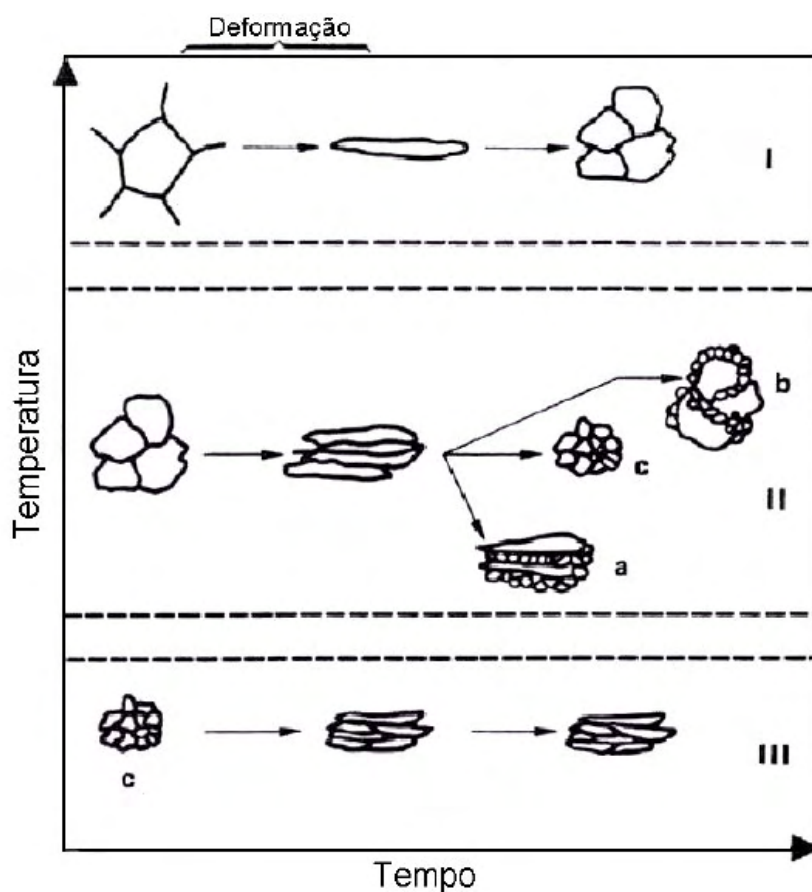


Figura 5 – Mudanças na austenita durante a laminação controlada (SILVA, 2004).

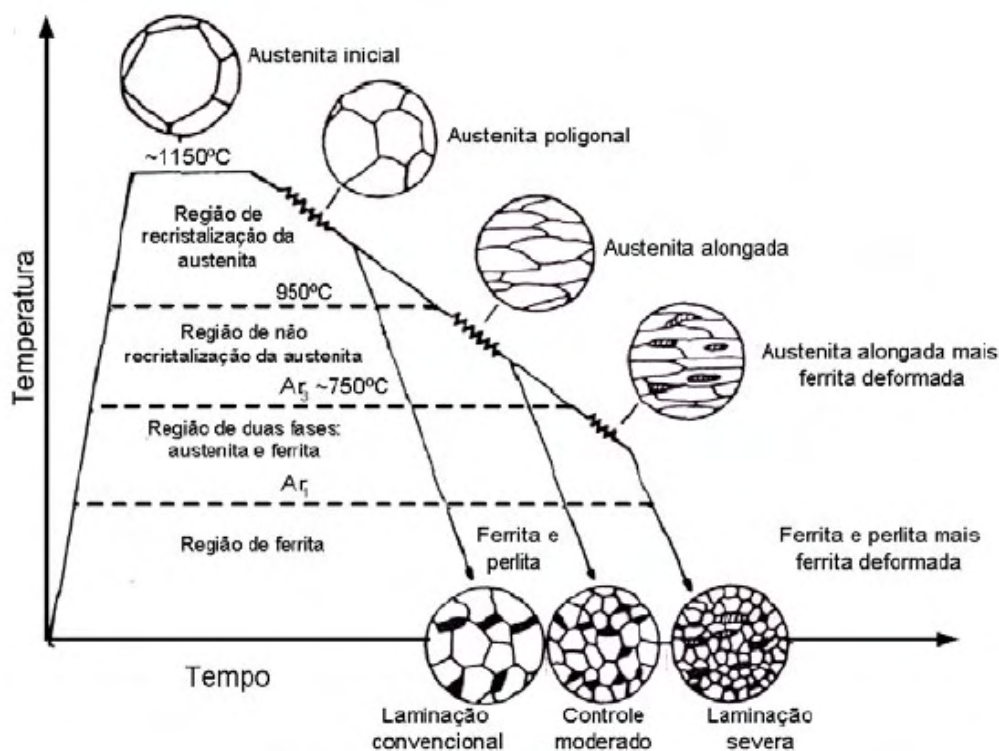


Figura 6 – Representação esquemática do processo de laminação controlada em função da microestrutura obtida (SILVA, 2004).

3.3.2 Laminação controlada com resfriamento acelerado

A contínua busca por aços com alta resistência mecânica, mas com níveis ainda menores de carbono equivalente, levou à instalação de mesas para resfriamento acelerado através da aplicação de água nos laminadores de chapas grossas, as quais refinam ainda mais o tamanho de grão ferrítico formado após a laminação controlada, compensando o empobrecimento da composição química. Este processo permite obter microestrutura ainda mais homogênea e refinada e, conseqüentemente, melhor resistência mecânica e aumento da tenacidade quando comparado aos aços produzidos pela laminação controlada convencional.

O processo de resfriamento acelerado conduz a uma microestrutura mais homogênea resultando em aumento da resistência a trincas induzidas por hidrogênio. A microestrutura bandada ferrítica-perlítica é então substituída por uma estrutura ferrítica-bainítica (Hillenbrand, 2001).

As diversas variantes do processo de resfriamento acelerado podem ser vistas na Figura 7 (GORNÍ, 2006):

- Resfriamento acelerado interrompido: inicia-se logo após o término da laminação e termina numa temperatura intermediária, seguindo-se de resfriamento ao ar. É o caso mais comum, sendo geralmente aplicado entre 800 °C e 500 °C;
- Têmpera direta: neste caso o resfriamento ocorre de forma mais intensa, terminando sob temperaturas relativamente baixas, geralmente de forma a viabilizar a obtenção de uma microestrutura martensítica. Esta variante é geralmente aplicada entre 900 °C e 200 °C.
- Têmpera direta mais auto-revenido: esta abordagem aproveita a recalescência da chapa promovida pelo seu núcleo ainda aquecido para proporcionar um tratamento de revenido direto ao produto.

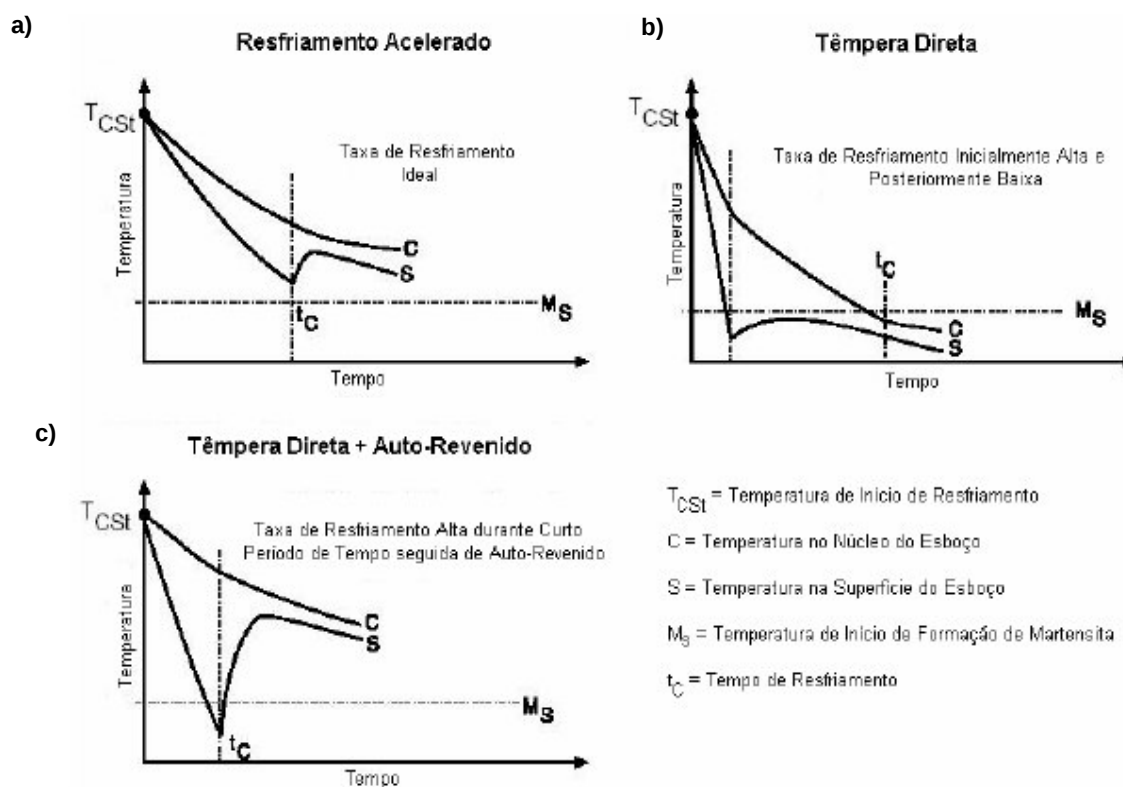


Figura 7 – Variantes do processo de resfriamento acelerado: a) resfriamento acelerado interrompido; b) têmpera direta; c) têmpera direta mais auto-revenido (GORNÍ, 2006).

A Figura 8 mostra o efeito dessas variantes de processo sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de um aço ao NbV. A substituição da normalização pelo resfriamento acelerado interrompido reduziu o tamanho de grão da microestrutura de 8/9 para 10/11 Unidades ASTM, com a microestrutura passando de ferrita e perlita para ferrita, perlita e bainita. O uso de têmpera direta reduziu ainda mais o tamanho de grão, para 11/12 Unidades ASTM, com a microestrutura passando a ser constituída de bainita, martensita e ferrita (GORNI, 2006).

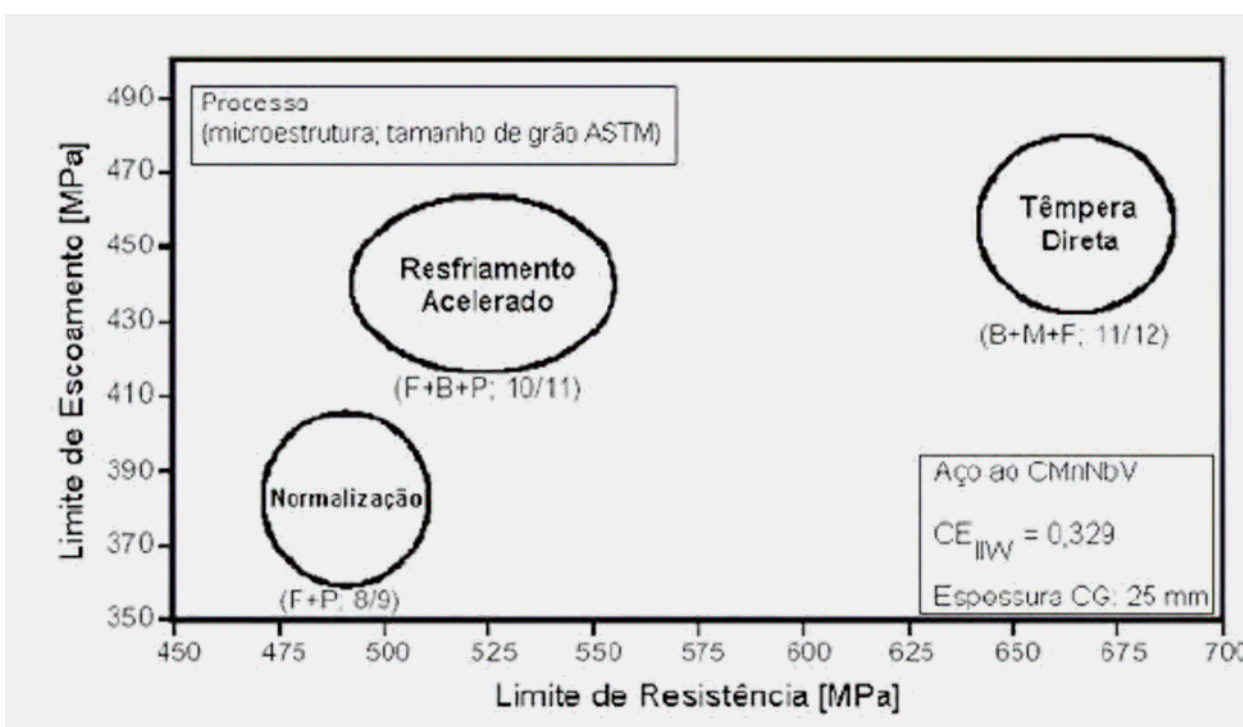


Figura 8 – Efeito da rota de fabricação sobre os limites de escoamento e resistência de uma chapa de aço microaligado ao NbV com 25 mm de espessura (GORNI, 2006).

Os processos metalúrgicos que ocorrem durante a laminação controlada conjuntamente com o resfriamento acelerado podem ser compreendidos no diagrama esquemático apresentado em Figura 9, na qual as mais importantes etapas e parâmetros da laminação a serem controlados são mostrados. O sistema de resfriamento aqui usado pode ser colocado em operação duas vezes durante a laminação. A operação de resfriamento 1 realça o refinamento do grão da ferrita,

enquanto que a operação de resfriamento 2 impede a formação de perlita durante o resfriamento, melhorando desse modo a homogeneidade final da microestrutura (HILLENBRAND, 2001).

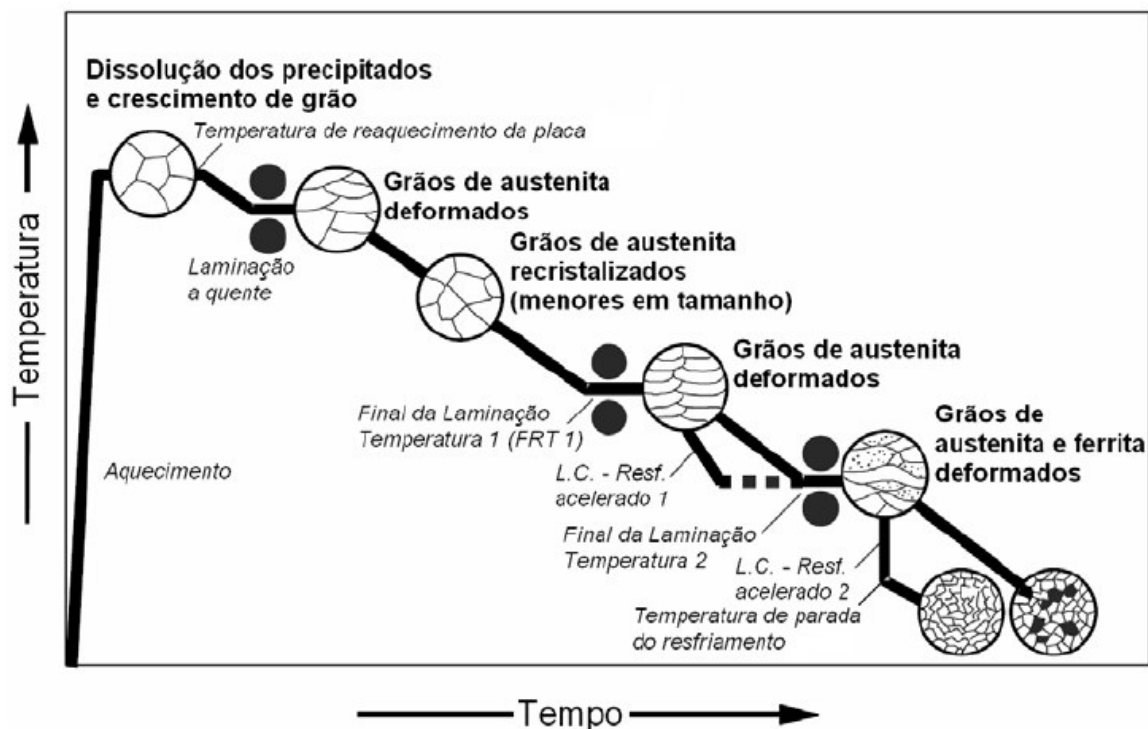


Figura 9 - Ilustração esquemática laminação termomecânica com e sem o resfriamento acelerado (HILLENBRAND, 2001).

A Figura 10 mostra o efeito do resfriamento acelerado que segue a primeira e segunda operação de laminação sobre a microestrutura. Algumas ilhas de perlita estão presentes na região da meia-parede da placa laminada. Em consequência do resfriamento em dois estágios, não somente o tamanho de grão da ferrita é mais refinado, mas também a perlita é substituída pela bainita. A microestrutura do material resfriado dá a impressão de homogeneidade. A homogeneidade desta microestrutura tem também expressão nas propriedades da resistência e da tenacidade do material resfriado.

0.04C – 1.3Mn – 0.04Nb



Laminação Controlada



**Laminação Controlada +
Resfriamento Acelerado 1 e 2**

50µm

Figura 10 – Efeito do resfriamento acelerado na microestrutura de aços submetidos à laminação controlada (HILLENBRAND, 2001).

3.3.3 Fabricação de tubos – processo “UOE – SAWL”

Os tubos são manufaturados através do processo de conformação mecânica a frio a partir de uma chapa plana, conhecido como processo UOE. A conformação inicia-se através da prensagem das bordas laterais da chapa em formato de arco circular usando ferramental côncavo e convexo. A chapa segue para uma segunda prensa para ser conformada para o formato “U”. A terceira prensa dá continuidade ao processo conformando no formato circular, ou formação “O”. As etapas posteriores são o selamento e a costura longitudinal, primeiro através de soldagem automática interna seguida pela soldagem automática externa, ambas pelo processo de arco submerso (SAWL).

Na última etapa de conformação é realizada a expansão mecânica a frio “E” no tubo soldado, com objetivo de ajuste dimensional, esta expansão pode variar entre 0,3% e 1,5%.

Durante a etapa de fabricação dos tubos, são realizados diversos ensaios dimensionais e não destrutivos como inspeção visual, ensaios de fluoroscopia, ensaio por ultra-som automático e manual em toda a extensão da solda, ensaio de raios-X nas extremidades da solda, ensaio hidrostático e quando especificado ensaio de partículas magnéticas na solda ou nas extremidades e ultra-som circunferencial nas extremidades dos tubos.

São retiradas também as amostras dos materiais dos tubos para serem realizados ensaios mecânicos de tração, de dobramento guiado, de impacto Charpy e análise química. Outros ensaios podem ser realizados de acordo com a aplicação dos tubos ou da norma aplicada ao projeto.

As frequências de inspeção e critérios de aceitação das inspeções e ensaios realizados durante a fabricação são normalizadas.

A Figura 11 mostra um fluxograma mais detalhado das etapas seguidas na fabricação dos tubos descrita neste item.

