

MARIANA CRISTINA DE OLIVEIRA

Efeito da deformação plástica na corrosão do aço API 5L X65 em solução ácida de NaCl

Guaratinguetá - SP
2018

Mariana Cristina de Oliveira

Efeito da deformação plástica na corrosão do aço API 5L X65 em solução ácida de NaCl

Trabalho de Pós Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Eduardo Norberto Codaro
Coorientadora: Heloisa Andréa Acciari

Guaratinguetá - SP
2018

O48e	Oliveira, Mariana Cristina de Efeito da deformação plástica na corrosão do aço API 5L X65 em solução ácida de NaC / Mariana Cristina de Oliveira – Guaratinguetá, 2018. 100 f : il. Bibliografia: f. 95-100 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro Coorientadora: Profª Drª Heloisa Andréa Acciari 1. Aço – Corrosão 2. Gás liquefeito de petróleo – Tubulações 3. Microestrutura 4. Indústria petrolífera I. Título. CDU 620.193(043)
------	---

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
 Ana Cristina Figueiredo Loureiro
 Bibliotecária CRB-8/7094

MARIANA CRISTINA DE OLIVEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO

DE

“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

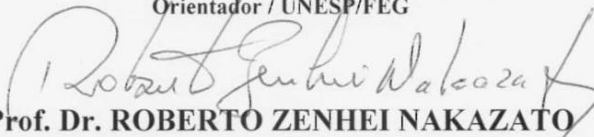
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr.ª Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG


Prof. Dr. ROSINEI BATISTA RIBEIRO
UNIFATEA

DADOS CURRICULARES

MARIANA CRISTINA DE OLIVEIRA

NASCIMENTO	27.10.1991 – Cachoeira Paulista / SP
FILIAÇÃO	Antonio Carlos de Oliveira Sylvia Julieta de Oliveira
2010/2015	Engenharia Mecânica – Engenheira Mecânica Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho

dedico este trabalho
de modo especial, aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça, e a Nossa Senhora Aparecida. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro*, e minha co-orientadora *Prof. Dr. Heloisa Andréa Acciari* pela orientação e auxílio de vocês durante todo o trabalho aqui apresentado,

aos professores *Rogério Hein* e *Roberto Nakazato* pela ajuda e dedicação durante o desenvolvimento do trabalho,

a *Natália Oliveira*, *Jhone Eleotério*, e *Daiana Mimoso* pelo apoio, incentivo e confiança em meu trabalho,

as minhas companheiras da *República Tomara que Caia* pelo incentivo e apoio em minha carreira.

.

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar num sonho que se tem, ou que seus planos nunca vão dar certo, ou que você nunca vai ser alguém”

Renato Russo

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da deformação plástica no comportamento corrosivo de oleodutos em ambiente ácido contendo cloreto de sódio. As tubulações trabalham em ambiente altamente corrosivo e estão sujeitas à deformação plástica, o que altera as propriedades mecânicas do aço. Com isso é necessário avaliar a integridade da tubulação em serviço. Para tanto retirou-se amostras de uma tubulação do aço de baixo carbono API 5L X65, um dos mais utilizados pela indústria do petróleo e gás para fabricação de tubulações de transporte. As amostras foram deformadas plasticamente em 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0% e 2,5% por meio de um ensaio de tração. A microestrutura das amostras deformadas foi caracterizada, através da microscopia óptica e eletrônica de varredura, apresentando uma matriz de ferrita – perlita fina. Uma nova análise microestrutural foi realizada após os ensaios de corrosão, indicando que o aço sofre um processo de corrosão generalizada. Para avaliar o comportamento corrosivo foram realizados testes laboratoriais de imersão e eletroquímicos para caracterizar o processo corrosivo em solução ácida contendo 3% de cloreto de sódio. O teste de imersão teve a finalidade de comparar a perda de massa de uma amostra sem deformação plástica e outra com deformação plástica de 2,5%. Os resultados indicaram que não há diferença significativa entre as amostras. Utilizou-se as técnicas eletroquímicas de OCP, polarização de Tafel, EIS e Permeação de hidrogênio, em todas as técnicas verificou-se que o processo de corrosão é uniforme. O processo de corrosão não apresentou variação significativa devido à deformação plástica, porém indicou que a deformação plástica aumenta a suscetibilidade à permeação de hidrogênio no aço.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria Petrolífera. API 5L X65. Microestrutura. Corrosão.

ABSTRACT

This work aims to investigate the influence of plastic deformation on the corrosive behavior of pipelines in acidic environment containing sodium chloride. The pipelines work in a highly corrosive environment and are subject to plastic deformation, which alters the steel's mechanical properties. Therefore, integrity assessment of a pipeline in service is necessary. For this purpose, samples were taken from a pipeline of API 5L X65 low carbon steel, one of the most used by the oil and gas industry to manufacture transport pipelines. The samples were plastically deformed in 0.5%; 1.0%; 1.5%; 2.0% and 2.5% by a tensile test. The microstructure of deformed samples was characterized by optical and scanning electronic microscopy, presenting a fine ferrite and pearlite matrix. A new microstructural analysis was performed after the corrosion tests, indicating that the corrosion process is uniform. The corrosive behavior was assessed by laboratory immersion and electrochemical tests to characterize the corrosive process in acid solution containing sodium chloride 3%. The immersion test was used to compare the mass loss between a sample without plastic deformation and another 2,5% plastic deformed. The results indicated that there was no significant difference between the samples. It was used the OCP, polarization of Tafel, EIS and Hydrogen Permeation electrochemical techniques, all techniques showed a uniform corrosion process. The corrosion process did not present significant variation due to the plastic deformation, however it indicated that the plastic deformation increases the susceptibility to the hydrogen permeation in the steel.

KEYWORDS: Oil Industry. API 5L X65. Microstructure. Corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática do processo UOE-SAWL de fabricação de tubos	26
Figura 2 – Profundidade de deformações em diferentes metais devido ao método de corte ..	28
Figura 3 – Erro em função do tamanho da amostra.....	31
Figura 4 – Arranjo experimental para determinação do potencial de. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência	32
Figura 5 – Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.....	33
Figura 6 – Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO ₃	33
Figura 7 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo	34
Figura 8 – Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por ativação.....	35
Figura 9 – Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por difusão	36
Figura 10 – Representação esquemática do método de extrapolação da reta de Tafel. E _e = potencial de equilíbrio; i _o = densidade de corrente de troca	37
Figura 11 – Ciclo natural do potencial em corrente alternada.....	38
Figura 12 – Comportamento elétrico da dupla camada.....	39
Figura 13 – Representação de Nyquist	39
Figura 14 – Representação de Bode variando o logaritmo da impedância em função do logaritmo da frequência	40
Figura 15 – Representação de Bode variando o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência	41
Figura 16 – Posição para retirada de amostras em tubos SAWL, conforme norma API 5L: transversal a 90° da solda	45
Figura 17 – Amostras para ensaio de tração, conforme norma ISO 6892-1 (a) foto real (b) ilustração com as dimensões das amostras	46
Figura 18 – Corpo de prova posicionado na máquina de tração BPC-FI600HN-F15.....	47
Figura 19 – Gráficos de Tensão versus Deformação: (a) “Deformação 0,5%”; (b) “Deformação 1,0%”; (c) “Deformação 1,5%”; (d) “Deformação 2,0%”; (e) “Deformação 2,5%”	48
Figura 20 – Esquema de retirada dos corpos de prova de uma amostra de tubo API5LX65..	50
Figura 21 – Prensa de embutimento Arotec PRE 300 Mi	51
Figura 22 – Corpo de prova lixado e polido.....	51