A partir de chapas de aço, este processo inclui:

- Prensa "U" e "O"
- Soldagem automática interna e externa
- Expansão a frio
- Testes hidrostáticos
- Ensaios não-destrutivos
- Ensaios dimensionais
- Ensaios de laboratório

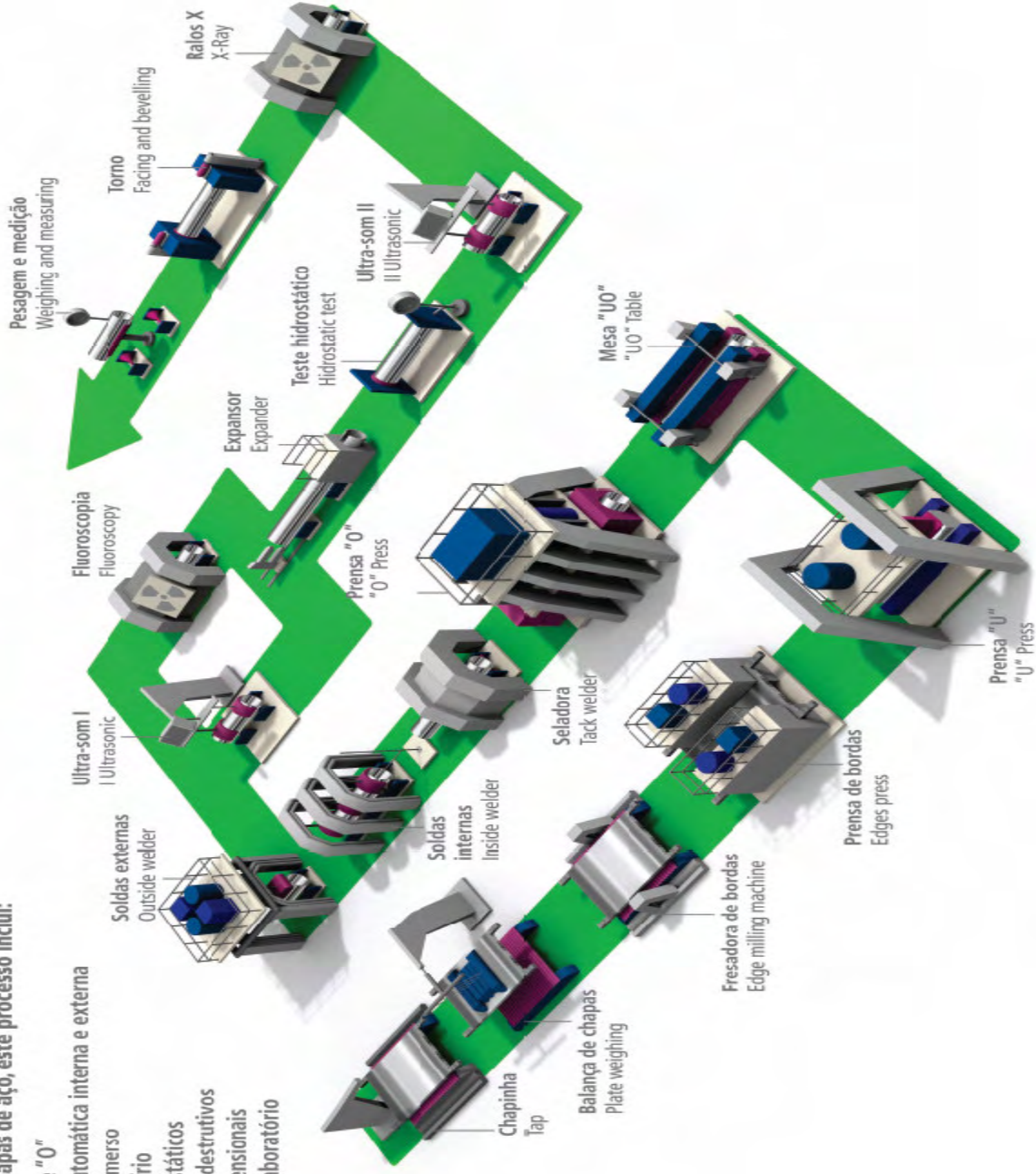


Figura 11 – Representação esquemática do processo de fabricação de tubos formados por prensagem e soldado por arco submerso (TENARISCONFAB, 2009).

3.4 Aço API 5L grau X65MS nível PSL2

A API é uma associação voltada para a indústria de óleo e gás natural com mais de 400 representantes industriais ligados à exploração, refino, distribuição entre outros. Tem como objetivo representar estas companhias em termos legais, pesquisas assim como a padronização e a certificação.

API 5L (2007) é uma norma para padronização de fabricação de tubos para o transporte de óleo e gás. Estes aços são classificados em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica.

Por exemplo, para o aço API 5L X65MS PSL2, os dois dígitos numéricos após a letra X especifica o limite de escoamento mínimo especificado do material, neste caso, 65 300 psi (450 MPa), o sufixo M significa a condição de entrega do produto (neste caso aço termomecanicamente formado), o sufixo S significa que é um produto específico para serviços em meio ácido e o PSL2 significa nível de especificação do produto, que pode ser 1 ou 2 (sendo o nível 2, um nível que apresenta critérios mais restritivos).

A seleção da composição química dos aços API é baseada nas seguintes considerações: qualidade metalúrgica do produto (defeitos, segregação, etc.), propriedades mecânicas desejadas, conformabilidade a frio, soldabilidade, aplicação e custo.

As especificações de composição química e propriedades do aço API 5L X65MS PSL2 podem ser vistas na Tabela 1. Há diversas combinações para fabricação deste material, pois esta norma especifica os teores máximos permitidos para os elementos químicos do aço, porém dentro destes limites há a possibilidade de ajustar a composição química em conjunto com os processos de fabricação do aço para atender as especificações aplicáveis a cada projeto.

Nas Tabelas 1 a 5, são apresentados os requisitos de norma para as propriedades do material em estudo (API 5L, 2007):

- Tabela 1: Especificação para composição química.
- Tabela 2: Especificação para ensaio de tração.
- Tabela 3: Especificação para ensaio de impacto Charpy chanfro-V.
- Tabela 4: Especificação para ensaio de HIC.
- Tabela 5: Especificação para ensaio de dureza.

Tabela 2 – Especificação para ensaio de tração

σ_{LE}		σ_{LR}		σ_{LE}/σ_{LR}	ε
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Máximo	Mínimo
65 300 psi (450 MPa)	87 000 psi (600 MPa)	77 600 psi (535 MPa)	110 200 psi (760 MPa)	0,93	26 %

Tabela 3 – Especificação para ensaio de impacto Charpy Chanfro-V

Energia Absorvida		Temperatura de Teste
Média Mínima	Mínima Individual	
27 J (20 ft*lb)	20 J (14 ft*lb)	0 °C (32° F) ou menor

Tabela 4 – Especificação para ensaio de HIC

Taxas	% Máxima
CSR (taxa de sensibilidade a trincas)	2
CLR (taxa de comprimento da trincas)	15
CTR (taxa da espessura da trincas)	5

Tabela 5 – Especificação para ensaio de dureza

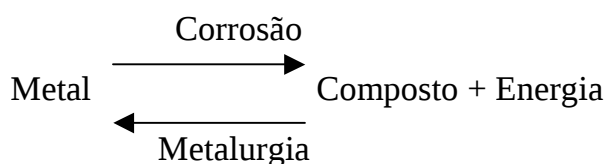
Dureza Máxima	250 HV10
---------------	----------

3.5 Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente podemos definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2003).

Através do processo corrosivo, o material metálico passa da forma metálica, energeticamente metaestável, à forma combinada (forma iônica), energeticamente mais estável, resultando em desgaste, perda de propriedades, alterações estruturais, etc.

A corrosão é um processo que corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos de obtenção do metal e pode ser assim esquematizada.



De uma forma geral, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo quase todos os casos de deteriorização por corrosão existente na natureza, que podem ser denominados como:

- Corrosão eletroquímica.
- Corrosão química.

Corrosão eletroquímica: Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidas em outra, aparecendo uma pilha de corrosão. Os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por (NUNES; LOBO, 2007):

- realizarem-se necessariamente na presença de água líquida;
- realizarem-se em temperaturas abaixo do ponto de orvalho, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
- realizarem-se devido à formação de pilhas de corrosão.

Em face da necessidade de água líquida, na maioria dos casos, para formação de eletrólito, a corrosão eletroquímica é também denominada corrosão em meio aquoso.

Como consequência do funcionamento das pilhas tem-se a reação de oxidação em um local e a reação de redução em outro, havendo um deslocamento de elétrons envolvidos entre os dois locais.

Corrosão química: Os processos de corrosão química são por vezes denominados corrosão ou oxidação em altas temperaturas. Estes processos são menos frequentes na natureza e surgiram basicamente com a industrialização, envolvendo operações em temperaturas elevadas.

Tais processos corrosivos se caracterizam basicamente por (NUNES; LOBO, 2007):

- realizarem-se necessariamente na ausência de água líquida;
- realizarem-se em geral, em temperaturas elevadas, sempre acima do ponto de orvalho;
- realizarem-se devido a interação direta entre o metal e o meio corrosivo, não havendo deslocamento de elétrons, como no caso das pilhas de corrosão eletroquímica.

Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela é denominada corrosão em meio não-aquoso ou corrosão seca.

Alguns autores atribuem aos processos de corrosão química (oxidação em altas temperaturas) também um caráter eletroquímico. Tais autores sugerem que não há a interação direta e sim um mecanismo eletroquímico responsável pelas reações de corrosão em temperaturas elevadas (NUNES; LOBO, 2007).

3.5.1 Fragilização pelo hidrogênio

A interação dos materiais utilizados na construção de equipamentos com os ambientes a que estão expostos em serviço provoca, com frequência, sua degradação. Muitas das jazidas de petróleo exploradas atualmente apresentam altos teores de gás sulfídrico, trazendo os inconvenientes do aumento nas taxas de corrosão, onde este gás forma uma solução aquosa com o CO_2 , que é altamente corrosivo causando modificações em suas propriedades mecânicas.

A fragilização por hidrogênio pode ocorrer nos estágios iniciais da fabricação do aço ou em algum estágio posterior, como durante o processo de soldagem, tratamento térmico, galvanização, reação catódica durante a corrosão,

etc. (MARCELO, 2009). Muitos metais podem falhar durante serviço, o qual pode ser causado por um processo de fragilização, principalmente causados pelo hidrogênio (MODIANO, 2005).

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas, e sua presença em estruturas metálicas, mesmo em pequenas proporções, pode provocar degradação de suas propriedades mecânicas que levam às fraturas frágeis e altamente danosas, podendo ser classificada como uma das mais perigosas, pois o comprometimento da integridade estrutural pode se dar de forma repentina e de difícil percepção.

De modo geral, o hidrogênio adsorvido na superfície do metal provém de reações químicas ou eletroquímicas. Entre elas destacam-se os tratamentos químicos ou eletroquímicos de superfície (decapagem, fosfatização etc.), eletrodeposição de metais e reações de corrosão em meios ácidos (GEMELLI, 2001). O hidrogênio atômico, devido o seu pequeno volume, penetra nos metais, sendo capaz de difundir-se rapidamente na malha cristalina, mesmo em temperaturas relativamente baixas (GENTIL, 2003).

Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se ou difunde-se em materiais metálicos sólidos à temperatura ambiente: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, imperfeições/discordâncias, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura.

O acúmulo do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados (fragilização pelo hidrogênio).

A fragilização pelo hidrogênio é caracterizada pelos fatos (OLIVEIRA; MIRANDA, 2006):

- degradação das propriedades mecânicas dos aços;

- diminuição da ductilidade em tração, que é diretamente proporcional ao teor de hidrogênio contido no metal;
- tendência a mudar a morfologia da fratura de dúctil para frágil;
- redução da tenacidade à fratura;
- torna-se mais crítica em situações de baixa taxa de deformação;
- ocorre entre 173K e 373K, sendo maior em temperaturas próximas à ambiente;
- aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis ao fenômeno.

A fragilização pelo hidrogênio também está ligada à existência de um ambiente rico em hidrogênio e ao aparecimento de um potencial eletroquímico na superfície do metal adequado à reação de geração do hidrogênio. Também influenciam a facilidade do hidrogênio de se acumular em sítios defeituosos da rede cristalina, núcleos das discordâncias, vazios, lacunas e interfaces (OLIVEIRA; MIRANDA, 2006).

3.5.2 Trincas induzidas por hidrogênio (HIC)

As trincas induzidas por hidrogênio podem ocorrer nas tubulações de condução de petróleo, óleo, gás e vasos de pressão em contato com ambientes úmidos que contêm o sulfeto de hidrogênio, como encontrado frequentemente no petróleo bruto e no transporte de óleo e gás natural.

Estas trincas podem se manifestar mesmo na ausência de tensões aplicadas sob a forma de trincas em degraus (Figura 12), além do que o hidrogênio absorvido no aço difunde-se e pode ficar retido nos defeitos dos materiais. Em tais descontinuidades, os átomos de hidrogênio combinam-se para dar forma ao gás de hidrogênio molecular. Altas pressões podem ser desenvolvidas e as trincas podem nuclear e propagar-se (PEREZ, 2008).

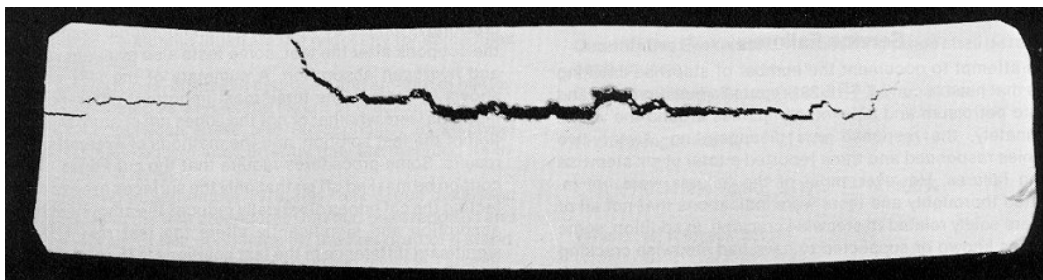


Figura 12 – Trinca em degraus em tubo de diâmetro 18” x 0,375” de espessura API 5L X42 em serviço de gás ácido – aumento 3,75 X (PEREZ, 2008).

As Figuras 13 e 14 mostram, respectivamente, uma representação esquemática do ataque do ácido sulfídrico e dos estágios do avanço de trincas. O ataque do ácido sulfídrico na superfície do tubo gera hidrogênio atômico, o qual é adsorvido pelo aço e se difunde até atingir pontos específicos da microestrutura, geralmente pontas de inclusões alongadas, tais como sulfetos. Nesses pontos os átomos de hidrogênio se recombinaem, formando hidrogênio molecular, o qual não mais se difunde pelo aço. Dessa forma ocorre acúmulo do gás nesses pontos; quando sua pressão supera o limite de resistência do aço ocorre à formação de trincas que podem enfraquecer a parede do tubo e provocar seu rompimento (GORNI; SILVEIRA; REIS, 2006; PEREZ, 2008).

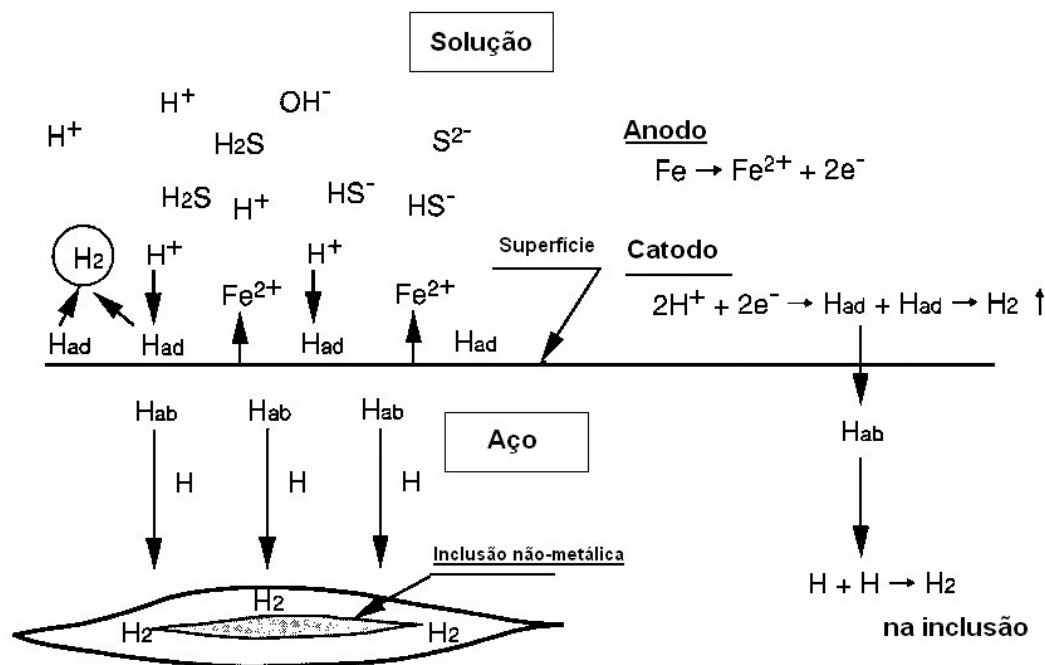


Figura 13 – Representação esquemática da formação de trincas induzidas pela presença de hidrogênio (PEREZ, 2008).

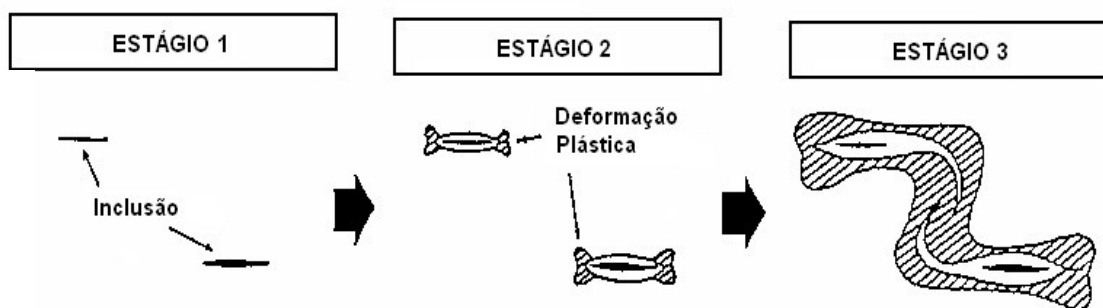


Figura 14 – Representação esquemática dos estágios do aparecimento de trincas (PEREZ, 2008).

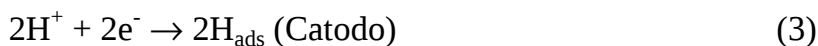
3.5.3 Mecanismo de fragilização pelo hidrogênio

Não existe apenas um mecanismo que explica o fenômeno de degradação. O processo de degradação ou fragilização por hidrogênio pode ocorrer de diferentes formas. Dentre elas o hidrogênio pode ficar preso em alguma descontinuidade, formação de moléculas de hidrogênio ou compostos de hidrogênio (SILVA, 2007).

A corrosão do aço se dá em ambientes contendo H_2S de acordo com as seguintes equações (AL-MANSOUR, 2009):



As reações anódicas e catódicas são conforme seguem:



Os átomos de hidrogênio produzido pela reação catódica são adsorvidos na superfície do aço. Eles podem combinar na forma de gás molecular, H_2 , o qual se difunde para o interior do aço. Alternativamente, eles podem ser absorvidos para o interior do aço.

Formação do gás H_2 (desprendido da superfície do aço)



Absorção do átomo de H (para dentro do aço)



O hidrogênio atômico pode encontrar uma descontinuidade no filme protetor e se difundir através dos contornos de grão causando corrosão intergranular, Figura 15 a, até que o mesmo encontre um espaço vazio ou uma descontinuidade na qual se combina com outro hidrogênio atômico, formando hidrogênio gasoso ou molecular (H_2), o qual devido ao maior raio atômico não se difunde através do metal ficando retido neste vazio, causando, assim, aumento de sua concentração criando uma pressão interna podendo causar a propagação de trincas, Figura 15 b. Outra teoria supõe que a degradação pode ocorrer, em metais de transição, pela formação de hidretos na ponta de uma trinca, o qual devido a deformações pode trincar e esta trinca se propaga até o metal da matriz, esse processo vai se repetindo até a ruptura total da peça, Figura 15 c.