Figura 23 – Microscópio óptico ZEISS Imager.Z2m	52
Figura 24 – Esquema de uma matriz 10 X 10 sobre a amostra	53
Figura 25 – Politriz Struers modelo DP-10, Panambra	54
Figura 26 – Banho Ultrassônico, Thornton	54
Figura 27 – Arranjo experimental para ensaios eletroquímicos	55
Figura 28 – Potenciostato PGSTAT 302N, Metrohm	56
Figura 29 – Arranjo experimental para ensaios de ruído eletroquímico	57
Figura 30 – Arranjo experimental utilizado para eletrodeposição de níquel sobre uma das faces do eletrodo de trabalho, aço API 5L X65	58
Figura 31 – Arranjo experimental utilizado nos ensaios de permeação de hidrogênio	59
Figura 32 – Arranjo experimental utilizado nos ensaios de imersão	60
Figura 33 – Imagens obtidas por microscopia óptica do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%	61
Figura 34 – MEV com ampliação de 10000 vezes do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%	63
Figura 35 – Imagens obtidas por microscopia óptica do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica após a corrosão: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%	65
Figura 36 – Curvas de potencial em circuito aberto do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%	66
Figura 37 – Curvas de polarização por Tafel do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%	67
Figura 38 – Diagrama de dispersão da resistência de polarização a partir das curvas de Tafel do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica	71
Figura 39 – Diagrama de dispersão do potencial de corrosão e potencial de OCP a partir das curvas de OCP e polarização por Tafel do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica	72
Figura 40 – Curvas de potencial em circuito aberto do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%	73

Figura 41 – Diagramas de EIS obtidos no formato de Nyquist do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.....	74
Figura 42 – Diagramas de EIS obtidos no formato de Bode do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.	75
Figura 43 – Circuito elétrico equivalente	76
Figura 44 – Diagramas de Nyquist do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, em um meio ácido normatizado (NACE 177-A). Resultados experimentais (—□—) e calculados (—■—) para diferentes condições de deformação plástica	78
Figura 45 – Ruídos de potencial e de corrente no domínio do tempo para aço API 5L X65 sem deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), em diferentes tempos após imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h	80
Figura 46 – Ruídos de potencial e de corrente no domínio do tempo para aço API 5L X65 com 2,5% de deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), em diferentes tempos após imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h	81
Figura 47 – Ruídos de potencial e de corrente para aço API 5L X65 sem deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), a 0h após imersão: (a) potencial no domínio do tempo; (b) corrente no domínio do tempo; (c) PSD _E ; (d) PSD _I ; (e) R _{sn} – antes da remoção da tendência DC; (f) R _{sn} – após a remoção da tendência DC.....	82
Figura 48 – Ruídos de potencial e de corrente para aço API 5L X65 com 2,5% de deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), a 0h após imersão: (a) potencial no domínio do tempo; (b) corrente no domínio do tempo; (c) PSD _E ; (d) PSD _I ; (e) R _{sn} – antes da remoção da tendência DC; (f) R _{sn} – após a remoção da tendência DC.....	83
Figura 49 – Resistência do sinal ruído para aço API 5L X65 sem deformação plástica em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), após diferentes tempos de imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h; (f) 22h.....	85
Figura 50 – Resistência do sinal ruído para aço API 5L X65 com 2,5% de deformação plástica em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), após diferentes tempos de imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h; (f) 22h	86
Figura 51 – Curvas de permeação de hidrogênio do aço API 5L X65 revestido com Ni (-5 mA/cm ² por 10 min) obtidas em tampão borato (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio em tampão borato + EDTA 0,01 M, sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.....	87

Figura 52 – Curvas de permeação de hidrogênio do aço API 5L X65 revestido com Ni (-5 mA/cm ² por 10 min) obtidas em tampão borato (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio em tampão borato + EDTA 0,01 M, sob diferentes condições de deformação plástica.....	88
Figura 53 – Representação das amostras utilizadas para os ensaios de imersão	90
Figura 54 – Perda de massa por área em relação a cada ciclo de imersão do processo de decapagem para todas as condições de deformação plástica e amostras: (a) 0% - 1; (b) 0% - 2; (c) 2,5% - 1; (d) 2,5% - 2.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço API 5L X65 PSLX	23
Tabela 2 – Fração volumétrica de fases presentes no aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação.....	62
Tabela 3 – Razão de aspecto dos grãos do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação	64
Tabela 4 – Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 0%.....	69
Tabela 5 – Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 0,5%.....	69
Tabela 6 – Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 1,0%.....	69
Tabela 7 – Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 1,5%.....	70
Tabela 8 – Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 2,0%.....	70
Tabela 9 – Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 2,5%.....	70
Tabela 10 – Valores médios dos potenciais de corrosão	74
Tabela 11 – Valores dos elementos do circuito elétrico.....	77
Tabela 12 – Valores médios de resistência de corrosão	79
Tabela 13 – Corrente de permeação do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, após atingir um estado estacionário	89
Tabela 14 – Volume mínimo necessário de solução para teste de imersão conforme a norma ASTM G31 72	90
Tabela 15 – Perda de massa para cada condição de deformação	90
Tabela 16 – Porcentagem de massa perdida nas amostras	92

LISTA DE SÍMBOLOS

E_r^*	erro atrelado a um grupo de medições
σ	desvio padrão das medições
Z	nível de confiança estatística desejado
n	número de medições
ET	eletrodo de trabalho
ER	eletrodo de referência
CE	contra eletrodo
E_e	potencial de equilíbrio
i_o	densidade de corrente de troca
i_{corr}	corrente de corrosão
R_p	resistência à polarização
β_a	coeficiente de inclinação do ramo anódico
β_c	coeficiente de inclinação do ramo catódico
$\omega_{m\acute{a}x}$	frequência máxima
C	capacitância do capacitor
R_2	resistência à polarização
ET1	eletrodo de trabalho 1
ET2	eletrodo de trabalho 2
R_n	resistência ao ruído eletroquímico
FFT	transformada rápida de Fourier
PSD	densidade espectral de potência
PSD_E	densidade espectral de potência do potencial
PSD_I	densidade espectral de potência da corrente
R_{sn}	resistência do ruído espectral
R_s	resistência da solução
CPE	capacitor
R_{ct}	resistência do capacitor
L	indutor
R_L	resistência do indutor
M_i	massa antes de iniciar o ensaio de imersão
M_f	massa ao final do processo de decapagem
A_t	área total da amostra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVO	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	AÇOS ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA.....	22
3.2	API 5L X65 PSL2	22
3.2.1	Influência da composição química dos aços API	23
3.2.1.1	Carbono	23
3.2.1.2	Manganês	23
3.2.1.3	Silício.....	24
3.2.1.4	Enxofre	24
3.2.1.5	Fósforo.....	24
3.2.1.6	Nióbio	24
3.2.1.7	Vanádio.....	25
3.2.1.8	Titânio.....	25
3.3	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS TUBOS: “UOE – SAWL”	25
3.4	ANÁLISE METALOGRÁFICA	26
3.4.1	Confecção dos corpos-de-provas e preparação de suas superfícies	27
3.4.2	Microscopia Óptica	29
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.5	ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICOS	30
3.5.1	Potencial Circuito Aberto	31
3.5.2	Polarização de Tafel	34
3.5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	37
3.5.4	Ruído Eletroquímico	41
3.5.5	Permeação de Hidrogênio	42
3.6	ENSAIOS DE IMERSÃO – PERDA DE MASSA.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45
4.2	METALOGRAFIA.....	50
4.2.1	Preparação das Superfícies.....	50
4.2.2	Microscopia Óptica	52
4.2.3	Microscopia Eletrônica De Varredura	53

4.3	ENSAIOS DE CORROSÃO	53
4.3.1	Ensaio Eletroquímico	53
4.3.1.1	Potencial em Circuito Aberto	56
4.3.1.2	Polarização de Tafel	56
4.3.1.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	56
4.3.1.4	Ruído Eletroquímico	57
4.3.1.5	Permeação de Hidrogênio.....	57
4.3.2	Ensaio de Imersão	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA.....	61
5.2	MEDIDAS DE OCP E POLARIZAÇÃO DE TAFEL	65
5.3	MEDIDAS DE OCP E EIS	72
5.4	MEDIDAS DE RÚIDO ELETROQUÍMICO	80
5.5	PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	86
5.6	ENSAIO DE IMERSÃO	89
6	CONCLUSÃO	93
7	TRABALHOS FUTUROS	94
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é o maior problema global em indústrias e representa um gasto de dois trilhões e meio de dólares no mundo, devido a reparo e substituição de componentes danificados. No setor de óleo e gás, a corrosão tem papel mais relevante, pois é responsável por 25% das falhas dos materiais (CAINES et al., 2017; MERESHT; FARAHANI; NESHATI, 2012; TERZI; MAINIER, 2008).

Os aços carbono microligados são os mais utilizados pela indústria do petróleo e gás, dessa forma, aços API são desenvolvidos para serem utilizados na fabricação de oleodutos, sendo inicialmente utilizados os de grau X52 e com o aumento da demanda no mercado de energia, foram sendo utilizados os de grau superior para obter aços com resistência mecânica superior sem prejudicar a tenacidade e soldabilidade dos mesmos. Além da preocupação em fabricar novos oleodutos, há também a manutenção dos oleodutos em serviço. Defeitos semelhantes à rachaduras na tubulação vêm sendo avaliados principalmente com o uso de diagramas de análise de falhas na zona soldada e termicamente afetada (FRAGIEL et al., 2007; HASHEMI, 2011; KORCZAK, 2004; LEE et al., 2004; LÚCIA; BRITO; NUNES, 2000; MISSENO; MORILLA, 2012).

As tubulações empregadas para transporte e extração em trabalho *offshore* estão submetidas a condições ambientais e operacionais severas, percorrendo longas distâncias e trabalhando sob altas pressões (até 80% de seu limite mínimo de escoamento especificado). Essas condições causam deterioração do aço que com o tempo tem como principal problema a perda de sua seção transversal, colocando em risco a segurança de se utilizar uma tubulação envelhecida. As tubulações de transporte podem levar elementos corrosivos, tais como: água, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Além de areia que quando presente, causa danos à superfície interna do tubo por meio de impacto mecânico. Tubulações que transportam óleo cru, sofrem corrosão causada pelos ácidos orgânicos dissolvidos no mesmo. Sabe-se que o ácido naftênico aumenta consideravelmente a corrosão dos aços em operação a temperaturas acima de 200°C. Dessa forma, os projetos devem incorporar a análise determinística e probabilística das fontes de risco e quantificá-las, visando reduzir a falhas catastróficas (AHAMMED, 1998; HASAN et al., 2012; HASHEMI; MOHAMMADYANI, 2012; HASHEMI, 2009; RIOS et al., 2016; TERZI; MAINIER, 2008; ZHAO et al., 2016).

Utiliza-se métodos determinísticos para avaliar a confiabilidade de uma tubulação com defeitos causados pela corrosão, o problema principal é a incapacidade do método prever a probabilidade de falha dessa tubulação durante sua vida útil com base na resistência e carga da

mesma. Para sanar esse problema, tem sido amplamente utilizados métodos probabilísticos, como: modelo de pressão de falha modificado B31G, primeira-ordem segundo-momento, entre outros. Embora o método B31G seja amplamente utilizado, sua eficiência é satisfatória quando a tubulação apresenta defeitos de corrosão pequenos, porém o mesmo não se pode afirmar para tubulações com longos defeitos em espiral (AHAMMED, 1998; HALLEN; CALEYO; GONZA, 2002).

A presença de sulfeto de hidrogênio é preocupante, pois pode causar dois grandes problemas: craqueamento induzido por hidrogênio e trincamento sob tensão de sulfeto. As tubulações de transporte trabalham muitas vezes em ambientes ácidos, que combinados a presença de sulfeto de hidrogênio retardam a recombinação dos átomos de hidrogênio ao hidrogênio molecular. Como resultado, há mais átomos de hidrogênio difundidos na superfície do aço, o que facilita o craqueamento da tubulação (FRAGIEL; SERNA; PÉREZ, 2005; LI et al., 2017; MOHTADI-BONAB; SZPUNAR; RAZAVI-TOUSI, 2013; PARK et al., 2008). Mohtadi-Bonab e colaboradores (2016) afirmam que 37% das falhas dos oleodutos, ocorridas entre 1991 e 2004 estavam relacionadas ao craqueamento.

Há também o problema de tensões residuais que afetam a capacidade de carga do material quando submetido a tensões externas. Essas tensões reduzem a resistência à flambagem, à fratura e à fadiga das tubulações devido ao processo de soldagem a que são submetidas (JU et al., 2003).

A corrosão na parede interna da tubulação, comumente referida como corrosão do dióxido de carbono, de uma tubulação apresenta um risco de falha significativo, visto que pode causar redução da espessura da parede do tubo e perda da capacidade de suportar determinada pressão. Com o passar do tempo o risco aumenta, pois, a corrosão interna aumenta com o tempo. Os defeitos causados pela corrosão interna podem ser distribuídos no sentido radial, circunferencial e axial. Vários testes físicos ou simulação numérica foram desenvolvidos para definir a resistência remanescente do aro da tubulação e com isso avaliar a segurança de transportar determinado fluido sem que haja ruptura ou explosão da tubulação. A química da água tem papel importante nesse tipo de corrosão, já que pode conter várias espécies, como: alta concentração de sais, dióxido de carbono e/ou sulfeto de hidrogênio dissolvidos e ácidos orgânicos que irão acelerar ainda mais o processo de corrosão. Dessa forma, faz-se necessário a implementação de um plano de monitoramento de corrosão interna, no qual corpos de prova de perda de massa e sondas de resistência elétrica são instalados no interior do duto, informando a taxa de corrosão interna na tubulação (HASAN et al., 2012; IDE; ROSOSTOLATO, 2001; MERESHT; FARAHANI; NESHATI, 2012; NES, 2007).

A dificuldade de prever e detectar a corrosão é o que justifica ser considerada o maior problema global. No caso da corrosão localizada, por exemplo, as falhas ocorrem porque há grande dificuldade em mensurar a corrosão. Este mecanismo de corrosão merece atenção, pois causa danos locais que se propagam rapidamente, resultando muitas vezes em uma falha catastrófica do material (HOU et al., 2016; IDE; ROSOSTOLATO, 2001).

A corrosão localizada por pites atua como pontos de concentração de tensão que quando combinados com ciclos mecânicos podem causar deformações plásticas e pontos potenciais de início de trincas. Dessa forma, fez-se importante analisar o comportamento de uma tubulação de aço API X65 sob ciclo de fadiga. As superfícies de fraturas apresentam um início de fissura com propagação da trinca e uma área de sobrecarga. Em baixas tensões somente um início de trinca foi observado, enquanto tensões maiores apresentaram vários inícios de trincas, demonstrando que maiores tensões causam aumento na deformação plástica e diminuição da vida útil da tubulação (FATOBA; AKID, 2014).

Outro tipo de corrosão muito difícil de ser detectada é a corrosão sob revestimento, pois a visualização é improvável, o que faz com que o processo de corrosão continue se desenvolvendo até que por inspeção ou por falha do material seja descoberto (CAINES et al., 2017).

As tubulações de transporte de gás natural podem sofrer trincamento por corrosão sob pressão. Geralmente esse tipo de defeito ocorre no exterior do tubo, apresentando rachaduras, que requerem reparo ou substituição da tubulação. Uma das formas de interromper a propagação dessas trincas, quando não são críticas, é isolar o material do meio corrosivo, revestindo a área que contém a trinca. O problema é que essas tubulações estão sujeitas a ciclos de pressão diários devido a demanda, esses ciclos não representam ameaça para uma tubulação sem danos, porém as trincas adormecidas presentes na tubulação começam a se propagar através do processo de fadiga, conforme mostrado em um estudo com uma amostra do aço API 5L X65 (GAMBOA; LINTON; LAW, 2008).

A microestrutura tem um papel importante no processo de corrosão, neste sentido, desenvolveu-se um estudo para avaliar como as funções protetivas da camada de produtos de corrosão são afetadas pelos microconstituintes. Sabe-se que íons de cloreto presentes no eletrólito podem se infiltrar através de defeitos na camada de produtos corrosivos protetiva e causar corrosão no metal da tubulação. A zona de solda de uma amostra do tubo API X70 foi tratada termicamente e imersa em uma solução contendo cloreto por 90 dias para formação da camada de produtos de corrosão. Análises microestruturais através de microscopia eletrônica realizadas antes e após o tratamento mostraram que o tratamento térmico melhorou a densidade

e a distribuição da camada protetiva, o que dificultou o acesso dos íons cloreto à superfície do tubo. A técnica de espectroscopia de impedância mostrou que a resistência a transferência de carga atingiu valores mais próximos entre si em todas as zonas da área de solda (metal base, zona termicamente afetada, metal de solda) após o tratamento térmico (ALIZADEH; BORDBAR, 2013).