A teoria da decoesão considera aspectos microscópicos de interação entre o hidrogênio e a rede cristalina. O hidrogênio atômico absorvido pelo material pode causar a diminuição da força de coesão entre os átomos da rede cristalina,

pois o mesmo se difunde no metal em direção às regiões sujeitas à esforços de triaxilidade máxima, até que a concentração crítica seja atingida, acima da qual a separação dos planos cristalinos ocorre com esforços menores que os usuais, Figura 15 d (SILVA, 2007).

Outra teoria seria a da interação do hidrogênio com as discordâncias, na qual o hidrogênio se movimenta junto com as discordâncias, pois estas modificam os processos de deformação plástica através da estabilização de microtrincas, da alteração da taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida. Durante a deformação plástica, os sítios aprisionadores fracos atuam como fontes secundárias de hidrogênio para as discordâncias, enquanto os sítios aprisionadores (traps) fortes aprisionam o hidrogênio, adquirindo alta concentração de hidrogênio, solicitando mecanicamente a matriz a sua volta, provocando a geração de discordâncias e, eventualmente a nucleação de trincas.

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

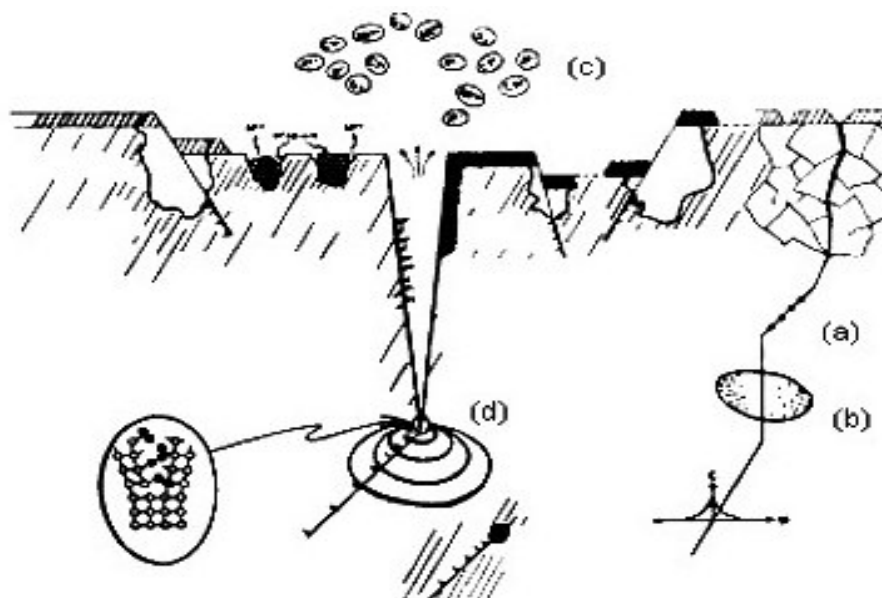


Figura 15 – Representação esquemática de alguns mecanismos de fragilização por hidrogênio: a) corrosão intergranular; b) teoria da pressão; c) reação catódica e d) teoria da decoesão (SILVA, 2007).

3.5.4 Fatores que promovem HIC

A suscetibilidade dos metais à permeação ao hidrogênio depende tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais, sendo que dentre os fatores metalúrgicos encontram-se a presença de elementos de liga, a microestrutura do material, segregações e inclusões não metálicas. Entre os fatores ambientais pode-se citar a presença de gás sulfídrico, o dióxido de carbono, a temperatura, pH do meio de trabalho e a presença de íons agressivos.

Inclusões não metálicas são os principais locais de iniciação de trincas. Com relação aos efeitos das inclusões, se elas apresentam-se de formas volumosas, alongadas e alinhadas tornam-se extremamente perigosas; estas formas de inclusões e os sulfetos de manganês (Figura 16) maiores, alongados e alinhados tem um forte efeito “gatilho” na nucleação de trincas. No caso de apresentarem formas pequenas, globulares e não orientadas, não se tornam tão perigosas (Figura 17).

As zonas segregadas no meio da espessura do tubo têm maior temperabilidade (quenchability) e bandas nas quais estruturas duras são produzidas - bainitas ou martensitas (PEREZ, 2008).

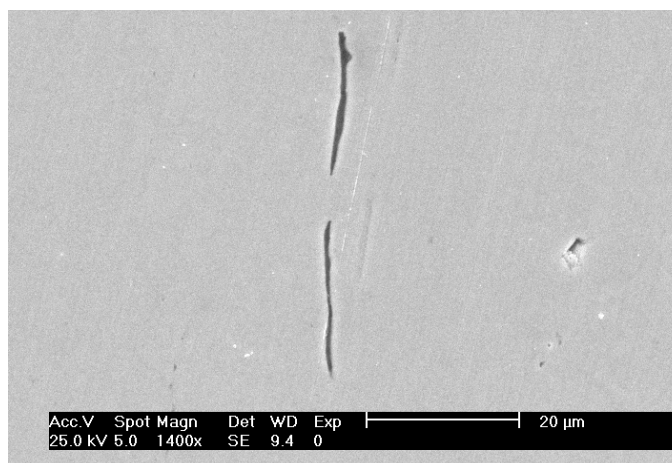


Figura 16 – Sulfeto de manganês (PEREZ, 2008).

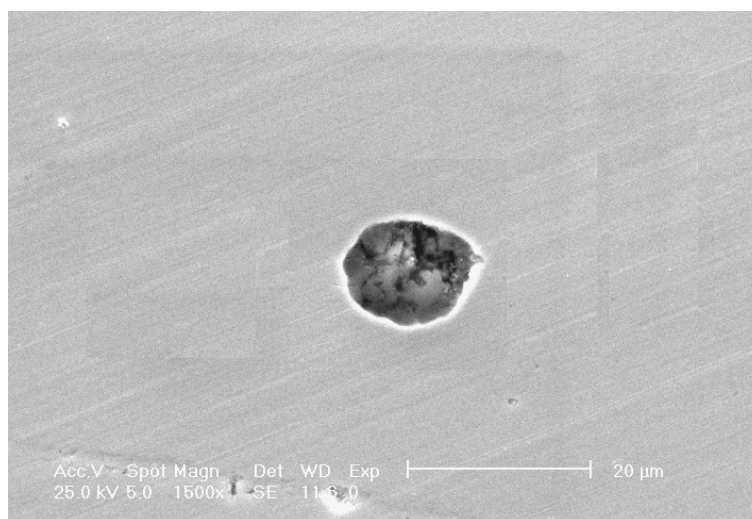


Figura 17 – Aluminato globular de Ca (PEREZ, 2008).

3.5.5 Mecanismos para prevenção da corrosão

Os métodos de proteção contra a corrosão baseiam-se em impedir ou controlar o funcionamento das pilhas ou células de corrosão. Com esse objetivo pode-se agir no metal, no meio corrosivo, no contato metal eletrólito etc.

A maneira de se evitar o aparecimento de inclusões de sulfetos de manganês é o desenvolvimento de aços com níveis extremamente baixos de enxofre; pode-se modificar as inclusões através de tratamento com cálcio; a relação Ca/S muito baixa resulta na formação de inclusões alongadas de sulfeto de manganês, ao contrário, a razão muito alta resulta na formação de grupos de CaS e CaO. Ambas causam perdas para resistência ao HIC, devido à presença de sítios preferenciais para nucleação de trincas.

Abaixo são descritas de forma sucinta as ações que devem ser tomadas para obter a redução da segregação e de bandas duras (PEREZ, 2008):

- Necessidade de desenvolvimento de aços com baixos teores de carbono (0,05%), manganês (0,8% a 1,3%), fósforo (<100 ppm) e elementos residuais, de maneira a reduzir a segregação central na placa laminada.

- É recomendada também a implantação de tecnologias para a redução da segregação central em placas laminadas como a aplicação do processo de “soft reduction”.

- Adição de elementos de microliga como nióbio ou vanádio (e, em alguns casos, titânio) de maneira a atingir os requisitos de propriedades mecânicas.

- Empregar processo de controle termomecânico e resfriamento acelerado, para se obter uma estrutura homogênea refinada.

Na Tabela 6 e Figura 18 são apresentadas respectivamente um sumário dos mecanismos para prevenção de trincas induzidas por hidrogênio e uma hierarquia de medições de mitigação para tubos de condução em meios ácidos.

Tabela 6 – Mecanismo para prevenção de trincas induzidas por hidrogênio (PEREZ, 2008).

PASSOS CONCEITUAIS	OBJETIVO
➤ $S \leq 0,002\%$ ➤ Tratamento com Ca ➤ Tratamento para purificação do aço ➤ $[O] \text{ total} \leq 0,002\%$	Evitar iniciação de trincas (sítios de nucleação).
➤ $C < 0,06\%$ ➤ Restringir níveis de Mn e P ➤ Processo de “Soft Reduction” ➤ TMCP ➤ Microligas (Nb, V, etc.)	Evitar propagação de trincas.

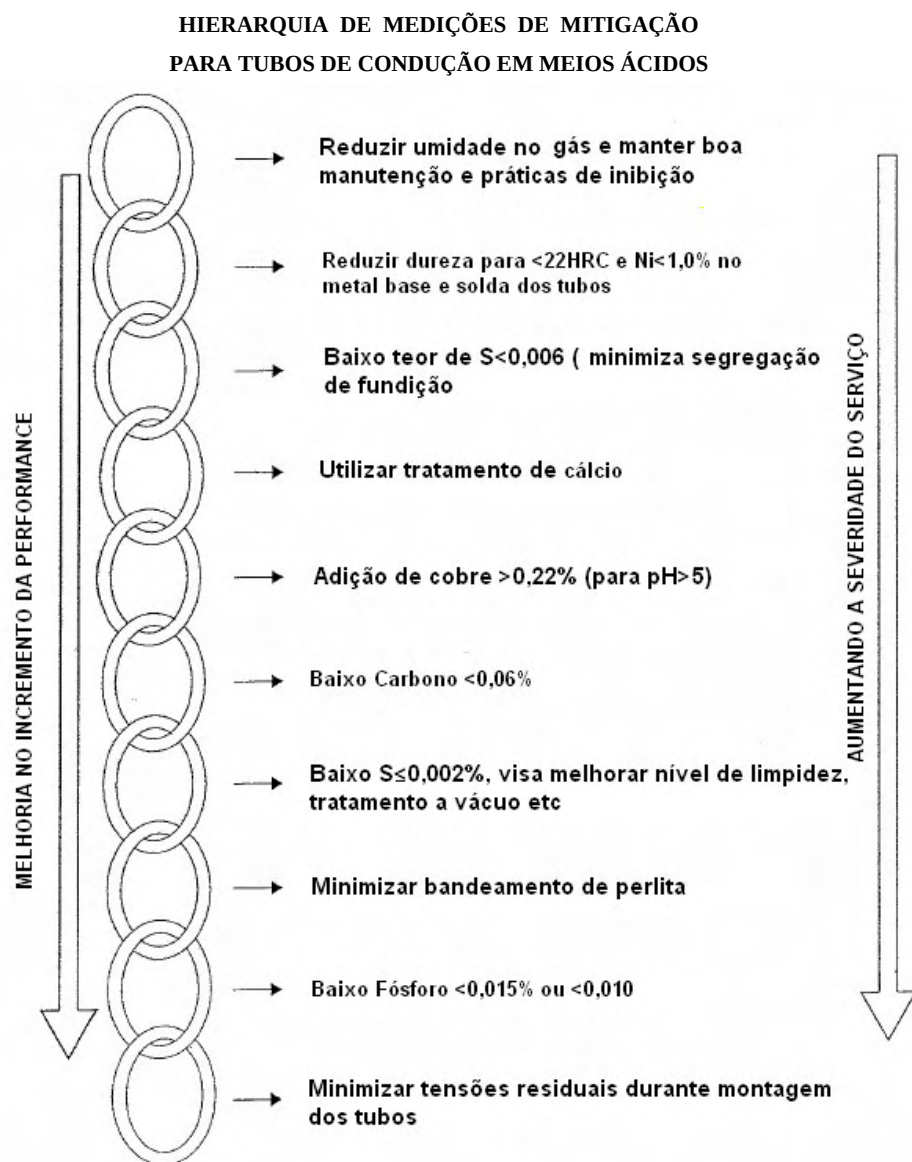


Figura 18 – Métodos para melhorar a resistência ao H_2S (PEREZ, 2008).

3.6 Técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo da corrosão

Sendo a corrosão de natureza eletroquímica, técnicas eletroquímicas são extensivamente usadas para seu estudo. O estudo do comportamento eletroquímico de um metal ou liga numa solução eletrolítica consiste geralmente em (QUELHAS, 2007):

- medir o potencial do material em circuito aberto como uma função do tempo.

- perturbar eletricamente (polarizar) o sistema (aplicando um potencial diferente do espontâneo, ou fazendo passar através da interface metal/solução uma densidade de corrente controlada), e medir a resposta correspondente (densidade de corrente ou potencial).

As técnicas eletroquímicas mais usadas em estudo de corrosão são:

- Medida do potencial em circuito aberto em função do tempo.
- Método potencioestático;
- Método potenciodinâmico;
- Método da resistência de polarização linear;
- Método de impedância eletroquímica.

A análise das respostas $E(t)$, $i(E)$ e $Z(\omega) = E(\omega) / i(\omega)$ dá informações sobre o comportamento do metal na solução, os mecanismos envolvidos e dados importantes como densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização ou capacitância de filmes superficiais.

Os dispositivos e equipamentos necessários para a utilização de tais técnicas são:

- Eletrodo de trabalho (material de estudo);
- Eletrodo de referência (os mais comuns em soluções aquosas são: $\text{Ag}/\text{AgCl(s)}$, KCl_{aq} e $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, KCl_{aq});
- Contra-eletrodo (geralmente platina);
- Célula eletroquímica;
- Potencióstato/galvanostato (para as técnicas DC);
- Analisador de resposta em frequência (para medidas de impedância, técnica AC).

A seguir é descrita de maneira sucinta a técnica de polarização potenciodinâmica e o método de análise das respostas.

O método potenciodinâmico para uma polarização anódica consiste geralmente em fazer uma varredura de potencial a partir do potencial de corrosão com baixa velocidade (geralmente em torno de 0,1 mV/s) e em medir simultaneamente o potencial e a densidade de corrente correspondente.

Os dados experimentais são apresentados geralmente sob forma de gráfico Potencial versus log (densidade de corrente).

Das curvas de polarização anódica, pode-se deduzir:

- O comportamento espontâneo do material (ativo ou passivo).
- No caso de ser espontaneamente ativo, se ocorre passivação (ou não) sob polarização anódica.
- No caso dele se passivar espontaneamente ou sob polarização: se o filme passivante sofre ruptura (ou não).
- Os valores de potencial e de densidade de corrente em pontos característicos das curvas refletem o comportamento do material no meio (densidade de corrente de corrosão, crítica e passiva).

3.6.1 Curvas de polarização

Os ensaios de polarização permitem avaliar o comportamento que um material assume quando em uma dada solução, sob uma determinada temperatura, é submetido a perturbações, aumento ou diminuição de potencial ou densidade de corrente, fornecendo respostas em corrente ou em potencial em função do tipo de perturbação empregada.

A representação dos dados obtidos num gráfico de potencial contra logaritmo da densidade de corrente fornece a curva de polarização. As curvas de polarização possuem muitas aplicações no estudo dos comportamentos dos materiais frente à corrosão.

Numa curva de polarização é possível observar os comportamentos que um material pode assumir durante polarizações anódicas ou catódicas, realizadas sob diferentes condições.

Os comportamentos mais comuns que um material pode apresentar na polarização anódica são: dissolução ativa, passivação e corrosão por pite.

As curvas de polarização anódicas podem possibilitar também a observação de parâmetros importantes como o potencial de corrosão de um

material, o potencial e a densidade de corrente de passivação e o potencial de pite. Quanto menor a densidade de corrente e o potencial de passivação mais facilmente o metal pode se passivar e quanto mais elevado o potencial de pite maior o domínio de passivação do metal (COELHO, 2005).

Os fenômenos de polarização assumem grande importância na cinética dos processos de corrosão eletroquímica e muito particularmente para a proteção catódica, a qual consiste essencialmente na polarização catódica da estrutura a proteger. É também muito importante para a técnica da proteção anódica porque, neste caso, o fundamento da técnica consiste em se aplicar um potencial anódico à estrutura, levando-a ao campo de passividade, onde a corrente de corrosão é muito mais baixa. Esta técnica não elimina, portanto a corrosão e só é possível de ser aplicada em materiais que apresentam a transição ativo/passivo (IOPE, 2009). As curvas de polarização são também denominadas diagramas E (potencial de eletrodo) / (corrente) ou diagrama de Evans e são apresentados de um modo geral sob a forma de retas, como o resultado da extrapolação dos ramos lineares das curvas de polarização (Figura 19).

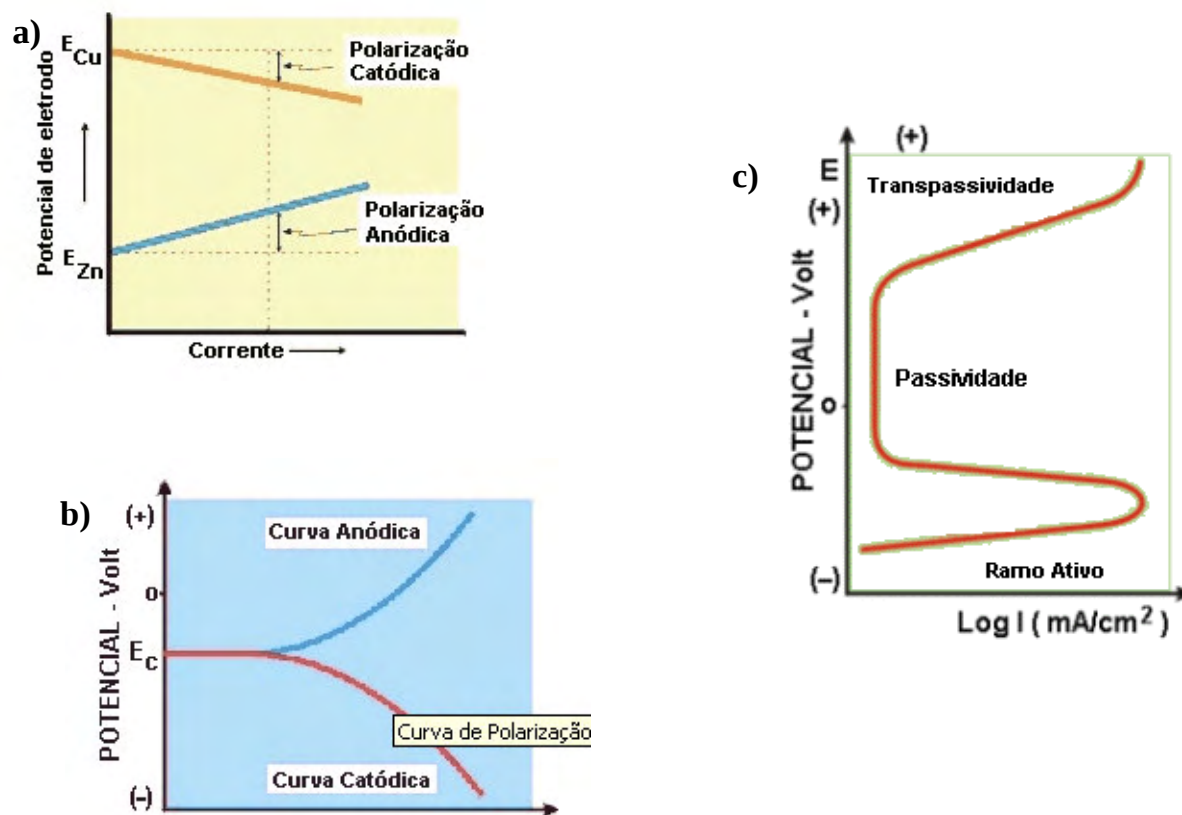


Figura 19 – a) Potencial anódico e catódico. b) Curva de polarização anódica e catódica. c) Curva de polarização anódica para metal que apresenta transição ativa/passiva (IOPE, 2009).

3.6.2 Voltametria cíclica

Existem diversos métodos disponíveis para estudar os processos de eletrodos, entretanto, os métodos de varredura de potencial são os mais utilizados. Estes métodos consistem na aplicação ao eletrodo de trabalho de um potencial que varia continuamente com o tempo. Isto conduz à ocorrência de reações de oxidação e de redução de espécies eletroativas na solução.

A técnica de voltametria cíclica origina os voltamogramas, curvas de corrente em função do potencial que varia a uma velocidade determinada. Esta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo variando continuamente com o tempo e em um potencial pré-determinado o sentido da varredura é invertido. Ela é uma técnica sensível para investigação da cinética química, pois a

corrente contém informações quantitativas dos mecanismos e o procedimento do experimento é relativamente simples e econômico (BRETT, 1996).

O valor de potencial para uma corrente igual à zero é denominado potencial de equilíbrio. Quando a corrente passa a ter valores positivos, tem-se o processo de oxidação. Valores de corrente negativos indicam um processo de redução.

A técnica de voltametria cíclica permite comparar em condições idênticas de polarização a extensão das regiões de passivação do aço em face de vários meios. Permite ainda registrar ou não picos, caracterizados pelo valor de potencial (E) a que surgem e pela intensidade da corrente de pico (j). Por sua vez, quando a varredura de potencial é feita numa extensa gama de velocidades é possível analisar os valores de E e j em função de velocidade de varredura de potencial (SILVA, 2007).

A perturbação realizada no sistema pela aplicação de potencial é caracterizada pela curva da Figura 20. Isto resulta na ocorrência de reações da oxidação ou da redução de espécies eletroativas na solução, possivelmente a adsorção de espécies de acordo com o potencial, e em uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Seu uso principal é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação da espécie atual na solução e para a análise semiquantitativa da taxa de reação.

Esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. A curva resposta corrente x potencial é denominada voltamograma. Dependendo das informações requeridas pode-se realizar um ou mais ciclos de varredura (SILVA, 2007).

A Figura 21 representa o formato típico do voltamograma cíclico teórico (j versus E) e ilustra a resposta esperada para um par redox reversível para um único ciclo de varredura. O pico de corrente catódico pode ser associado à corrente

resultante da redução da espécie O para a espécie R, enquanto que o pico da varredura reversa refere-se à oxidação do R.

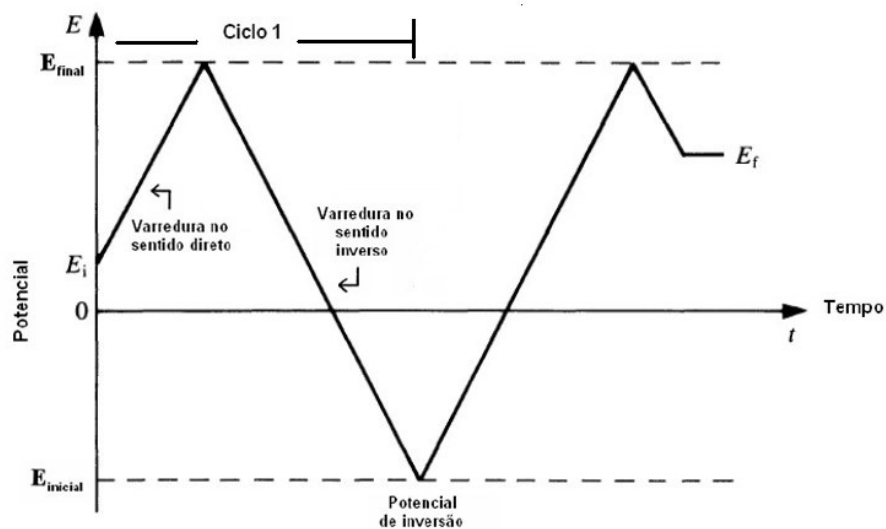


Figura 20 – Perturbação de um experimento de voltametria cíclica (SILVA, 2007).

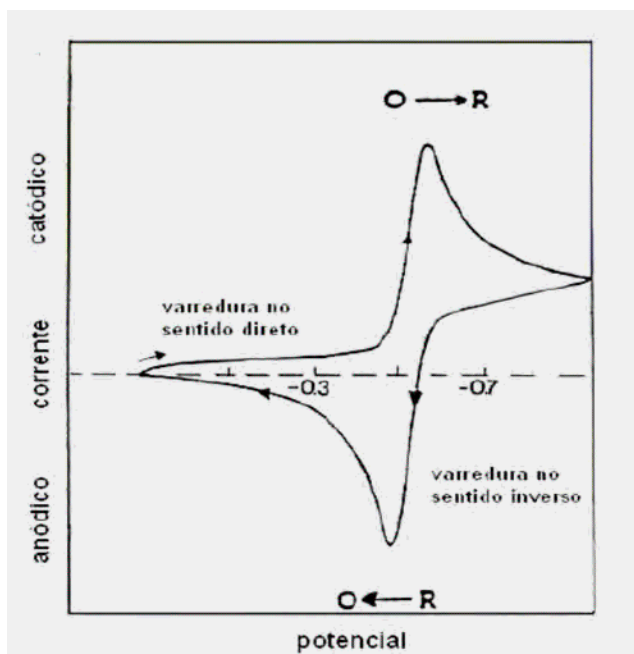


Figura 21 – Voltamograma típico para um par redox reversível $O + ne^- \rightleftharpoons R$ (SILVA, 2007).

3.6.3 Ensaio de permeação de hidrogênio

O ensaio de permeação de hidrogênio no material em estudo é feito através da medição da corrente na célula de oxidação associada com a oxidação dos átomos de hidrogênio (corrente de permeação), que permite avaliar a concentração de hidrogênio absorvido para dentro do metal (por exemplo, g/cm³ ou mol/cm³) (ASTM G148, 1997).

O estudo da permeação de hidrogênio em metais é realizado em uma célula de permeação constituída de dois compartimentos: o de geração de hidrogênio (catódico) e o de oxidação de hidrogênio (anódico). Estes compartimentos são separados pela membrana metálica (eletrodo de trabalho). Cada um dos compartimentos é composto por eletrodo de referência, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (membrana metálica) são comuns às duas células (VELASCO, 2007). Estes componentes são conectados ao potenciostato/galvanostato que controla o ensaio. Alternativamente, na célula de geração de hidrogênio pode-se usar uma fonte de corrente controlada, portanto não sendo necessária a utilização do eletrodo de referência.

No compartimento de geração, o hidrogênio é produzido através de polarização catódica (ou ainda a partir de um meio agressivo que gere um processo corrosivo severo). O hidrogênio atômico gerado adsorve-se à superfície do metal e, em seguida, é absorvido, difundindo-se até a outra superfície da membrana metálica, onde encontra um potencial suficientemente positivo, sendo então oxidado de acordo com a reação:



Como resultado da oxidação, obtém-se a corrente, que é proporcional ao fluxo de hidrogênio que atravessa o metal. A curva obtida de corrente, i , em função do tempo denomina-se curva de permeação de hidrogênio, a partir da qual

pode-se obter parâmetros como difusibilidade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no metal.

Neste trabalho, foi empregado o método galvanostático (Böes e Züchner, 1976), o qual consiste em aplicar uma corrente catódica constante no compartimento de geração e, no lado da detecção o hidrogênio é oxidado através de polarização anódica, sendo registrada a corrente de oxidação. Dessa forma garante-se, na superfície de geração um fluxo constante de hidrogênio durante o ensaio e no lado da detecção a concentração de hidrogênio na superfície de saída é nula, ou seja, todo H^0 permeado é oxidado a H^+ .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, as técnicas e os parâmetros experimentais utilizados para atingir os objetivos propostos neste trabalho.

A Figura 22 exemplifica a caracterização das propriedades do material em estudo através dos ensaios normalizados pela API 5L (químico, microestrutural, dureza, tração, impacto e DWTT), ensaios de corrosão (HIC e SSC) e ensaios eletroquímicos (curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e medições de corrente de permeação de hidrogênio).

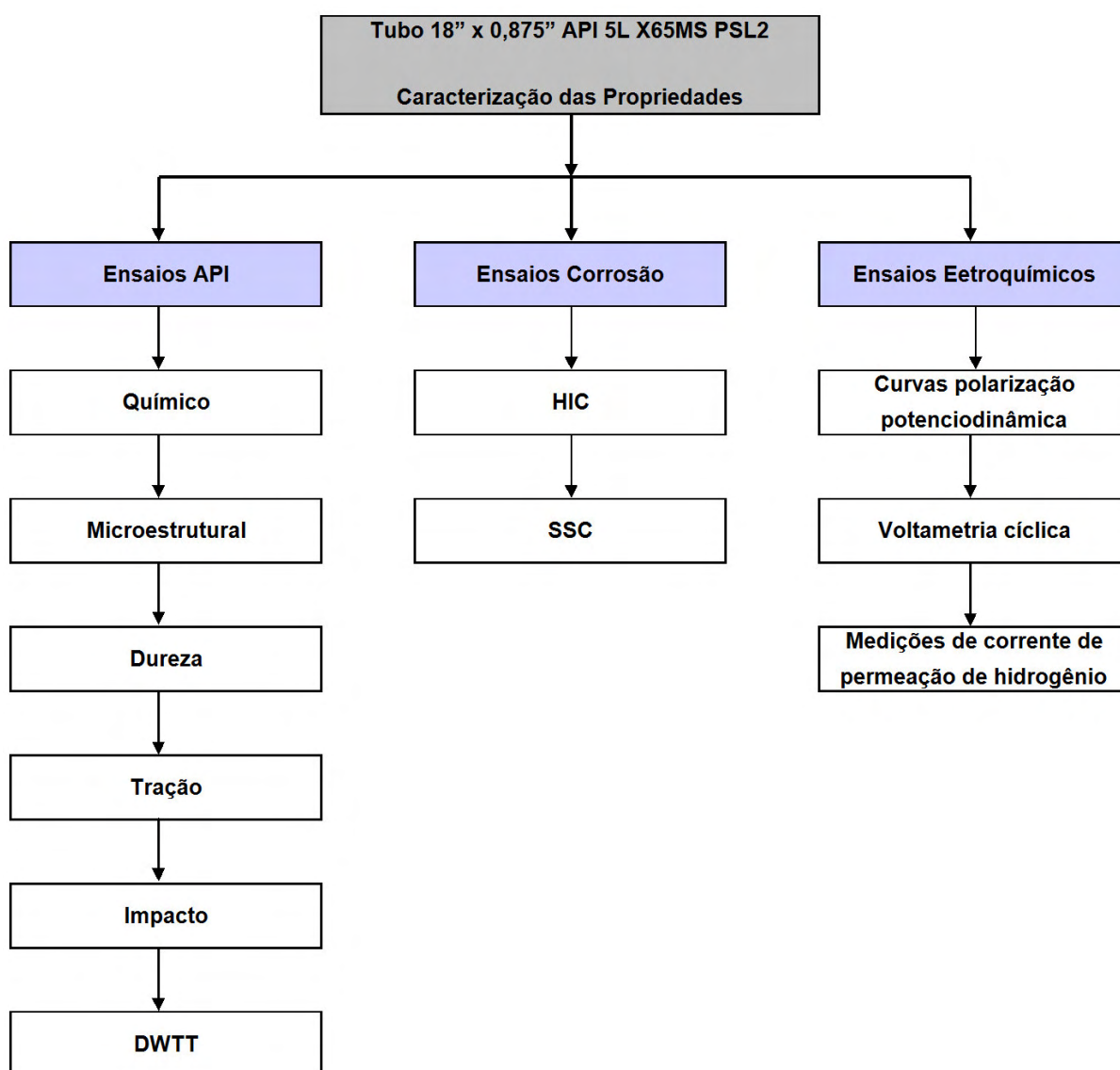


Figura 22 – Fluxograma dos ensaios realizados.

4.1 Material utilizado

Neste trabalho foram utilizadas três amostras retiradas de tubo API 5L, (2007), grau X65MS PSL2 de diâmetro externo nominal de 18" (457,0 mm) e espessura nominal de 0,875" (22,2 mm), onde o aço foi fabricado pelo processo de laminação controlada seguida pelo resfriamento acelerado e os tubos fabricados pelo processo de formação UOE e soldagem SAWL. A utilização deste tubo destina-se para sistemas de condução de fluidos em ambientes ácidos. Estes materiais foram fornecidos pela TenarisConfab. Os ensaios conforme API 5L e os ensaios de corrosão foram realizados nos Laboratórios Químico, Mecânico e de Corrosão da TenarisConfab e os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão - DFQ da UNESP-FEG.

Somente a título comparativo, para os ensaios de análise química, dureza, tração, impacto, HIC e ensaios eletroquímicos foi utilizado um tubo de mesma especificação técnica (mesma norma e grau), porém fabricados somente pelo processo de laminação controlada sem resfriamento acelerado. Este tubo tem sua aplicação em ambientes que não contém gás sulfídrico e neste trabalho as amostras deste tubo serão denominadas "amostras padrão".

4.2 Preparação do material

As amostras a serem ensaiadas foram retiradas dos tubos nos sentidos (transversal/longitudinal) como indicados na Figura 23 pelo processo de oxi-corte e os corpos de prova (CP's) foram preparados através destas amostras pelo processo de usinagem. As dimensões dos CP's estão especificadas na Tabela 7.

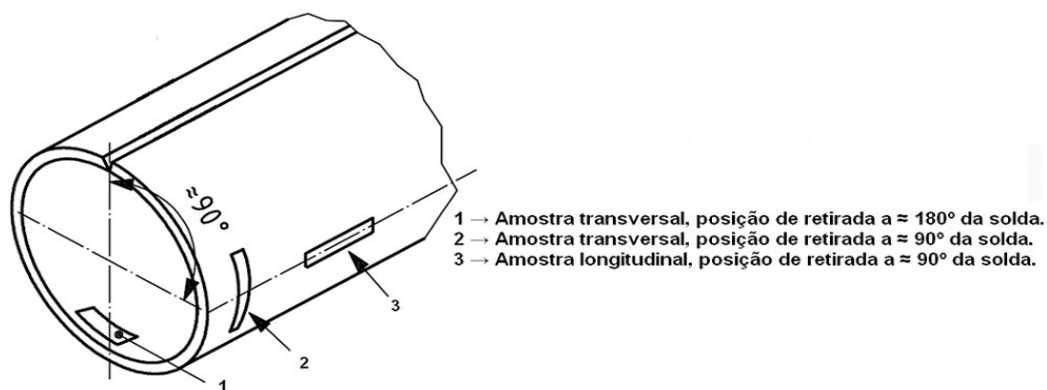


Figura 23 – Posição de retirada de amostras (API 5L, 2007).

Tabela 7 – Retirada de CP's por tipo de ensaio

Tipo do Ensaio	Dimensões da Amostra (mm)		Posição da Retirada (aproximada)	Orientação dos CP's	Quantidade de CP's por tubo
	Longitudinal	Transversal			
Análise Química	50	50	A 90° da Solda	Transversal	1
Análise Microestrutural e Dureza	60	70	A 90° da Solda	Transversal	1
Tração	60	400	A 180° da Solda	Transversal	1
Impacto Charpy	70	90	A 90° da Solda	Transversal	3
DWTT (Drop Weight Tear Test)	85	305	A 90° da Solda	Transversal	2
SSC (Sulfide Stress Cracking)	130	160	A 90° e a 180° da Solda	Transversal	2
HIC (Hydrogen Induced Cracking)	120	50	A 90° e a 180° da Solda	Longitudinal	2
Ensaio Eletroquímico	20	20	A 90° da Solda	Transversal	2

4.3 Análise química

A determinação da composição química do material em estudo foi efetuada por meio de técnicas de combustão e de espectrometria de emissão óptica. O teor de carbono e enxofre foi obtido por técnica de combustão em um analisador marca Leco (Figura 24 a) e para os demais elementos químicos foram analisados em um espectrômetro de emissão óptica marca Spectroflame (Figura 24 b). O ensaio foi executado conforme as normas API 5L, (2007) e ASTM A 751, (2008).

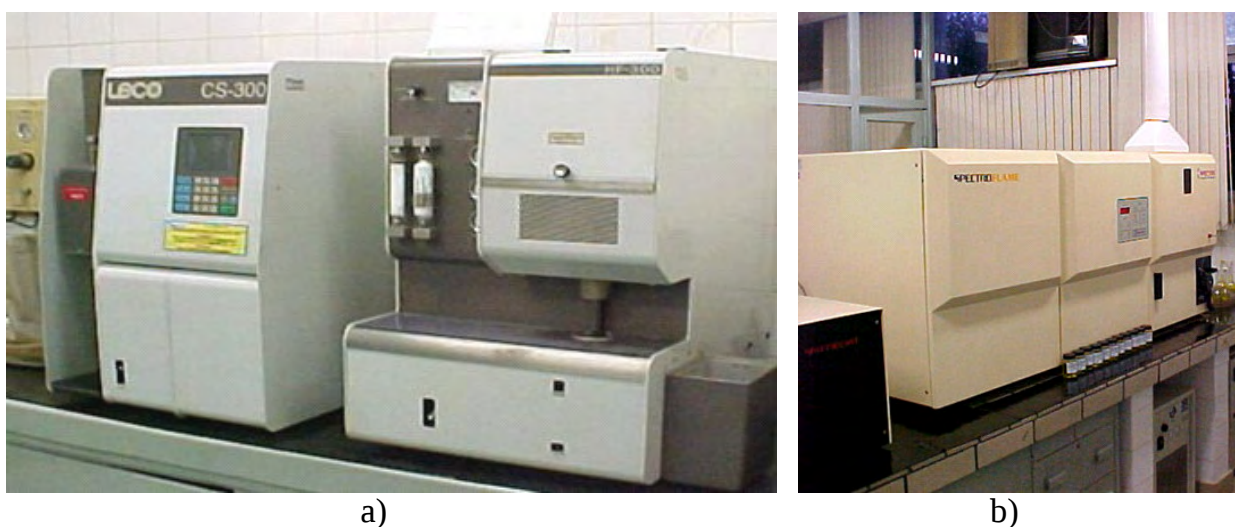


Figura 24 – Equipamentos para determinação da composição química: a) técnica de combustão em um analisador marca Leco; b) espectrômetro de emissão óptica marca Spectroflame.

4.4 Análise microestrutural

As amostras dos materiais em estudo foram caracterizadas microestruturalmente através de microscópio óptico e de microscópio eletrônico de varredura (MEV). A preparação dos CP's consistiu em corte das amostras conforme dimensões definidas na Tabela 7. Após corte, foram realizados lixamentos sucessivos mudando-se de direção (90 graus) em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior, através de lixas de granulometria cada vez menores, de 180 a 1200. Após este processo, foi realizado polimento com pasta de diamante na sequência de 6 μm , 3 μm e 1 μm finalizando com ataque

químico com solução Nital 3% (3 mL de ácido nítrico e 97 mL de álcool etílico) para evidenciar a estrutura interna do material.