Além disso, as tubulações estão sujeitas a forças externas: subsidência do solo, movimentação da água marítima, impactos de terceiros, flexão a frio e flambagem, entre outras que podem danificar a tubulação e causar fraturas. Impactos à tubulação podem causar rompimento principalmente por fratura dúctil, pois alteram as propriedades mecânicas dos mesmos, como resistência a tração, resistência a deformação e tenacidade à fratura. Os defeitos de entalhes podem ser causados por deformações plástica, que afetam a capacidade de carga da tubulação, reduzem sua espessura e colocam em risco sua integridade (BAEK et al., 2012; HASHEMI, 2009).

Uma pré-deformação altera as propriedades de tensão e tenacidade à fratura de uma tubulação, sendo importante avaliar a integridade da mesma. Com este propósito, amostras de uma tubulação de aço API X65 foram deformadas plasticamente em 1,5%; 5% e 10% e suas propriedades mecânicas foram analisadas. A análise microestrutural mostrou que a deformação plástica alongou a estrutura fina de ferrita-perlita. Ensaio de tração mostraram que a resistência à tração não foi alterada significativamente, porém a tenacidade à tração diminuiu com o aumento da pré deformação aplicada. A pré deformação de 5% e 10% causaram aumento significativo da resistência ao escoamento e à tração. Verificou-se que trincas no sentido longitudinal do tubo pré deformado tem maior suscetibilidade à propagação do que trincas no sentido circunferencial. Com o aumento da pré deformação, as mostras apresentaram aumento da taxa de fratura frágil e diminuição da taxa de fratura dúctil (BAEK et al., 2010).

Tendo em vista todos os problemas que a corrosão representa para uma tubulação em serviço e sabendo que a tubulação está exposta à deformação plástica que altera as propriedades do aço, fez-se importante investigar o comportamento corrosivo de um aço deformado plasticamente. O presente estudo analisa o comportamento corrosivo com o uso de técnicas eletroquímicas e de corrosão rápida, utilizando seis amostras do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica.

2 OBJETIVO

Analisar o comportamento corrosivo do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica: 0%; 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0% e 2,5%; utilizando técnicas eletroquímicas tradicionalmente usadas nas pesquisas em corrosão, tais como: medidas de potencial em circuito aberto, obtenção das curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Analisar a microestrutura do aço utilizando microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Fazer uma correlação dos dados eletroquímicos, obtidos a partir das curvas resultantes, com a análise metalográfica.

Verificar se a deformação plástica tem influência sobre o comportamento corrosivo obtido como resposta.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA

Os aços comumente utilizados são classificados de acordo com a sua composição. Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) possuem baixo teor de carbono, no máximo 0,30%. Eles apresentam boa resistência mecânica, soldabilidade e tenacidade. Geralmente pequenas quantidades de elementos de liga são adicionadas para atingir durezas acima de 350 MPa. Normalmente são empregados na construção civil, componentes automotivos, vasos de pressão e tubulação de longos trechos (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; MISSENO; MORILLA, 2012; MONTE, 2013).

Os aços ARBL devem apresentar alta tensão de escoamento a fim de prevenir uma deformação plástica generalizada. Para evitar uma fratura frágil, aquela que ocorre abruptamente, os aços também devem apresentar tenacidade elevada. Como na maioria das vezes, os aços precisam ser conformados mecanicamente para sua aplicação, é importante que apresentem boa formabilidade. Outra característica imprescindível é uma boa soldabilidade, na qual o aço tenha suas propriedades pouco modificadas na junta do material com a solda, garantindo uma montagem confiável e sem muitas preocupações (SILVA; MEI, 2010).

Dessa forma, vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de melhorar cada vez mais as propriedades dos aços ARBL. A evolução dos aços inclui mecanismos de produção que reduzam os grãos, obtendo grãos cada vez mais finos, que resultam em um aumento da resistência mecânica e da tenacidade, sem alterar a soldabilidade e a ductilidade. Para melhorar a soldabilidade reduziu-se a concentração de carbono no aço (SILVA; MEI, 2010).

São bastante utilizados pela indústria do petróleo e gás pelas características físicas apresentadas. O Instituto Americano do Petróleo (API) é responsável por classificar e criar normas que regem esses aços. Os aços são classificados de acordo com o nível de especificação (PSL1 ou PSL2), tipo de tubulação, composição química, propriedades de tensão, limite de escoamento, entre outros (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2013; FRAGIEL; SERNA; PÉREZ, 2005).

3.2 API 5L X65 PSL2

O aço API 5L X65M PSL2 é fabricado de acordo com a norma API 5L. Os dois dígitos numéricos após a letra X especifica o limite de escoamento mínimo especificado do material,

neste caso, 450 MPa, o sufixo M significa a condição de entrega do produto (neste caso aço termomecanicamente formado) 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) (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2013; LÚCIA; BRITO; NUNES, 2000).

Sua composição química é mostrada na Tabela 01. Note que os valores de porcentagem em massa descritos são os valores máximos aceitáveis pela norma, dessa forma, pode haver variação entre os aços encontrados no mercado (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2013).

Tabela 01 – Composição química do aço API 5L X65 PSLX

Fração em massa, baseada em análises de calor e produto							
% Máxima							
C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
0,12	0,45	1,60	0,025	0,015	Nb + V + Ti ≤ 0,15 %		

Fonte: (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2013).

O processo de laminação, resfriamento e a composição química do aço são o que garantem ao mesmo um aumento das suas características: resistência mecânica e soldabilidade (OGATA, 2009).

3.2.1 Influência da composição química dos aços API

3.2.1.1 Carbono

É o elemento de liga mais comum encontrado nos aços. É responsável por aumentar a dureza. Quanto maior a concentração de carbono no aço, maior será sua temperabilidade e menor sua soldabilidade. Quando adicionado ao ferro forma ferrita, austenita e o carboneto Fe_3C (componente da perlita) (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; LEITE, 2011).

3.2.1.2 Manganês

É encontrado na maioria dos aços como elemento de liga. Causa endurecimento acentuado da ferrita e alta diminuição da sua plasticidade. Forma sulfeto de manganês, neutralizando a fragilidade causada pelo sulfeto de ferro. Por outro lado, o sulfeto de manganês

pode formar inclusões no interior da matriz que representam pontos de concentração de tensões no material, resultando na diminuição da ductilidade e tenacidade do mesmo (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; LEITE, 2011; OGATA, 2009; SILVA; MEI, 2010).

3.2.1.3 Silício

Considerado um elemento de liga essencial na maioria dos aços. Aumenta a resistência do aço e a resistência à oxidação. Causa endurecimento da ferrita, inferior ao Mn e superior ao P. Não forma carbonetos em aços e aumenta a suscetibilidade à decarbonetação. É adicionado ao aço fundido para remover oxigênio e com isso reduzir a porosidade do material, podendo formar inclusões de dióxido de silício (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; LEITE, 2011; OGATA, 2009; SILVA; MEI, 2010).

3.2.1.4 Enxofre

É considerado uma impureza do aço. Quando combinado com o manganês, forma sulfeto de manganês que reduz a energia absorvida no ensaio Charpy de impacto transversal, o que facilita a propagação de fratura frágil no material. Em alguns casos, o enxofre é adicionado à aços especiais para aumentar sua usinabilidade (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; LEITE, 2011; OGATA, 2009).

3.2.1.5 Fósforo

Normalmente é considerado uma impureza nos aços que contribui para a segregação central e o bandeamento nos aços com microestrutura ferrítica-perlítica. O fósforo aumenta a resistência dos aços de baixo carbono, causando forte endurecimento da ferrita por solução sólida. Aumenta a usinabilidade do aço. Não apresenta tendência formadora de carbonetos. À altas concentrações, forma o fosfeto de ferro (Fe_3P) que é indesejável. (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; LEITE, 2011; OGATA, 2009; SILVA; MEI, 2010).

3.2.1.6 Nióbio

É considerado um importante elemento de liga em aços microligados. É um forte formador de carbeto. Pode ser utilizado para substituir outros elementos de liga, como o

vanádio, em porcentagens de 0,001 até 0,1%. Devido a utilização de nióbio o teor de carbono pôde ser reduzido de 0,18% para 0,12% em peso, o que reduz a fração de perlita na microestrutura e eventuais perdas de ductilidade. Por ser capaz de controlar o tamanho de grão, é responsável por aumentar o endurecimento do aço (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; LEITE, 2011; OGATA, 2009; SILVA; MEI, 2010).