4.5 Ensaios mecânicos

Com a finalidade de caracterizar as propriedades mecânicas do material em estudo, foram realizados os ensaios de dureza, tração, impacto e DWTT.

4.5.1 Dureza

Neste ensaio foi realizada a aplicação de uma carga de 10 kgf por meio de uma ponta piramidal por um período de 15 segundos. Após a retirada da carga, faz-se a leitura das diagonais de impressão. A média das duas leituras foi convertida em valor de dureza utilizando-se a equação (7) ou com o auxílio de uma Tabela de dureza Vickers construída a partir desta expressão:

$$HV = \frac{1,8544F}{d^2} \quad (7)$$

Onde, HV = Dureza (Vickers - HV)

F = carga (kgf)

d = diagonal (mm)

4.5.2 Ensaio de tração

Para a realização do ensaio de tração foi utilizada uma máquina de capacidade de 100 toneladas com controle por computador. O ensaio foi realizado conforme as normas API 5L, (2007) e ASTM A370, (2009) a temperatura ambiente (23 °C). Segue abaixo definições dos termos aplicáveis ao ensaio de tração. As Figuras 25 e 26 mostram respectivamente as dimensões do CP de tração e o equipamento utilizado para realização do ensaio.

Parte útil do CP: região do CP (seção reduzida), com dimensões normalizadas, sobre a qual foram feitas as determinações desejadas. Pode ter a forma cilíndrica ou prismática.

Cabeças do CP: são as extremidades do CP, através do qual este é fixado à máquina de ensaio.

Zonas de concordância: são as regiões onde a parte útil do CP une-se às cabeças, por meio de superfícies de concordância, comumente chamados de raios de concordância.

Comprimento inicial (L_o): é a distância entre as marcas feitas na parte útil do CP, antes da aplicação da carga, que serve para posterior cálculo do percentual de alongamento. É também chamado de base de medida.

Comprimento final (L_f): é a distância entre as marcas iniciais feitas na parte útil do corpo de prova (L_o), medida após a ruptura deste e recomposição do CP.

Seção inicial (S_o): é a área calculada na seção transversal da parte útil do corpo de prova, feita através das dimensões iniciais medidas antes da realização do ensaio.

Seção final (S_f): é a área da menor seção transversal da parte útil do corpo de prova, após ruptura.

Alongamento percentual após ruptura (ϵ): é o alongamento do corpo de prova, após ruptura expressa em porcentagem e calculada pela expressão:

$$\epsilon = ((L_f - L_o) * 100) / L_o \quad (8)$$

Coefficiente de estricção (Z): é a diferença entre a seção inicial e a seção final, em porcentagem da seção inicial, segundo a expressão:

$$Z = ((S_o - S_f) * 100) / S_o \quad (9)$$

Limite de escoamento ou tensão de escoamento (LE): é a carga que produz um alongamento percentual de valor igual a "X%" de deformação (permanente ou sob carga). O valor de "X" deve sempre ser indicado na especificação do material. Esta carga, dividida pela área da seção inicial, dará o LE para a deformação requerida. No caso da API 5L, X = 0,5% e sob carga:

$$LE = F / S_o \quad (10)$$

Limite de resistência ou tensão de resistência (LR): é a carga máxima suportada pelo corpo de prova dividida pela área da seção inicial:

$$LR = Fr / S_o \quad (11)$$

Razão elástica: É o quociente do limite de escoamento pelo limite de resistência (LE/LR).

Módulo de Young ou de elasticidade: É uma medida da resistência do material à deformação elástica. É definida pela Lei de Hooke, validada no campo elástico:

$$\sigma = E * e \quad (12)$$

onde

σ = Tensão nominal

e = Deformação nominal

E = Módulo de elasticidade

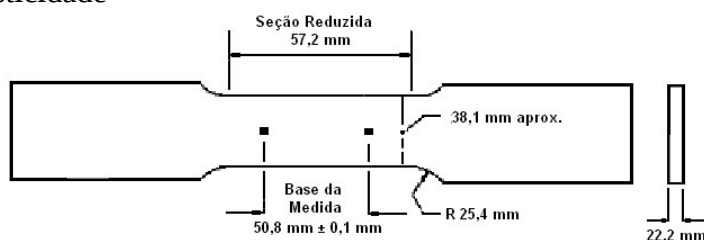


Figura 25 – CP utilizado para ensaio de tração transversal.



Figura 26 – Equipamento para ensaio de tração.

4.5.3 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto – Charpy chanfro em V – está relacionado com o comportamento do material sujeito ao carregamento dinâmico (altas taxas de

carregamento) e a um estado triaxial de tensões associado a um entalhe em V (Fortes, 2003).

A fratura frágil é o tipo de fratura, dita clivagem, que ocorre usualmente em materiais policristalinos, na qual a maioria dos grãos é seccionada ao longo de um plano cristalográfico definido. Sua aparência é brilhante devido à reflexão da luz nas faces dos cristais.

O cálculo do percentual de fratura dúctil para o ensaio de impacto pode ser determinado conforme definido em (13):

$$\% \text{ FD} = 100 - (100 * \text{AAF} / \text{ACP}) \quad (13)$$

onde,

% FD → Percentual de fratura dúctil

AAF → Área de fratura frágil

ACP → Área original da seção do corpo e prova.

O ensaio de Charpy (chanfro-V) consiste em um conjunto de três CP's. As dimensões do CP utilizado no ensaio são mostrados na Figura 27. Para este ensaio foi necessário um equipamento munido de um pêndulo com capacidade de 500 Joules. O sistema fornece diretamente o valor de energia. O ensaio foi realizado a temperatura de -25°C; a Figura 28 mostra o dispositivo para controle da temperatura do ensaio.

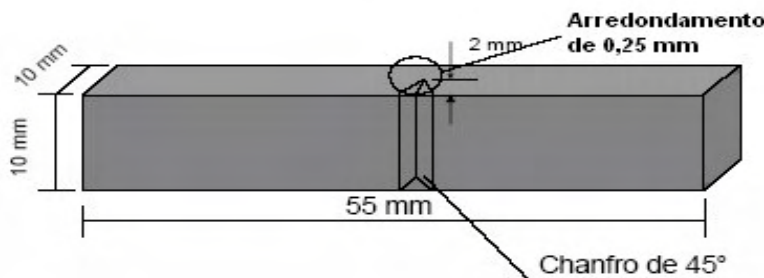


Figura 27 – Dimensões do CP utilizado para ensaio de Charpy.

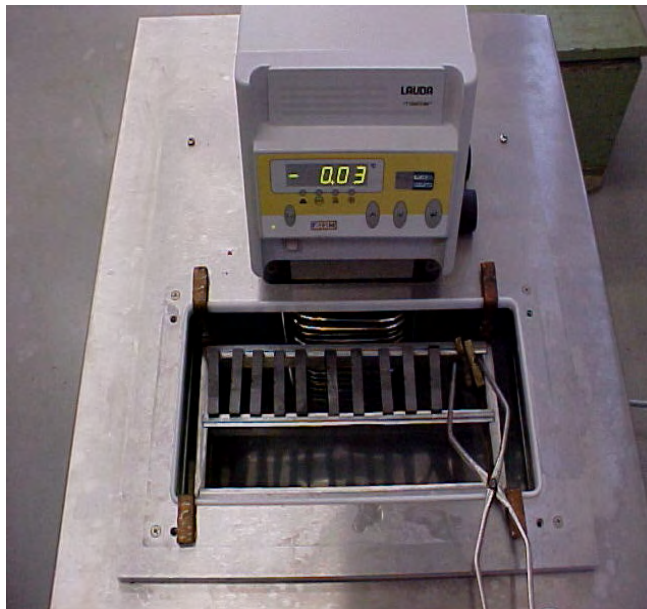


Figura 28 – Dispositivo para controle da temperatura de teste do ensaio de Charpy.

4.5.4 Ensaio de DWTT

Neste ensaio a avaliação consiste na comparação das regiões onde ocorreu a fratura de cisalhamento (dúctil) com a de clivagem (frágil), medição da área desta última e o cálculo do resultado, em termos do percentual de fratura dúctil.

A região utilizada para a determinação do percentual de fratura é a seção transversal efetivamente fraturada (descontada a profundidade de entalhe) do CP, desprezadas as suas extremidades.

O cálculo do percentual de fratura dúctil é realizado conforme definido em (14):

$$\% \text{ FD} = 100 - ((0,75 * A * B / (71,12 - 2 * t) * t) * 100) \quad (14)$$

onde,

% FD → Percentual de fratura dúctil

T → Espessura da seção (CP) (mm)

A → Largura da fratura frágil na linha delimitadora da base de medida, abaixo do entalhe (mm)

B → Comprimento da fratura frágil compreendida na base de medida (mm)

4.6 Ensaios de corrosão

4.6.1 Ensaio de HIC

Com a finalidade de detecção da susceptibilidade a trincas induzidas por hidrogênio foi realizado o ensaio de HIC que consiste em avaliar o material após imersão da amostra em um meio sulfídrico. Os CP's foram preparados, testados e avaliados conforme a norma NACE TM0284 (2003). As dimensões dos CP's são mostradas na Figura 29. As condições dos testes foram: Solução B da NACE TM 0284 (2003), que deve consistir de água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141, (2008), temperatura de teste de 23°C à 26°C para um período de 96 horas. O valor do pH da solução antes do início do teste foi de 3,3. O valor do pH da salmoura saturada com H₂S no início e no final do teste foi de 3,5. A concentração do H₂S foi de 2800 ppm e a duração do ensaio de 96 horas.

Após finalizado o tempo de imersão dos CP's no meio sulfídrico, a superfície das amostras foram preparadas metalograficamente e analisadas para avaliações das trincas. O dimensionamento das trincas deve ser realizado conforme definido na Figura 30, e os cálculos das taxas de trincamento de acordo com as expressões 15 a 17. A montagem e disposição dos CP's é mostrado na Figura 31.

$$\text{Taxa de sensibilidade à trinca} \rightarrow \text{CSR} = \Sigma (a \times b) * 100\% / (W \times T) \quad (15)$$

$$\text{Taxa de comprimento da trinca} \rightarrow \text{CLR} = \Sigma a \times 100\% / W \quad (16)$$

$$\text{Taxa de espessura da trinca} \rightarrow \text{CTR} = \Sigma b \times 100\% / T \quad (17)$$

onde: a = comprimento da trinca (mm)

 b = espessura da trinca (mm)

 W = largura da seção (mm)

 T = espessura da seção (mm)

utilizado para o ensaio foi conforme os critérios da norma NACE TM0177, (2005). Segue abaixo, os demais parâmetros para a realização do ensaio.

- Solução B da NACE TM0177 – cloreto de sódio (NaCl) 5,0% (m/m), ácido acético glacial (CH_3COOH) 2,5% (m/m) e acetato de sódio (CH_3COONa) 0,41% (m/m) dissolvidos em água destilada.
- Temperatura do ensaio: 23°C à 26°C.
- Tensão: 405 MPa (90% do Limite de escoamento mínimo especificado do material) através do método A da norma NACE TM0177.
- Tempo do ensaio: 720 horas.
- pH do H_2S saturado: 2,6 a 2,8 (início do ensaio) / 4,0 máximo (final do ensaio).
- Dimensões normalizadas dos CP's para a realização do ensaio estão mostradas na Figura 32. O desenho esquemático e o aparato experimental do ensaio estão mostrados nas Figuras 33 e 34 respectivamente.

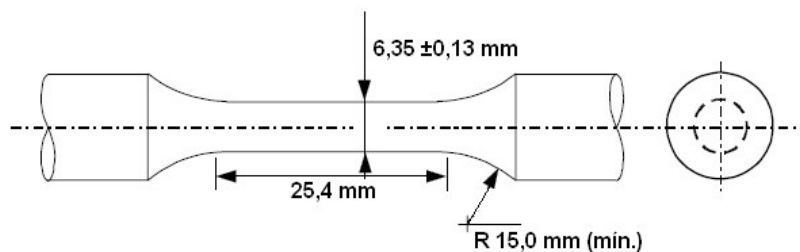


Figura 32 – Dimensão dos CP para ensaio de SSC (NACE TM 0177, 2005).

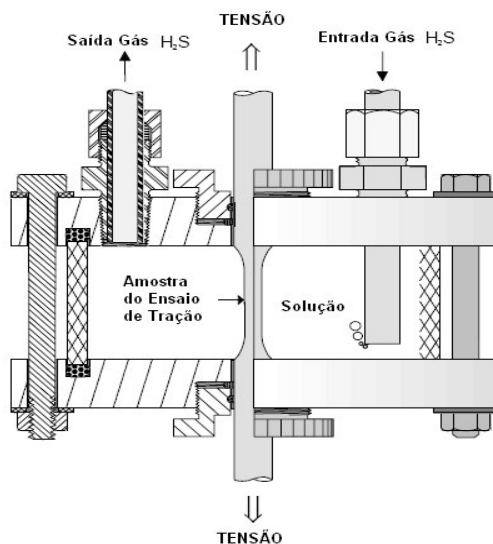


Figura 33 – Desenho esquemático do dispositivo para ensaio de SSC.



Figura 34 – Montagem / dispositivos para realização do ensaio de SSC.

4.7 Ensaios eletroquímicos

4.7.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão – DFQ da UNESP-FEG.

Para a execução do ensaio de polarização potenciodinâmica foi utilizado um potenciostato/galvonostato da EG&G Instruments, modelo PAR 283 (Figura 35) monitorados por um microcomputador através do programa SoftCorr III 352 – Corrosion Measurement Software for Windows versão 3.05. A aquisição e a

análise dos dados experimentais foram feitas através deste mesmo programa. A análise das curvas de polarização (E vs. log I) foi realizada utilizando-se o programa Microcal Origin, versão 5.0.



Figura 35 – Potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 283, utilizado no ensaio de polarização.

Preparação dos CP's para os ensaios eletroquímicos

Os corpos-de-prova para os ensaios de polarização potenciodinâmica foram usinados e seccionados com dimensão de 20,0 mm x 20,0 mm e com espessura de 4,0 mm.

As amostras foram fixadas na célula de corrosão deixando exposta uma área de 1,0 cm² em contato com o eletrólito.

Célula eletroquímica e eletrodos

Uma célula eletroquímica tipo flat EG&G (Figura 36), com capacidade para 250 mL de solução foi empregada nos ensaios de polarização. A célula de três eletrodos possui entrada para eletrodo de trabalho (corpo de prova de aço), um contra-eletrodo de platina (fio espiral), um eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl_{sat}).

Solução

Foi preparada solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% (m/m), pH 3. No preparo da solução foi utilizado NaCl de grau analítico em água destilada e o pH da solução foi ajustado para 3,5 por adição de HCl, com auxílio de um pHmetro “DIGIMED”, modelo DM20. Os ensaios foram realizados em solução aerada naturalmente, sem agitação em temperatura ambiente (20°C a 25°C).

Procedimento experimental

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas no intervalo de potenciais de $-1,9$ a $0,0$ V (Ag/AgCl, KCl_{sat}), iniciando-se a varredura na região de potenciais de desprendimento de hidrogênio, no sentido de potenciais positivos até a região de potenciais onde se observava a dissolução do metal. A análise do ramo catódico permite determinar graficamente o intervalo de potenciais de formação de hidrogênio, potenciostaticamente ou galvanostaticamente.

O experimento eletroquímico foi conduzido na sequência:

- Medida do potencial de corrosão em circuito aberto até a sua estabilização (30 minutos).
- Obtenção da curva de polarização a partir de $-1,9$ V a uma velocidade de varredura de potencial de 20 mV min^{-1} (ASTM G148, 1997).

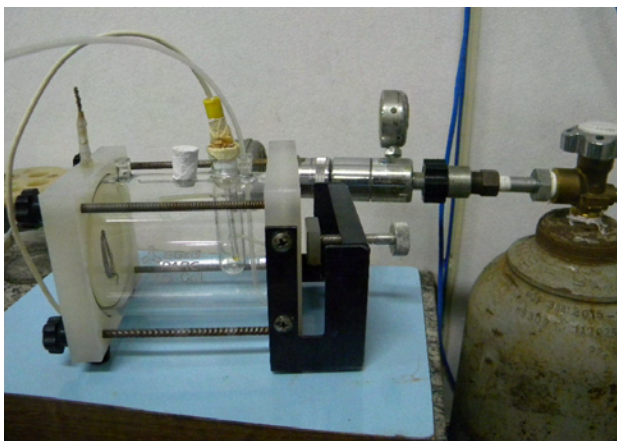


Figura 36 – Célula eletroquímica tipo flat EG&G, utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

4.7.2 Ensaio de voltametria cíclica

Neste trabalho foi utilizada voltametria cíclica como teste para observações da faixa de densidade de corrente e de potencial em que ocorria reação de oxidação de hidrogênio e ainda para se observar a ocorrência de formação dos óxidos sobre a superfície do metal. A velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV s^{-1} , num intervalo de potenciais de $-1,0 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$.

O intervalo de potenciais estudado foi escolhido com base em estudo realizado por MODIANO (2005; 2007) onde se verificou que o aço apresenta picos de corrente relacionados à oxidação do Fe a Fe(II) e posteriormente oxidação a Fe III, seguida de uma ampla região passiva, em solução de tampão borato. O pico de oxidação do Fe(II) é influenciado pela quantidade de hidrogênio gerado e absorvido pela estrutura do aço.

Para este estudo de voltametria cíclica, foi utilizado um potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N e a aquisição de dados foi feita através de um sistema digital conectado a um computador dispondo de um programa GPES (General Purpose Electrochemical System) Manager Versão 4.9.007 (Figura 37).

No compartimento para a geração de hidrogênio foi utilizada uma fonte de corrente contínua HP, modelo E3610A. A análise dos gráficos foi realizada através do programa Microcal Origin, versão 5.0.

Preparação dos CP's e ensaios de voltametria cíclica

O procedimento para preparação dos CP's para o estudo da oxidação de hidrogênio, bem como os processos de oxidação-redução do aço foi o mesmo adotado na polarização potenciodinâmica. A célula eletroquímica também foi a mesma.

Solução

O estudo eletroquímico foi feito em solução tampão borato (TB) + EDTA 0,01 M, pH 8,4. A solução foi preparada por dissolução dos reagentes de grau analítico em água destilada.

A desaeração da solução iniciou-se 30 minutos antes do início do ensaio e foi mantida de forma contínua durante toda a execução do ensaio através do borbulhamento de nitrogênio de grau analítico. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (20°C à 25°C).

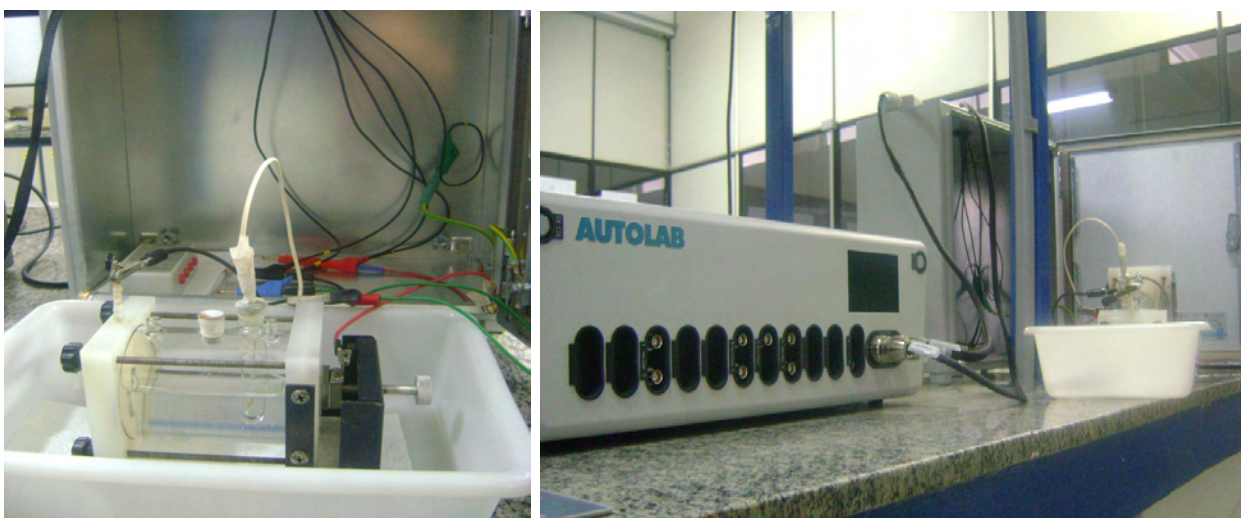


Figura 37 – Aparato experimental (célula eletroquímica; montagem do sistema).

4.7.3 Ensaio de permeação de hidrogênio

A técnica de permeação eletroquímica (método Devanathan) foi utilizada para estudar a permeação de hidrogênio através da amostra. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C). A norma ASTM G 148 (1997) que é uma prática padrão para avaliação da permeação de hidrogênio, foi utilizada como referência para este ensaio. Este procedimento pode ser utilizado para avaliar a severidade da carga de hidrogênio do material pela polarização catódica. Pode ser utilizado também para determinar propriedades fundamentais do material em termos de difusão de hidrogênio (por exemplo, difusidade do hidrogênio) e os

efeitos das variáveis metalúrgicas, de processamento e de ambiente na difusão do hidrogênio nos metais.

Os corpos de prova foram usinados na dimensão de 20 x 20 x 0,4 mm. A espessura de 0,4 mm da membrana foi definida para que se evidenciasse com maior nitidez o efeito investigado. Estes corpos de prova receberam tratamento superficial com lixa de granulometria 600 mesh e após receberam uma camada de revestimento de níquel de aproximadamente 1 μm no lado da detecção, com o objetivo mitigar os efeitos da oxidação.

A técnica consiste em fixar a membrana de metal, isto é, a amostra, em estudo entre as células de carga e de oxidação do hidrogênio.

Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro do tipo proposto por Devanathan e Stachurski (1963) composta por dois compartimentos de vidro, um denominado célula de carga - lado catódico - onde há geração de hidrogênio atômico a partir de soluções hidrogenantes, e outro compartimento denominado célula de oxidação - lado anódico - onde há extração do hidrogênio. O corpo de prova (eletrodo de trabalho) separa os dois lados da célula. A área exposta à solução é de 1 cm^2 . O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl.

Na geração de hidrogênio foi utilizada uma fonte de tensão e corrente controlada HP, modelo E3610A e no lado da detecção um potenciostato/galvanostato Microquímica MQPG02 controlado através de um programa de salto de potencial a corrente controlada (cronoamperometria). A análise das curvas foi realizada utilizando-se o programa Microcal Origin, versão 5.0.

A solução utilizada no lado da detecção (tampão borato - H_3BO_3 0,3 mol/L + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,075 mol/L - pH 8,4) foi desaerada através de borbulhamento de hidrogênio durante todo o período de ensaio. No lado da geração de hidrogênio, foi empregada uma solução tampão borato (TB) + ácido etilenodiaminotetraacético + EDTA 0,01 mol/L. O desenho esquemático de montagem e medição do sistema bem como o aparato experimental e o detalhamento da célula de permeação são mostrados nas Figuras 38 e 39.

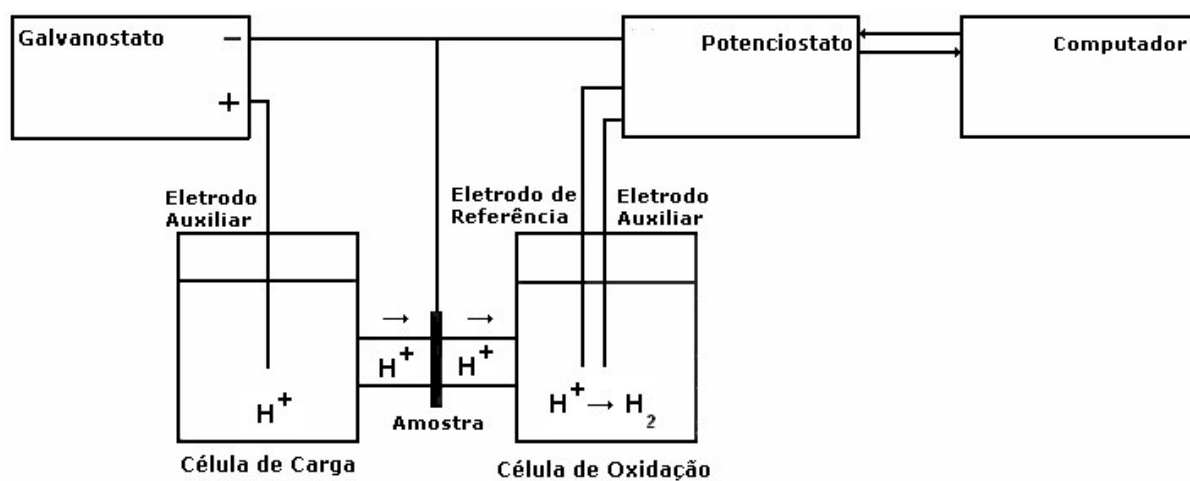
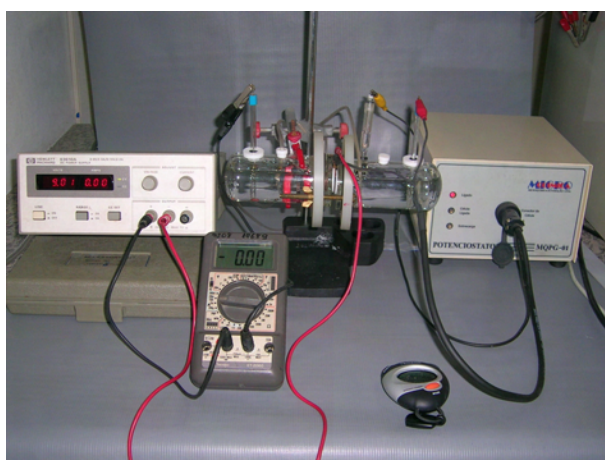
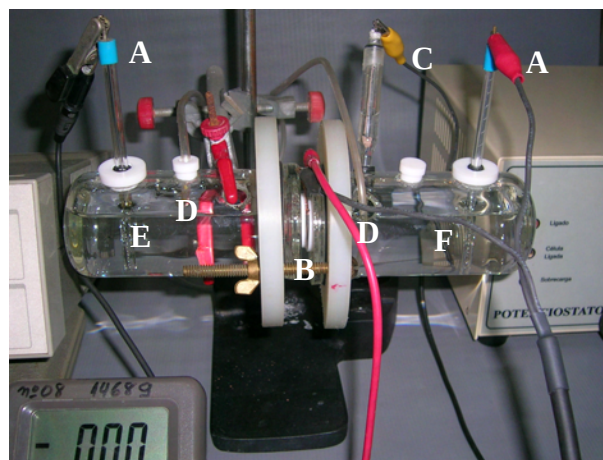


Figura 38 – Desenho esquemático do sistema de medição e montagem da célula de permeação de hidrogênio (ASTM G148, 1997).



a)



b)

Figura 39 – Aparato experimental do ensaio de permeação de hidrogênio: a) conjunto; b) detalhe da célula de permeação (A=contra eletrodo; B=eletrodo trabalho; C=eletrodo de referência (Ag/AgCl); D=borbulhador de gás; E=compartimento de geração (carga); F=compartimento de detecção).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise química

O resultado do ensaio de análise química expressa em fração de massa (%) é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado da análise química do aço API 5L X65 e do padrão

Composição Química (Fração de Massa em %)				
Elemento Químico	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra Padrão
C	0,03	0,03	0,03	0,11
Mn	1,51	1,50	1,48	1,56
P	0,005	0,005	0,006	0,014
S	0,001	0,001	0,001	0,020
Si	0,30	0,33	0,31	0,22
Cu	0,015	0,013	0,014	0,006
Cr	0,161	0,168	0,156	0,022
Ni	0,015	0,013	0,014	0,012
Mo	0,005	0,004	0,003	0,004
Nb	0,040	0,040	0,040	0,055
V	0,004	0,004	0,005	0,035
Ti	0,013	0,012	0,013	0,017
Al	0,029	0,026	0,026	0,033
N	0,0035	0,0034	0,0037	0,008
B	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003
Ca	0,0001	0,0004	0,0002	--
Ca/S	0,1	0,4	0,2	--
V + Nb	0,044	0,044	0,045	0,090
Nb + V + Ti	0,057	0,056	0,058	0,107
Al / N	8,230	7,788	6,839	--
CE _{Pcm}	0,13	0,12	0,13	0,21

A análise química do material possibilitou a verificação da real composição química das amostras fornecidas para o ensaio, bem como sua comparação com a norma técnica aplicável.

Conforme explanado no capítulo 4, somente para efeito comparativo foi realizada a análise também em uma amostra de um tubo de mesma especificação técnica (mesma norma e grau), porém para utilização em ambientes que não contém gás sulfídrico, denominada “amostra padrão”.

Pela comparação entre os valores máximos permitidos pela norma para os elementos C, Si, Mn, P, S, V, Nb, Ti, Cu, Ni, Cr, Mo, N e B, os resultados obtidos do ensaio de análise química mostram que o material em estudo, utilizado para o teste, encontra-se perfeitamente dentro dos limites estabelecidos para a sua fabricação segundo a norma (vide Tabela 1 para especificação da composição química), ou seja, todos os valores encontram-se abaixo do percentual máximo permitido.

Do ponto de vista da composição química, é observado que este material revelou baixos teores de carbono e manganês sendo um aço basicamente ligado ao carbono, manganês e nióbio.

Outra observação importante foi a de não haver a necessidade de o aço ser “carregado” com elementos de liga para obtenção das propriedades mecânicas e inibição da difusão do hidrogênio, isto em virtude do processo de laminação controlada seguido pelo resfriamento acelerado.

Uma característica importante a ressaltar foram os baixíssimos níveis de fósforo (entre 0,005% e 0,006%) e enxofre (0,001%); isto torna-se mais evidenciado quando comparado com o aço para aplicações “padrão”, que já é um aço de baixa impureza, a qual apresentou nível de fósforo de 0,014% e enxofre 0,020%.

5.2 Análise microestrutural

Foi realizada análise microestrutural para observação do material. Os resultados da análise microestrutural do material estudado são apresentados na

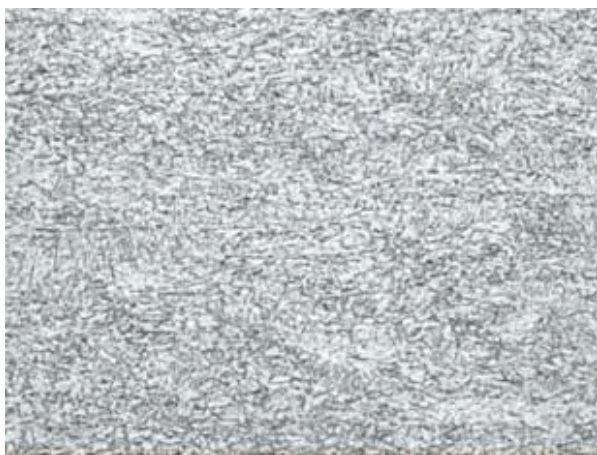
Figura 40, onde as mesmas foram submetidas a aumentos em microscópio óptico e MEV.



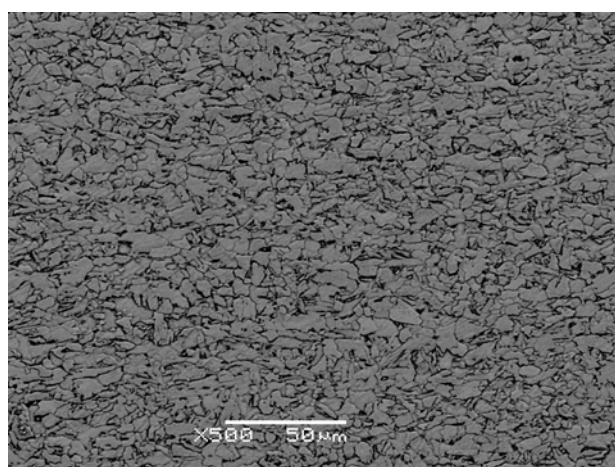
a)



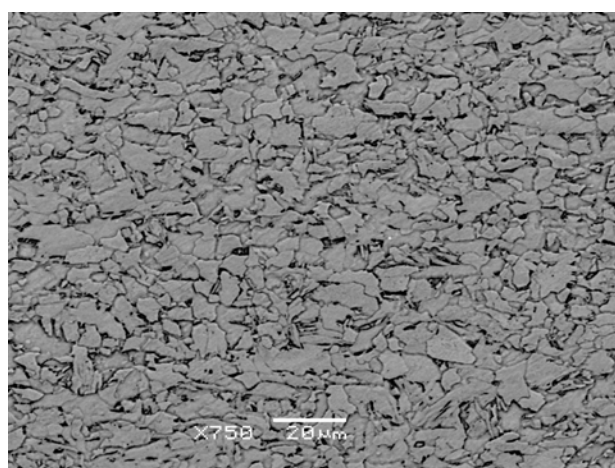
b)



c)



d)



e)

Figura 40 – Micrografias obtidas do aço API 5L X65: a) Amostra A – microscópio óptico, aumento 200 X, nital 3%; b) Amostra B – microscópio óptico, aumento 200 X, nital 3%; c) Amostra C – microscópio óptico, aumento 200 X, nital 3%; d) Amostra A – MEV, aumento 500 X; e) Amostra A – MEV, aumento 750 X.

Os resultados revelam uma microestrutura refinada predominante de ferrita acicular (RATNAPULI, 2006) sem qualquer bandeamento (que basicamente são linhas paralelas constituídas de segunda fase, orientadas paralelamente à direção de laminação), sendo uma microestrutura característica do processo de resfriamento acelerado realizado após laminação termomecânica controlada e pelos baixos níveis de elementos de liga contidos no material. Regiões de segregação e bandas de deformação oferecem um caminho de fácil propagação para as trincas.

Esta microestrutura de morfologia caótica apresentada é extremamente benéfica para a resistência a trincas induzida pelo hidrogênio e no ganho de propriedade de tenacidade (HILLENBRAND, 2001).

5.3 Ensaio de dureza

O resultado do ensaio de dureza realizado através do método Vickers é apresentado na Tabela 9. A Figura 41 correlaciona os pontos onde foram realizadas as medições com esta tabela.

Tabela 9 – Resultado do ensaio de dureza do aço API 5L X65 e do padrão

Dureza (HV10)												
Amostras	Linha A				Linha B				Linha C			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Amostra A	194	196	179	197	192	195	197	197	187	192	186	197
Amostra B	192	190	174	192	197	200	207	206	196	198	185	190
Amostra C	194	199	200	193	198	205	201	198	200	202	199	193
Amostra Padrão	200	205	214	207	207	207	206	211	215	206	208	212

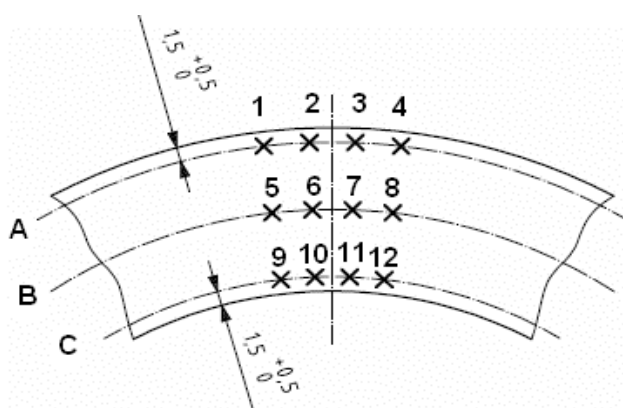


Figura 41 – Diagrama dos pontos de medição de dureza (API 5L, 2007).

Pode ser observado que o menor valor de dureza apresentado foi de 174 HV10 (Amostra B, Linha A3) e o maior valor foi de 207 HV10 (Amostra B, Linha

B7). A média da dureza foi de 192 HV10, 194 HV10 e 199 HV10 para as amostras A, B e C respectivamente. Através destes resultados, é evidenciado que este material comporta-se adequadamente quanto a esta propriedade, pois todos os valores encontrados encontram-se dentro do especificado pela norma, que especifica como critério para aceitação do produto somente dureza máxima de 250 HV10.

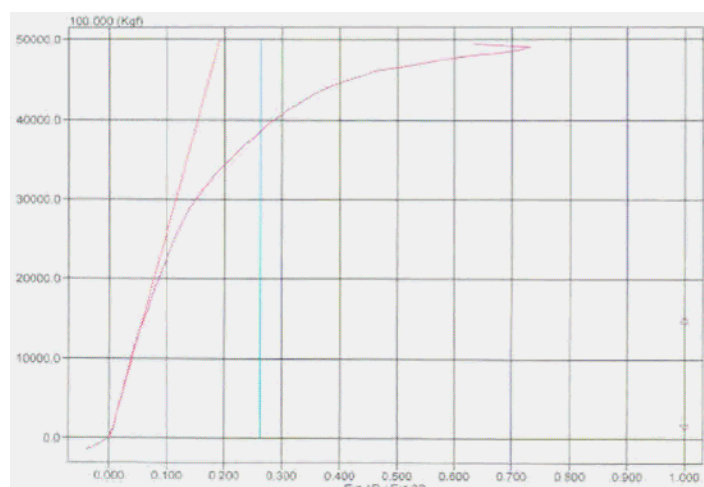
Comparativamente, a “amostra padrão” apresentou valores de dureza ligeiramente maiores que a do material em estudo, com um valor médio de 208 HV10. Este valor também se encontra de acordo com a norma (≤ 250 HV10).

5.4 Ensaio de tração

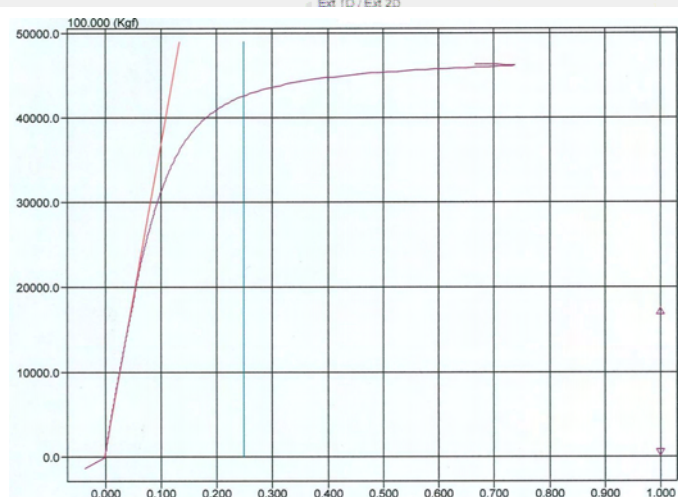
O ensaio de tração, realizado com os corpos de prova retirados no sentido transversal em relação ao sentido de laminação da chapa, forneceram informações relativas às propriedades mecânicas do material, como o limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), a relação entre LE e LR (LE/LR) e o alongamento (ϵ). Estas propriedades caracterizam o material quanto aos seus valores limite em termos de resistência (LR), da tensão máxima atingida ao final da deformação elástica e consequente início de deformação plástica (LE) e o alongamento máximo do material até o instante da ruptura. Além das propriedades mecânicas, o ensaio de tração permitiu ainda uma avaliação do material quanto ao perfil da curva tensão x deformação do tubo.