3.2.1.7 Vanádio

Tem um importante papel como elemento de liga em aços microligados melhorando a resistência ao trincamento a quente. Causa endurecimento moderado da ferrita e promove refino de grão, pois aumenta a temperatura de crescimento de grão da austenita. Possui uma tendência muito forte de formar carbonetos, sendo inferior ao Ti e Nb. Minimiza a perda de força durante o processo de têmpera (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; OGATA, 2009; SILVA; MEI, 2010).

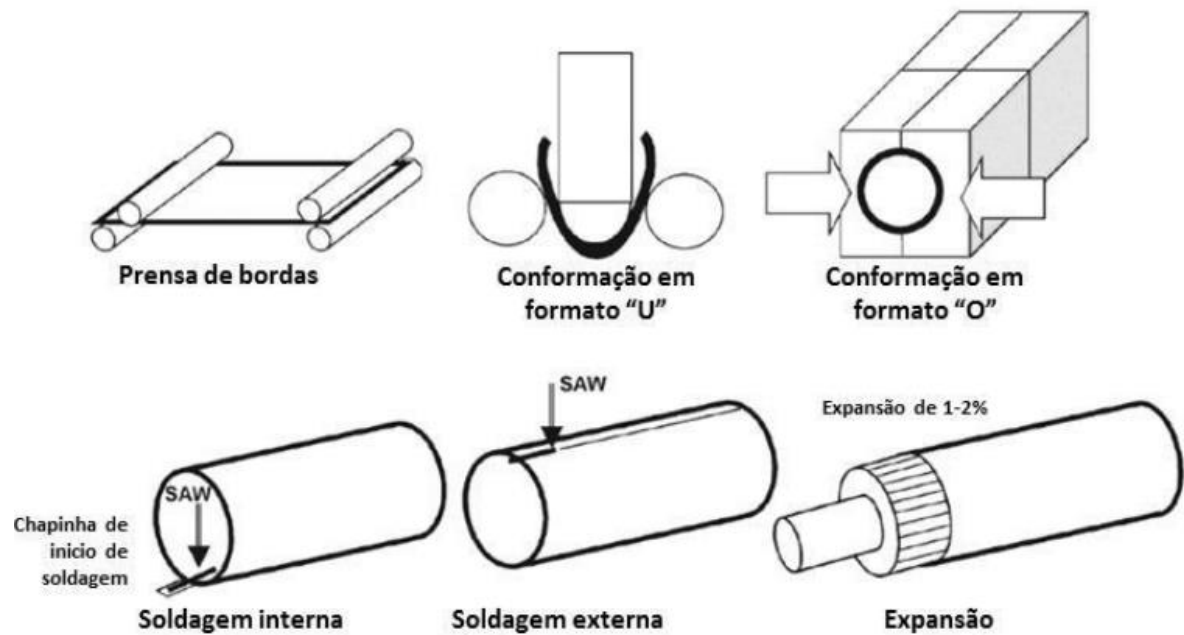
3.2.1.8 Titânio

Elemento de liga importante em aços microligados, é um forte estabilizador da ferrita. Aumenta o poder de endurecimento do aço através do controle do tamanho de grão. Apresenta a maior tendência conhecida de formar carbonetos, e possui um alto poder de formação de nitretos também. Possui um forte poder desoxidante (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002; OGATA, 2009; SILVA; MEI, 2010).

3.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS TUBOS: “UOE – SAWL”

Os gasodutos são fabricados através do processo de conformação UOE e de soldagem SAWL, no qual a placa plana é conformada em formato de U, posteriormente em formato de O, soldada através do processo SAWL e no final o tubo sofre expansão hidrostática (E). A Figura 01 apresenta as etapas para fabricação de um tubo (PAULA, 2017).

Figura 01 - Representação esquemática do processo UOE-SAWL de fabricação de tubos.



Fonte: (PAULA, 2017).

Inicialmente as placas passam por um processo de inspeção para verificar a possível presença de macrodefeitos que podem ocasionar trincas longitudinais. Posteriormente a chapa é conformada até atingir o formato em "U". A próxima etapa é conformar em formato circular, ou seja, em "O". Depois de conformado, o tubo é soldado interna e externamente pelo processo de arco submerso, conhecido como SAWL (Submerged Arc Welding Longitudinal). A solda é inspecionada por ultra-som para avaliar a presença de defeitos (LEITE, 2011; OGATA, 2009).

A última etapa de fabricação consiste em uma expansão mecânica a frio do tubo soldado para ajustar as dimensões do tubo à norma API 5L. A expansão também tem a função de aliviar as tensões causadas pelo processo de conformação a frio. Depois de finalizado o processo de fabricação, os tubos são inspecionados com relação ao dimensional, solda, presença de defeitos e peso (LEITE, 2011; OGATA, 2009).

3.4 ANÁLISE METALOGRÁFICA

A metalografia envolve o estudo da microestrutura do metal, e teve seu início em 1863. O geologista Henry Clifton Sorby foi a primeira pessoa a examinar em um microscópio uma amostra de metal polida e atacada quimicamente (BRAMFITT; BENSCOTER, 2002).

3.4.1 Confecção dos corpos-de-provas e preparação de suas superfícies

A confecção e preparação dos corpos de prova foram feitas baseadas no (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015, 2017; ASM HANDBOOK, 1995).

A investigação da estrutura dos metais é, em sua maioria, realizada em amostras retiradas de um metal específico. Normalmente, somente uma face dessa amostra é preparada para a análise utilizando várias técnicas.

Uma das técnicas utilizadas é a microscopia óptica, na qual primeiramente deve-se tratar a superfície da amostra com um processo físico ou químico para alterar como a luz será refletida pelos constituintes expostos.

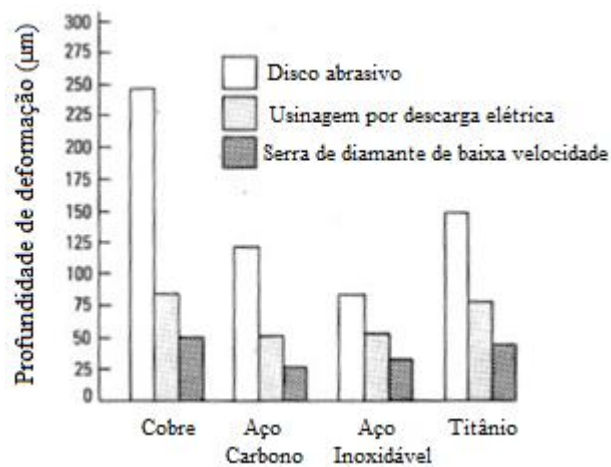
Outra técnica utilizada é a microscopia eletrônica de varredura, na qual um feixe de elétrons é projetado na superfície a ser investigada em um ambiente a vácuo. A maneira como os elétrons são refletidos da superfície depende das variações na topografia ou composição da superfície da amostra.

A investigação das estruturas envolve três operações: a preparação da superfície da amostra; a técnica utilizada para investigar a estrutura do metal e a avaliação em si. A operação realizada com menor efetividade irá determinar quão confiável é sua análise, e geralmente a preparação da amostra é o que determina a qualidade da sua análise. Sendo assim, as amostras devem ser preparadas a fim de revelar a estrutura existente no metal antes do corte.

As cinco maiores operações para preparação das amostras são: corte, montagem (opcional), lixamento, polimento e ataque químico.

O seccionamento da peça é a mais importante operação para análise física e microscópica da amostra, pois, caso seja feita de maneira incorreta, a microestrutura da amostra poderá ser modificada e acarretar uma conclusão errônea. Embora trabalhos frios e quentes acompanhem o corte, deve-se evitar ao máximo qualquer condição que interfira na microestrutura da amostra. A gravidade do dano causado à amostra depende não só da técnica utilizada para cortar a amostra, bem como do material da amostra; conforme Figura 02.

Figura 02: Profundidade de deformações em diferentes metais devido ao método de corte.



Fonte:(ASM HANDBOOK, 1995).

Em alguns casos é possível remover os danos causados pelo corte nas etapas subsequentes. Alguns dos métodos empregados para cortar a amostra discutidos acima são: fratura, tosquia, serra, esmeril e eletroerosão.