A Figura 42 mostra os gráficos de tensão x deformação das três amostras ensaiadas e a Tabela 10 mostra os valores das propriedades mecânicas obtidas através do ensaio e dos gráficos da Figura 41. Nesta tabela também são apresentados os limites das propriedades de tração especificados pela norma de fabricação do tubo, para facilitar a comparação com os resultados obtidos.

Amostra A



Amostra B



Amostra C

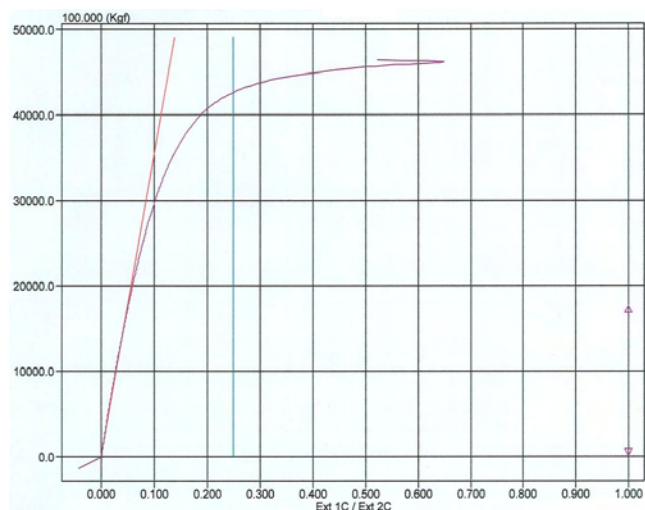


Figura 42 – Gráfico de tensão x deformação para aço API 5L X65.

Tabela 10 - Resultado das propriedades mecânicas do ensaio de tração transversal para o aço API 5L X65 e do padrão

Tração Transversal					
Propriedades	Especificado API 5L	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra Padrão
LE (0,5) (MPa)	450 – 600	492	487	492	499
LR (MPa)	535 – 760	570	570	563	590
LE/LR	Máximo 0,93	0,86	0,85	0,87	0,85
ε (%)	Mínimo 26	52,8	54,9	53,7	36,0

Analizando a Figura 42 referentes aos gráficos de tensão x deformação para as três amostras, é verificado que todas apresentaram os mesmos perfis e praticamente não apresentaram dispersões. Esta afirmação é comprovada através dos valores de LE e LR que apresentaram valores entre 487 MPa – 492 MPa e 563 MPa – 570 MPa, respectivamente.

Analizando a Tabela 10, é verificado que todas as propriedades do ensaio de tração (LE, LR, LE/LR e ε) encontram-se dentro dos requisitos especificados pela norma API 5L (2007).

Pelos resultados obtidos, verifica-se que para atender os requisitos de propriedades mecânicas em tubos, ambos os processos de fabricação do aço, laminação controlada seguida de resfriamento acelerado e adição de ligas microligantes (como cobre, níquel, cromo, vanádio e titânio) são eficientes.

Comparativamente, foi realizado o ensaio de tração na chamada “amostra padrão”. Comparando os materiais, verifica-se que o aço em estudo é um material mais dúctil, evidenciado pelos altos valores de alongamento, valores estes obtidos em virtude do processo de laminação controlada seguido pelo resfriamento acelerado (HILLENBRAND, 2001).

5.5 Ensaio de impacto (Charpy chanfro-V)

Os valores obtidos de energia absorvida e área dúctil obtido através do ensaio de impacto Charpy são mostrados na Tabela 11. Na Figura 43 é mostrado amostras de impacto após a realização do ensaio.

Tabela 11 - Resultado do ensaio de Charpy para o aço API 5L X65

Energia absorvida (J)					
--	Temperatura	CP1	CP2	CP3	Média de 3CP's
Amostra A	-25 °C	368	364	364	365
Amostra B	-25 °C	368	366	366	367
Amostra C	-25 °C	356	368	364	363
Amostra Padrão	-25 °C	50	45	40	45
Área dúctil/fratura dúctil (%)					
Amostra A	-25 °C	100	100	100	100
Amostra B	-25 °C	100	100	100	100
Amostra C	-25 °C	100	100	100	100
Amostra Padrão	-25 °C	90	85	90	88

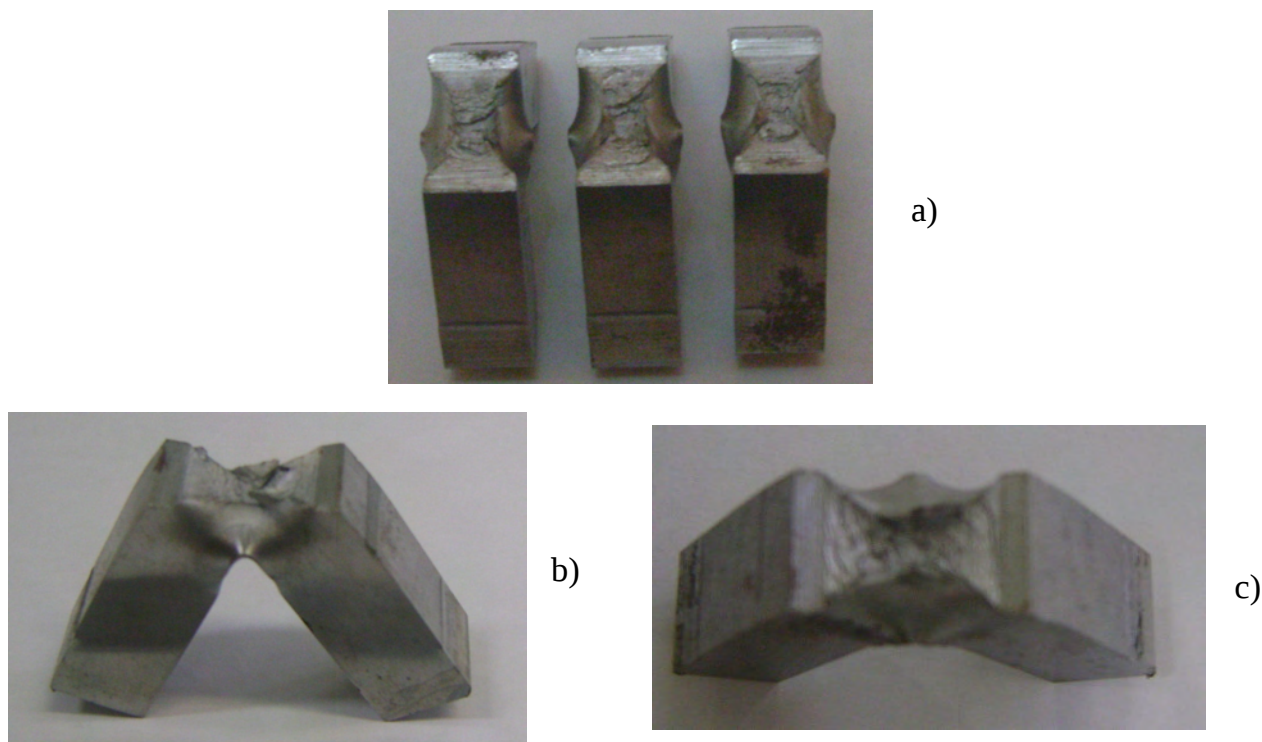


Figura 43 – Vista dos CP's fraturados após realização do ensaio de impacto: a) vista superior dos 3 CP's da Amostra A; b) e c) vista lateral e superior respectivamente de um dos 3 CP's da Amostra A.

Os resultados obtidos mostram que no teste realizado a temperatura de -25°C , as amostras apresentaram média de energia absorvida entre 363 J a 365 J, ou seja, verifica-se que o material apresenta como característica uma grande capacidade de absorver impacto, pois conforme especificado pela norma API 5L (2007) a média mínima especificada para este material é de 27 J testada a uma temperatura de 0°C , uma temperatura menos crítica da qual foi realizado este ensaio.

Quando da análise da área dúctil através das amostras fraturadas (Figura 42), todas as amostras apresentaram ótimos resultados, pois as fraturas produzidas por impacto foram todas dúcteis, iguais a 100%.

Este ensaio também foi realizado no aço padrão. Esta propriedade apresenta-se mais expressivos quando comparados entre os materiais, pois os resultados de energia absorvida do material em estudo apresentaram valores superiores, da ordem de oito vezes maior.

5.6 Ensaio de DWTT

Após a realização do ensaio de DWTT, foi realizada a análise da superfície fraturada, conforme mostrado na Figura 44, onde foi verificado que a superfície apresentou uma aparência fibrosa e grosseira, característico de material dúctil. A partir desta análise, foi calculada a área dúctil em termos de percentual de área dúctil conforme definido no item 4.5.4 deste trabalho. Estes resultados estão demonstrados na Tabela 12, os quais revelam que todas as amostras ensaiadas apresentaram 100% de área dúctil.

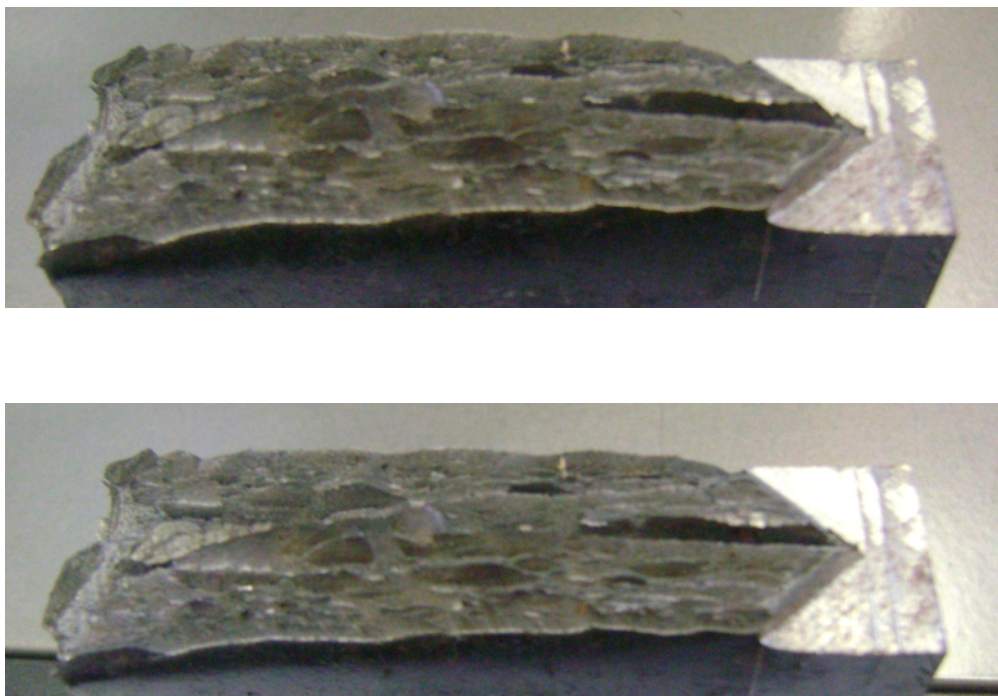


Figura 44 – Fotos das amostras fraturadas após ensaio de DWTT.

Tabela 12 - Resultado do teste de DWTT para o aço API 5L X65

Fratura dúctil (%)			
-	CP1	CP2	Média de 2 CP's
Amostra A	100	100	100
Amostra B	100	100	100
Amostra C	100	100	100

5.7 Ensaio de HIC

O resultado do ensaio de HIC está apresentado na Tabela 13. Através dos resultados obtidos pelo ensaio de HIC, foi verificado que todas as amostras do material em estudo apresentaram taxas iguais a 0 (zero), ou seja, não houve a presença de trincas nos mesmos.

Para evitar a ocorrência de trincas induzidas pelo hidrogênio são imprescindíveis assegurar o controle das formas das inclusões não metálicas, a limpidez do aço com baixos teores de fósforo e enxofre e o processo de laminação controlada seguida pelo resfriamento acelerado para evitar o carregamento do aço com elementos microligantes e o surgimento de microestruturas bandeadas que propicia um caminho fácil para a propagação das trincas.

Os resultados apresentados comprovaram a necessidade dos controles mencionados acima para a obtenção de resultados favoráveis no ensaio de HIC, onde o aço padrão que não passou pelos mesmos controles apresentou resultados insatisfatórios.

Tabela 13 - Resultado do ensaio de HIC para o aço API 5L X65 e do padrão

HIC – Taxas de Trincas CLR, CTR e CSR (%)				
CP	Posição	CLR Taxa de Comprimento da Trinca	CTR Taxa da espessura da Trinca	CSR Taxa de Sensibilidade a Trinca
Amostra A	90° da solda	0	0	0
	180° da solda	0	0	0
Amostra B	90° da solda	0	0	0
	180° da solda	0	0	0
Amostra C	90° da solda	0	0	0
	180° da solda	0	0	0
Amostra Padrão	90° da solda	30,1	3,5	1,7
	180° da solda	32,3	3,5	2,0

5.8 Ensaio de SSC

O ensaio de SSC possibilitou analisar a suscetibilidade do material em estudo à corrosão sob tensão em meio agressivo.

Após a finalização de 720 horas de teste, todas as amostras foram analisadas e nenhuma delas apresentou ruptura, nem foram observadas trincas nos CP's, conforme verificado na Figura 45.

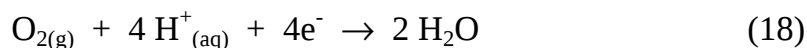


Figura 45 – Amostra de aço API 5L X65 após 720 horas de teste de SSC.

5.9 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Antes de realizar os ensaios de polarização potenciodinâmica, o potencial do aço API 5L X65 e do aço padrão na solução de NaCl 3,5%, pH 3 foram registrados em circuito aberto durante 30 minutos. Devido à elevada agressividade do meio nota-se que o E_{CA} tende a estabilizar-se rapidamente. Os valores de E_{CA} obtidos foram, respectivamente, -0,630 V e -0,718 V. Estes resultados mostram que no meio estudado o aço Padrão apresenta-se mais ativo, revelando que este material é mais susceptível ao ataque do cloreto.

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para amostras dos aços API 5L X65 e padrão são apresentadas na Figura 46. Através do ensaio de polarização observa-se que não há faixa de passividade, o que é característico de aços desta natureza em solução de NaCl 3,5 %. A região catódica é caracterizada por uma corrente de desprendimento de hidrogênio a potenciais mais negativos que -1,0 V, seguida de uma região de corrente limite, atribuída à reação de redução de oxigênio. Este comportamento mostra que a etapa que controla o processo de corrosão é a difusão de oxigênio no meio. A reação de redução de oxigênio em meio ácido é dada por:



Na região anódica, a corrente aumenta rapidamente, indicando a dissolução ativa de ambos os materiais.

Quando se compara os dois materiais, nota-se que estes apresentam comportamento similar, diferenciando apenas no valor da densidade de corrente de corrosão, que pode ser obtida diretamente da curva catódica, na região de corrente limite. Os valores de j_{corr} são $1,3 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e $2,1 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, respectivamente, para o aço API 5L X65 e para o aço padrão. Observa-se maior densidade de corrente de corrosão para o aço padrão em relação ao aço API 5L X65, embora a diferença seja pequena. Além disso, também foi verificado que o

aço API 5L X65 apresenta um potencial de corrosão, E_{corr} , ligeiramente mais positivo (-0,561 V), comparado ao aço padrão (-0,586 V), indicando um comportamento mais nobre para o primeiro.

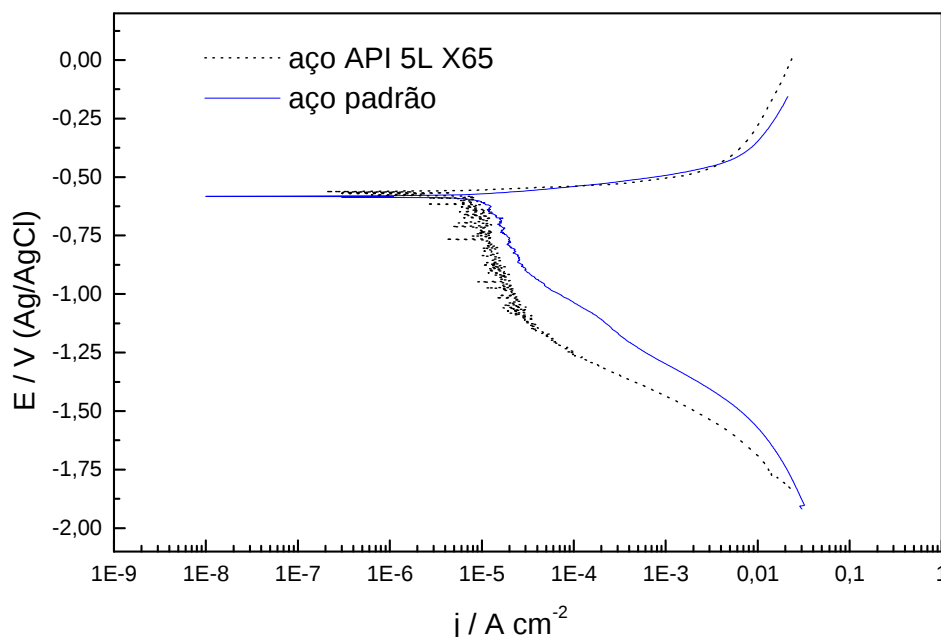


Figura 46 – Curvas de polarização para o aço API 5L X65 e Padrão obtidas em solução aerada naturalmente de NaCl 3,5%, pH 3.

5.10 Ensaio de voltametria cíclica

Os resultados obtidos do estudo da oxidação de hidrogênio sobre o aço foram realizados por voltametria cíclica, no intervalo de potenciais de -0,8 V a +1,0 V, a uma velocidade de varredura de potenciais de 5 mV s^{-1} em solução desaerada de tampão borato + EDTA 0,01 M, pH 8,4. A varredura de potenciais foi feita a partir de -0,8 V no sentido anódico. Em +1,0 V o potencial era invertido, registrando a curva catódica. Os voltamogramas cíclicos obtidos para o aço API 5L X65 e aço padrão antes e após a polarização catódica para a geração de hidrogênio sobre o eletrodo são mostrados nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

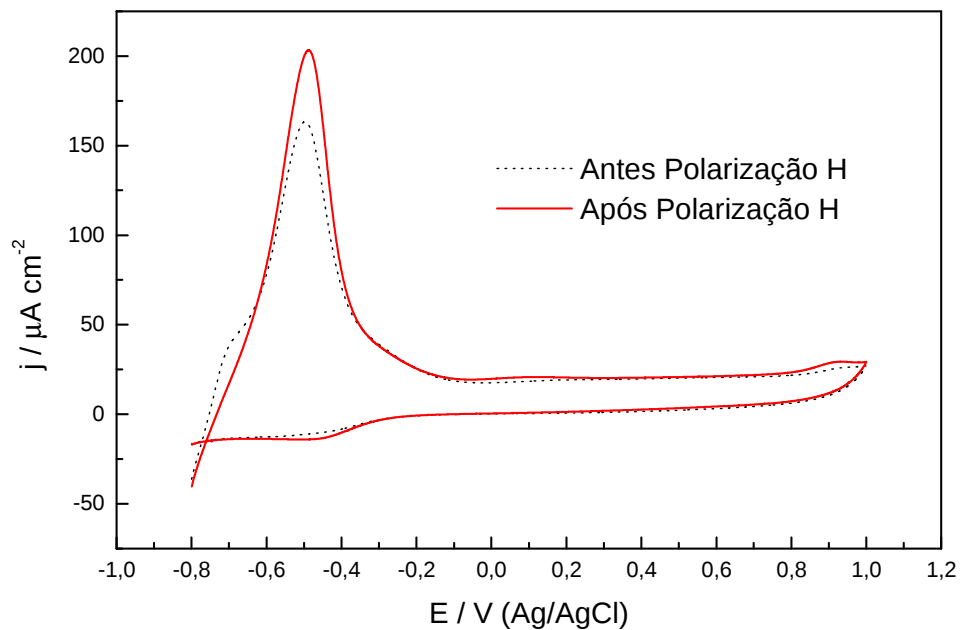


Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos antes e após geração de hidrogênio em solução TB + EDTA, pH 8,4 para o aço API 5L X65. Polarização do eletrodo por 2 horas na mesma solução.