Após o corte e antes da montagem deve-se limpar as amostras. Essa limpeza pode ser física ou química. A grande maioria necessita somente da limpeza física, na qual as sujeiras como graxas e detritos sólidos são retirados. Já a limpeza química se faz necessária para retirar algum contaminante da amostra. Desengorduramento por vapor é amplamente utilizado para limpar a amostra de óleo e graxa. Porém, o método mais efetivo de limpeza é o ultrassônico, no qual as amostras a serem limpas são mergulhadas na solução de limpeza e colocadas dentro do banho ultrassônico durante 2 a 5 minutos.

A montagem é frequentemente necessária para preparação da amostra. Em alguns casos, a amostra é muito pequena e a montagem facilita o manuseio e a análise da amostra. Além disso, alguns equipamentos automáticos, como por exemplo uma politriz, requerem um tamanho específico da amostra. A montagem elimina arestas e cantos afiados que não são seguros para a pessoa que está preparando a amostra e podem danificar os papeis e panos utilizados. Um dos tipos mais comuns de montagem é o embutimento. É necessário ter uma atenção especial com a espessura do material, normalmente a espessura deve ser a metade do diâmetro da amostra.

O lixamento é feito com abrasivos que são fixados em um pano ou papel com uma cola. A amostra é pressionada sobre o papel ou pano a uma velocidade baixa. Não pode ocorrer o aquecimento da amostra, para tanto, pode-se utilizar um líquido refrigerante, geralmente água,

para auxiliar no controle da temperatura. O polimento também é feito com abrasivos, porém, neste caso os abrasivos não são fixados, são diluídos em uma solução. Utiliza-se um pano no qual a amostra é pressionada contra e a solução contendo o abrasivo é gotejado em quantidade e periodicidade adequada ao tipo de metal utilizado. O objetivo do polimento é obter uma superfície espelhada, livre de riscos e marcas.

Ataque químico é utilizado para revelar a microestrutura do material a ser analisado. Geralmente, as superfícies não revelam sua microestrutura sem o ataque químico, que faz com que seus constituintes reflitam de maneira diferente sob a luz de um microscópio. É classificado como um ataque destrutivo, pois modifica a superfície a ser analisada. O ataque químico pode ser considerado como uma corrosão forçada, no qual a amostra ao ser colocada em contato com uma solução tem seus microconstituintes reduzidos (reação catódica) e oxidados (reação anódica). Em aços carbono, o ataque químico deve ser feito imediatamente após o polimento, as soluções de ataque mais utilizadas são: Picral, concentração de 4% em metanol, e Nital, concentração de 1 a 3% em etanol ou metanol.

3.4.2 Microscopia Óptica

A microscopia óptica é o método mais importante para o estudo da microestrutura. Deve se iniciar todas as análises com a menor ampliação e então ir aumentando progressivamente para analisar as características básicas da microestrutura com eficiência (ASM HANDBOOK, 1995).

As amostras de materiais a serem examinados podem estar apenas polidos ou polidos e atacados, vai depender de qual constituinte pretende-se analisar. Na maioria dos casos, as amostras são atacadas para analisar sua microestrutura. Em alguns casos utiliza-se combinação de ataques, onde num primeiro instante a estrutura dos grãos e as fases presentes são reveladas e posteriormente, com um novo ataque, alguma fase específica é revelada (ASM HANDBOOK, 1995).

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para investigar a microestrutura de materiais, esta técnica alcança ampliações da ordem de nanômetros. Devido a sua alta ampliação e resolução oferece imagens de fácil interpretação (ASM HANDBOOK, 1995).

Para análise, a amostra deve ser devidamente polida, atacada e limpa (para evitar contaminação da câmara). Depois de posicionada dentro da câmara, a mesma é fechada e gerado vácuo. Com a finalidade de scanear a amostra, um feixe de elétrons é projetado na superfície da amostra. Quando os elétrons primários interagem com a superfície da amostra, elétrons secundários e outras radiações são produzidos podendo serem utilizados para formar imagens e analisar os elementos químicos presentes na microestrutura (ASM HANDBOOK, 1995).

3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICOS

O número de replicatas necessário foi definido segundo estudos mostrados na literatura (CAPELA et al., 2008; TAIT, 1994).

É difícil definir quantas réplicas um ensaio deverá ter a fim de minimizar o erro atrelado à um valor médio. Em um grupo de medições, com distribuição normal, o erro atrelado ao valor médio, pode ser definido como:

$$Er^* = \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Onde:

Er^* é o erro atrelado a um grupo de medições;

σ é o desvio padrão das medições;

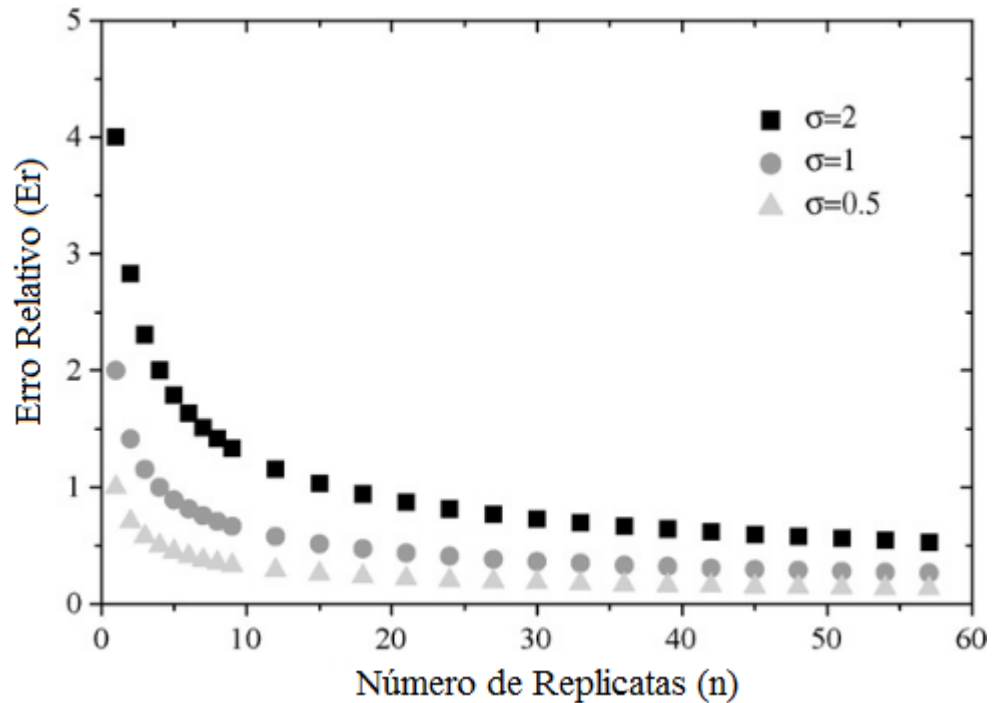
Z é o nível de confiança estatística desejado; e

n é o número de medições.

Verifica-se que o erro é inversamente proporcional ao número de repetições, dessa forma, quanto maior o número de replicatas, menor será o erro do valor médio para um mesmo desvio padrão e nível de confiança estatística. Mas qual o número mínimo de replicatas que assegura um erro aceitável ao valor médio das replicatas?

Para responder essa pergunta, deve-se analisar a Figura 03.

Figura 03 – Erro em função do tamanho da amostra.



Fonte: (CAPELA et al., 2008).

Verifica-se que o erro decresce com o aumento do número de replicas para os três valores de desvio padrão, como já era esperado. O importante a se notar é que o decréscimo é mais acentuado para os valores iniciais e que a partir de 5 replicas o erro permanece relativamente estável.

Dessa forma, conclui-se que o número mínimo de replicas necessárias para obter um erro aceitável ao valor médio é 5.

Tendo visto essa análise, todos os ensaios eletroquímicos feitos neste trabalho foram repetidos 5 vezes.

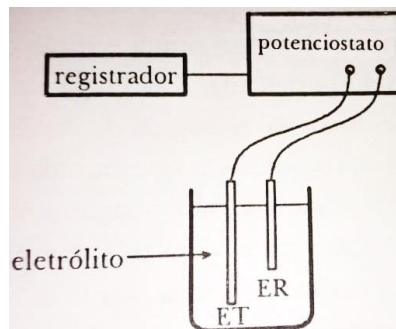
3.5.1 Potencial Circuito Aberto

Trata-se do mais fácil experimento eletroquímico não destrutivo, no qual o metal em contato com o eletrólito assume um potencial natural característico. Esse valor é medido em relação a um eletrodo de referência, geralmente utiliza-se como eletrodo de referência o de

calomelano, prata-cloreto de prata ou cobre-sulfato de cobre (DOMINGUES, 2010; TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

O eletrodo de trabalho (metal) e o eletrodo de referência são conectados diretamente à um potenciostato que irá registrar uma curva de potencial versus tempo, conforme mostrado o arranjo experimental na Figura 04.

Figura 04 – Arranjo experimental para determinação do potencial de. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.

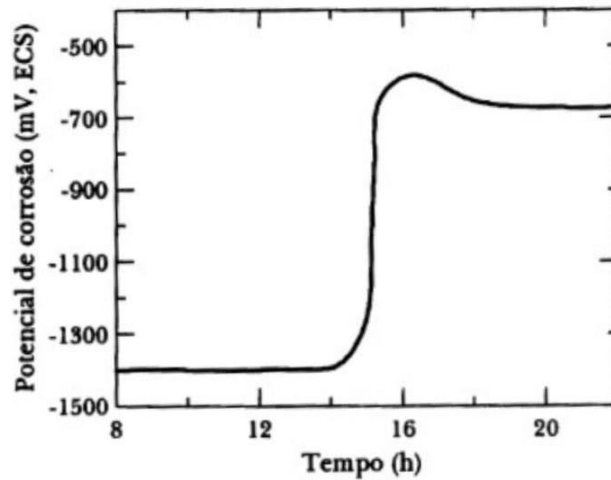


Fonte: adaptado de (WOLYNEC, 2003).

O potencial irá variar com o tempo para um determinado material e meio conforme a concentração iônica na interface eletroquímica é alterada. Ao atingir um estado estável, o potencial de corrosão é determinado. O potencial de corrosão é importante para investigar o processo de corrosão e a eficiência de inibidores da corrosão (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Metais que formam um filme de passivação, o qual protegerá o metal de corrosão futura, geralmente apresentam um aumento do potencial com o tempo (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003). Uma curva característica é mostrada na Figura 05.

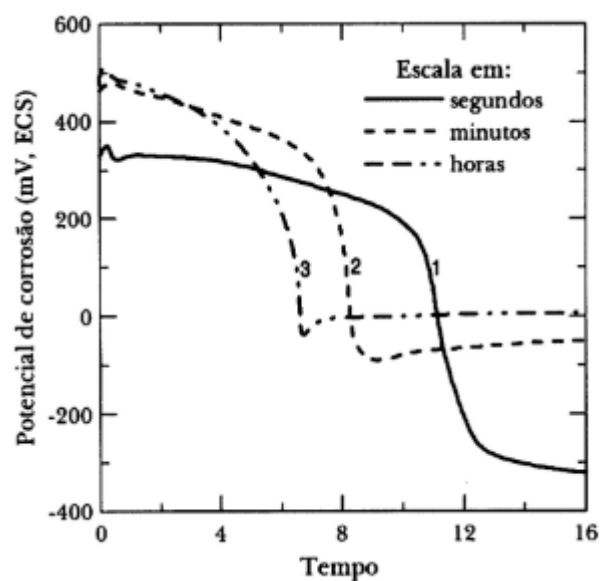
Figura 05 – Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Já os metais que formam uma película de óxido que apenas diminui a velocidade de corrosão, mas não a protege de corrosão futura, apresentam um decremento do potencial de corrosão com o tempo. Essa queda do potencial de corrosão está atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003). A Figura 06 exemplifica esse processo.

Figura 06 – Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO_3 .

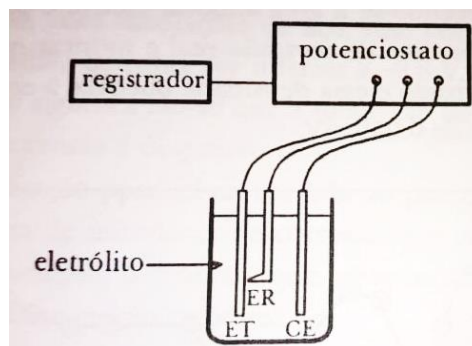


Fonte: (WOLYNEC, 2003).

3.5.2 Polarização de Tafel

As curvas de polarização experimentais são utilizadas para estudar o comportamento eletroquímico de um metal em um potencial diferente do potencial de equilíbrio (OCP). Para tanto, utiliza-se um potenciostato para impor um potencial ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência e registrar a corrente de polarização em função do potencial (WOLYNEC, 2003). O arranjo experimental é mostrado na Figura 07.

Figura 07 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

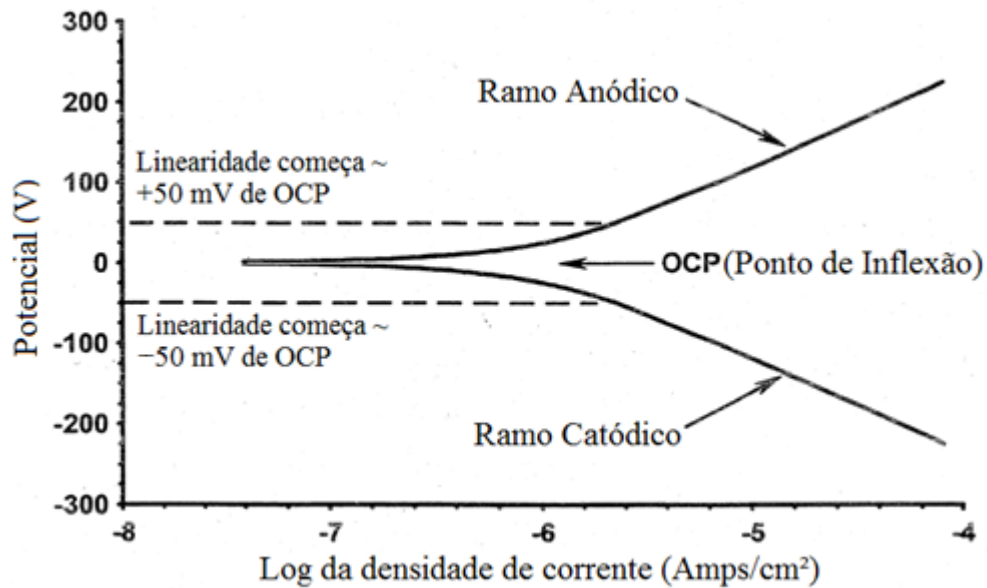


Fonte: (WOLYNEC, 2003).

A polarização por Tafel inicia impondo um potencial de -250 mV a partir de OCP que irá aumentando até +250 mV de OCP. As curvas de Tafel apresentam dois ramos, um anódico e um catódico, correspondentes às reações anódicas e catódicas do processo de corrosão do metal (TAIT, 1994).

Na Figura 08 está exemplificada uma curva de Tafel na qual o processo de corrosão é controlado por ativação, ou seja, o processo é controlado por quão rápido o metal é capaz de transferir seus elétrons para o eletrólito. O que caracteriza o processo de corrosão por ativação é que ambos os ramos apresentam um incremento da densidade de corrente em função do aumento do potencial (TAIT, 1994).

Figura 08 – Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por ativação.

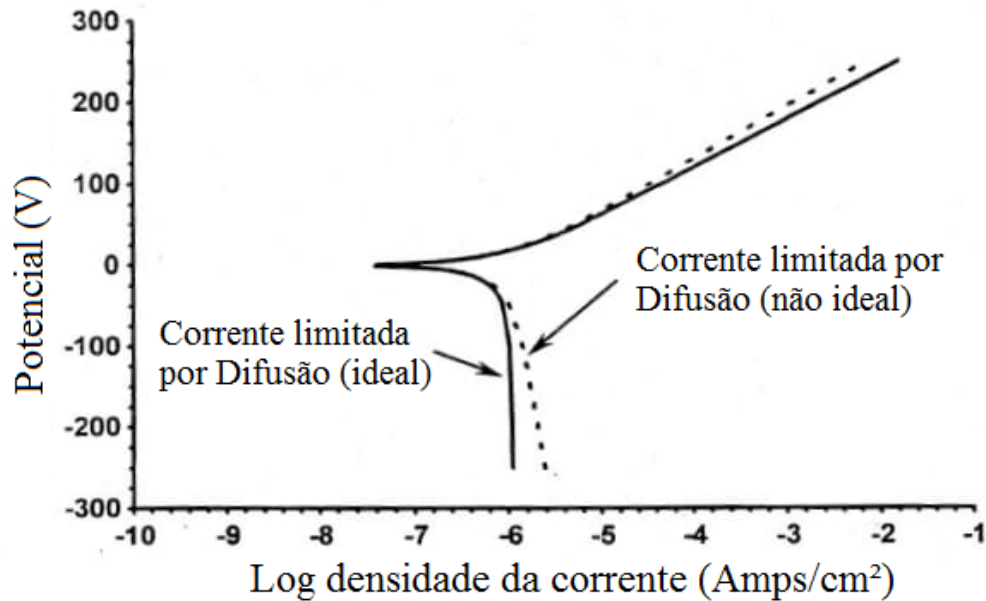


Fonte: (TAIT, 1994).