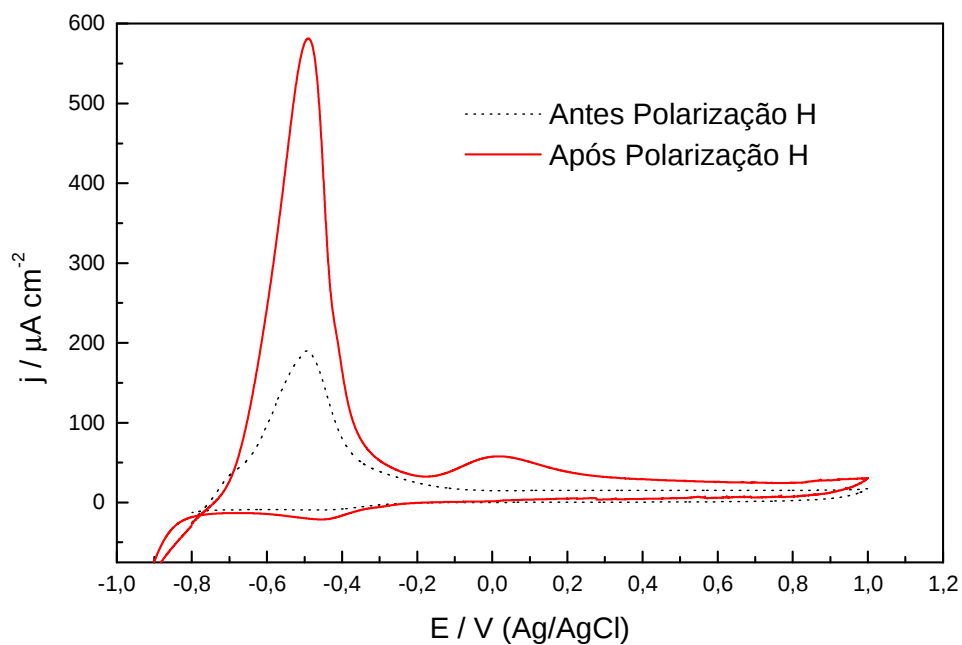


Figura 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos antes e após geração de hidrogênio em solução TB + EDTA, pH 8,4 para o aço padrão. Polarização do eletrodo por 2 horas na mesma solução.

Os voltamogramas para o aço API 5L X65 revelam na varredura crescente de potenciais, um perfil “j-E” que pode ser descrito com base na oxidação do ferro a hidróxidos de ferro (II), em $-0,55$ V, seguido de sua oxidação para formar espécies de ferro (III) em aproximadamente $0,0$ V e uma superfície passivada em potenciais maiores que $+ 0,2$ V. Acima desse potencial, o pequeno valor de corrente constante, que se estende até $+ 1,0$ V é atribuído ao crescimento de um filme passivo sobre o aço. Conforme o valor do potencial aumenta, na região de passividade o filme torna-se mais estável. Acima desse potencial ocorre a transpassivação (VELASCO, 2007; LI; LUO, 2004). Na varredura inversa ocorre a redução destas espécies de óxido/hidróxido em $-0,45$ V e a reação de formação de hidrogênio só ocorre em potenciais muito negativos.

Após a geração de hidrogênio (polarização) através da aplicação de uma corrente de -7 mA cm^{-2} por 2 horas, o voltamograma cíclico registrado no mesmo lado para o aço API 5L X65 revela um pico de corrente anódico de maior intensidade ($203 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$), enquanto antes da geração de hidrogênio, o máximo de corrente era de $163 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ (Figura 47). A carga relacionada à de oxidação após a geração de hidrogênio também mostra um aumento, indicando um aumento de área do eletrodo devido à desestabilização da camada de óxido e também pela absorção do hidrogênio pelo aço, porém este ocorre em pequena extensão (MODIANO, 2005).

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o aço padrão, Figura 48, são semelhantes ao obtidos para o aço API 5L X65, porém os picos de corrente de oxidação e de redução observados são maiores. Nota-se que sem a geração de hidrogênio o pico de corrente tem um valor de $188 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. Após a geração de hidrogênio por 2 horas, ocorre um aumento significativo do pico de corrente de oxidação para $580 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. O aumento da carga relacionada ao pico de oxidação é de cerca de três vezes. Este comportamento mostra que a absorção de hidrogênio pelo aço padrão é muito maior, quando comparado ao aço API 5L X65.

5.11 Ensaio de permeação de hidrogênio

O gráfico apresentado na Figura 49 mostra as curvas de permeação de hidrogênio obtidas para os aços API 5L X65 e padrão. A detecção da corrente de permeação é observada nos primeiros minutos de ensaio, sendo que se observa um aumento desse parâmetro até cerca de três horas, quando a corrente no lado da geração é desligada. Após esse tempo, a corrente diminui rapidamente, mostrando que a reação de oxidação do hidrogênio cessa a partir de alguns minutos.

O aumento lento da corrente de permeação indica que pode estar ocorrendo, no lado da geração de hidrogênio, a formação de óxido ou hidróxido de ferro ou a formação de gás (bolhas) na estrutura do material, que pode interferir no processo de permeação. Nota-se também uma oscilação de corrente, principalmente, para intervalos de tempos superiores a 30 minutos.

A análise das curvas de permeação mostra que a corrente para o aço Padrão aumenta mais rapidamente do que para o aço API 5L X65. Os valores de corrente observados após 185 minutos de ensaio são $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ (API 5L X65) e $24 \mu\text{A cm}^{-2}$ (padrão), respectivamente. Estes resultados revelam uma maior corrente de permeação para o aço padrão, o que está de acordo com o resultado obtido do estudo da oxidação do hidrogênio, no item 5.10.

As Figuras 50 e 51 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura do aço API X65 e do aço padrão, respectivamente, após a realização do ensaio de permeação. As imagens foram realizadas no lado da detecção do hidrogênio, onde foi realizada a eletrodeposição da camada de níquel. Observa-se a formação de trincas na camada de níquel devido ao hidrogênio que geralmente permeia através dos contornos de grão e diminui a estabilidade do filme passivo. As micrografias revelam que no aço API 5L X65 as trincas apresentadas no filme são menos acentuadas que no aço padrão, característico da menor carga de hidrogênio permeado no interior do aço.

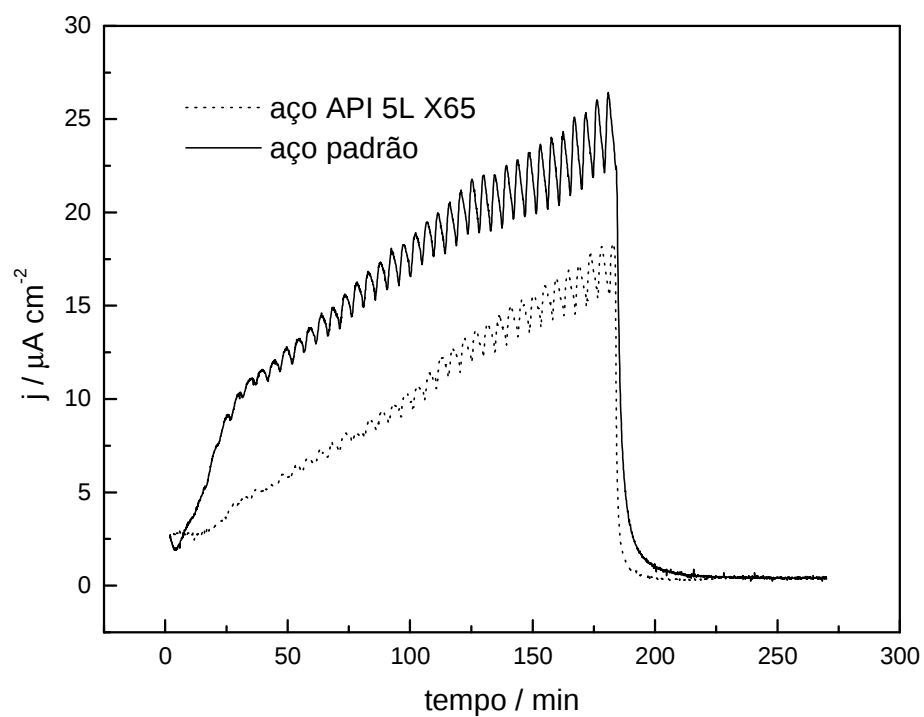
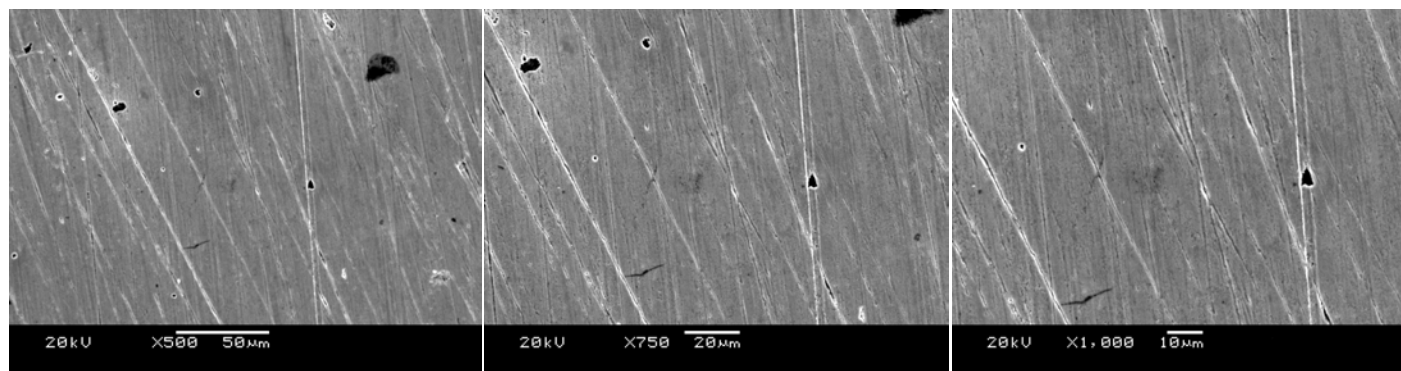


Figura 49 – Curvas de permeação de hidrogênio para o aço API 5L X65 e o aço padrão revestidos com Ni no lado da detecção. Geração de hidrogênio a -7 mA cm^{-2} em solução de TB + EDTA, pH 8,4. Potencial de detecção de hidrogênio (+0,25 V) em solução desaerada de TB, pH 8,4.

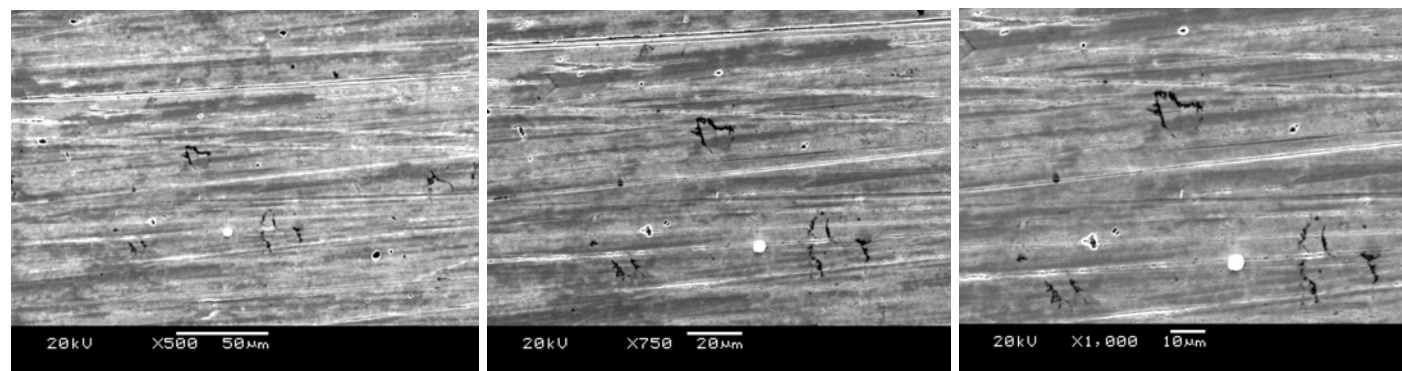


a)

b)

c)

Figura 50 – Imagens de MEV do aço API 5L X65 no lado da detecção (com eletrodeposição de níquel) após geração de hidrogênio a -7 mA cm^{-2} em solução de TB + EDTA, pH 8,4: a) 500x, b) 750x, c) 1000 x.



a)

b)

c)

Figura 51 – Imagens de MEV do aço padrão no lado da detecção (com eletrodeposição de níquel) após geração de hidrogênio a -7 mA cm^{-2} em solução de TB + EDTA, pH 8,4: a) 500x, b) 750x, c) 1000 x.

6 CONCLUSÕES

- Os resultados da caracterização do aço API5L X65MS PSL2, de acordo com os ensaios normalizados pela API 5L comprovaram que o material apresenta um elevado nível de pureza com baixíssimos teores percentuais de enxofre (0,001%) e fósforo (entre 0,005% e 0,006%); uma microestrutura muito refinada característica do processo de laminação controlada seguida pelo resfriamento acelerado; os resultados referentes aos ensaios mecânicos encontram-se dentro do especificado pela norma, sendo que as propriedades de alongamento no ensaio de tração e energia absorvida no ensaio de impacto apresentaram resultados muito expressivos, com médias de 53,8% e 365 J respectivamente, valores muito superiores ao mínimo especificado pela norma;
- Os resultados dos ensaios de corrosão de HIC (conforme norma NACE TM0284) e de SSC (conforme norma NACE TM0177) encontram-se dentro dos critérios especificados pelas normas acima. No caso do ensaio de HIC é importante ressaltar que embora a norma estabeleça que seja permitido um máximo de razões de trincas, todas as amostras ensaiadas não apresentaram nenhuma trinca;
- Através dos ensaios eletroquímicos ficou evidenciado que o material em estudo apresentou uma corrente de permeação de hidrogênio menor quando comparado a um material padrão. Os ensaios de polarização potenciodinâmica revelaram que o material apresenta uma menor densidade de corrente de corrosão e uma maior nobreza em solução de NaCl 3,5 %, pH 3.

A partir dos estudos realizados considera-se que o material (API5L X65MS PSL2) veio a responder o objetivo do trabalho proposto, indicando um desempenho superior à norma de fabricação do tubo, concluindo que o mesmo é adequado para utilização ao trabalho e ao ambiente que lhe é proposto.

REFERÊNCIAS

AL-MONSOUR, M.; ALFANTAZI, A. M.; EL-BOUJDAINI, M. Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel. **Material and Design**, v. 30, p. 4088-4094, May, 2009.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L**: Specification for line pipe. Washington, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM A370**: Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products. West Conshohocken, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM A751**: Standard test methods, practices, and terminology for chemical analysis of steel products. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1141**: Standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G148**: Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation and transport in metals by an electrochemical technique. West Conshohocken, 1997.

BÖES N.; ZÜCHNER, H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. **Journal less-common metals**, v. 49, p 223-240, 1976.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica**: princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Almedina. 1996.

CALDEIRA, E. A. 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 ...** São Paulo: ABM, 2005.

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

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z.; BECK, W. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. **Journal of the Electrochemical Society**, Baltimore, v. 110, p. 886-890, 1963.

FERREIRA, R. J.; GOMES, J. A. C. P.; JOIA, C. J. B. M. Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço API C110 utilizado na indústria de petróleo. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE MATERIAIS, 6., CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., 2002, Salvador. **Anais ...** Salvador: [s.n.], 2002 Disponível em <<http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE174.PDF>>. Acesso em 01 jun. 2009.

FORTES, C. **Mecânica da Fratura**. Contagem, 2003. 74p. Disponível em: <<http://www.esab.com.br/br/por/Instrucao/biblioteca/upload/ApostilaMecanicaFratura.pdf>>. Acesso em 06 jul. 2009.

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

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D. Resfriamento acelerado de chapas grossas: o futuro chegou. **Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.6, p. 103-105, 2006.

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D.; REIS J. S. S. Um panorama do desenvolvimento de chapas grossas e suas aplicações. **Corte & Conformação de Metais**, São Paulo, v.6, p. 78-93, 2006.

GRAY, J. M. **A guide for understanding & specifying chemical composition of high strength linepipe steels**. EWI Microalloying. June 2007. Technical Report

HILLENBRAND, H. G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM, 1., 2001, Orlando. **Proceedings** ... Ratingen; Europipe, 2001. Disponível em:
<http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/f_science.htm>. Acesso em: 10 dec. 2009.

IOPE. **Curvas de Polarização**. São Paulo, 2009. 11p. Disponível em:
<http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm>. Acesso em: 01 nov. 2009.

LI, S. Q. W. S.; LUO, J. L. Chronopotentiometric responses and capacitance behaviors of passive film formed on iron borate buffer solution. **Journal Electrochemical Society**, v. 151, p. B220-B226, 2004.

MARCELO, A. L.; TOKIMATSU; R. C.; FERREIRA, I. Hydrogen embrittlement in an AISI 1045 steel component of the sugarcane industry. **Material and Design**, Surrey, v.16, 468-474, 2009.

MODIANO, S. et al. Changes on iron electrode surface during hydrogen permeation in borate buffer solution. **Electrochimica Acta**, New York, v. 53, p. 3670-3679, 2007.

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

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE MR 0175**: – Petroleum and natural gas industries – materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production. Houston, 2001.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM 0177**: Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. Houston, 2005.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM 0284**: Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. Houston, 2003.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.

OLIVEIRA, S. P.; MIRANDA P.E.V. **Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços**. Rio de Janeiro, 2006. 23p. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10111/index.html>>. Acesso em 01 dez.2009.

PEREZ, T. E.; GRAY, J. M. **Physical metallurgy: hydrogen induced cracking**. Pindamonhangaba: TenarisConfab. 2008. 27 p.

QUELHAS, K. A. S. **Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico**. 2007. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

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

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio**. 2007. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, M. C. **Determinação experimental da tenacidade à fratura da zona termicamente afetada de junta soldada de aço API X80**. 2009. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SILVA, M. C. **Caracterização das propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço API 5L X80 e determinação experimental de curvas J-R para avaliação da tenacidade a fratura**. 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Naval e Oceânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

TENARISCONFAB. **Tubos para Condução (Line Pipe)**. Pindamonhangaba, 2008. 16p. Disponível em: <<http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/prensa/catalogos.aspx>>. Acesso em: 01 dez. 2009.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VOESTALPINE GROBBLECH GMBH. **Linepipe plates for sour service**. Linz, 2009. 6p. Disponível em: < http://www.voestalpine.com/grobblech/en/products/heavy_plates/linepipe_plates.html >. Acesso em: 18 jan. 2010.