Verifica-se que a partir de aproximadamente a 50 mV do valor de OCP, ambos os ramos, catódico e anódico, tornam-se relativamente lineares. Nota-se que neste caso o ponto de inflexão coincide com o valor de OCP, mas nem sempre será desta forma. Existem casos em que o ponto de inflexão difere do valor de OCP, isso ocorre devido ao fato do valor de potencial mudar mais rápido do que a camada dupla é capaz de ajustar a composição química (TAIT, 1994).

O processo de corrosão também pode ser controlado por difusão, ou seja, a taxa de corrosão é determinada pela taxa de difusão da camada dupla eletrolítica para a superfície do metal (TAIT, 1994). Neste caso, a curva de Tafel se apresenta como na Figura 09.

Figura 09 – Gráfico de Tafel com taxa de corrosão controlada por difusão.

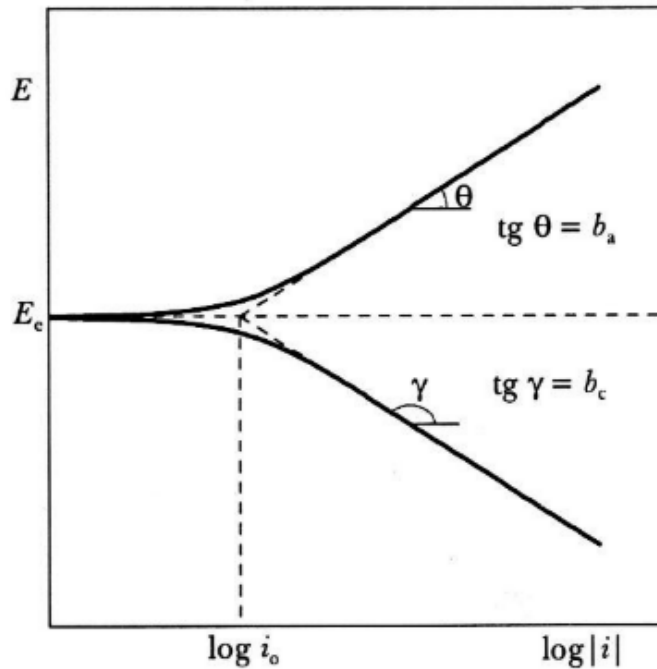


Fonte: (TAIT, 1994).

Verifica-se que a densidade de corrente catódica apresenta-se constante em aproximadamente -50 mV do valor de OCP. A linha pontilhada, representa uma difusão não ideal, onde o aumento da corrente é muito lento. Essa variação no ramo catódico da curva é característico de processos controlados por difusão, por exemplo, quando o metal forma um filme de passivação (TAIT, 1994).

A taxa de corrosão é determinada utilizando o método de extrapolação da reta de Tafel, no qual as retas, anódica e catódica, são extrapoladas e a corrente de corrosão é determinada no ponto de interseção das duas retas, conforme mostra a Figura 10 (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Figura 10 – Representação esquemática do método de extrapolação da reta de Tafel. E_e = potencial de equilíbrio; i_o = densidade de corrente de troca.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

A resistência à polarização é definida através da equação 2 (TAIT, 1994).

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

Onde:

i_{corr} = corrente de corrosão;

R_p = resistência à polarização;

β_a = coeficiente de inclinação do ramo anódico;

β_c = coeficiente de inclinação do ramo catódico.

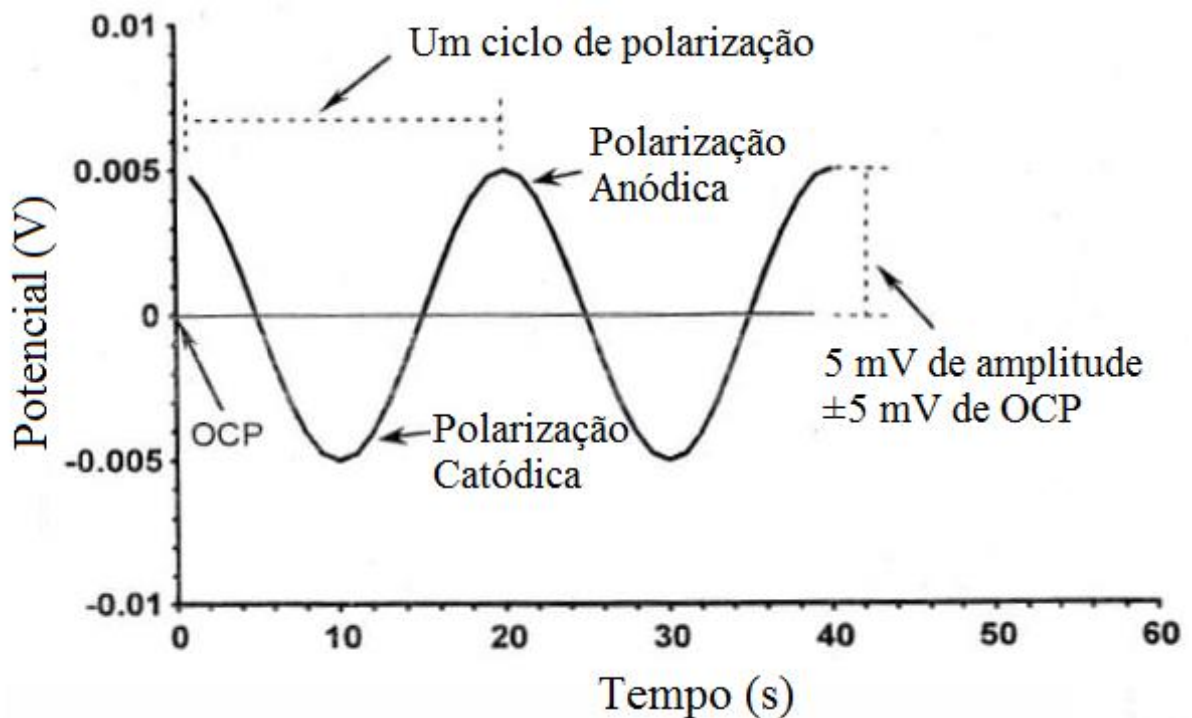
3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de impedância eletroquímica se diferencia das demais por aplicar um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de corrente contínua. O potencial aplicado é de baixa magnitude e não causa alteração nas propriedades do eletrodo (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Uma mesma medida fornece valores de resistência à polarização e capacitância da dupla camada para diferentes frequências, o que fornece informações sobre o comportamento corrosivo do metal (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Ao aplicar corrente alternada, o potencial não tem mais um valor ou direção (anódica ou catódica) definidos. O potencial irá variar em ciclos que atingem pico anódico e catódico, conforme mostra a Figura 11 (TAIT, 1994).

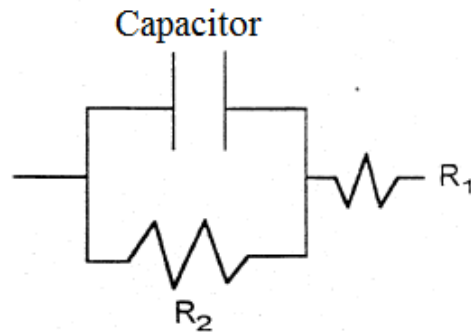
Figura 11 – Ciclo natural do potencial em corrente alternada.



Fonte: (TAIT, 1994).

A camada dupla tem características semelhantes à um circuito contendo resistores e capacitor, Figura 12. Um capacitor demora um tempo para se carregar completamente ocasionando uma defasagem da curva de corrente em relação á curva de potencial, indicada pelo ângulo de fase (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Figura 12 – Comportamento elétrico da dupla camada.

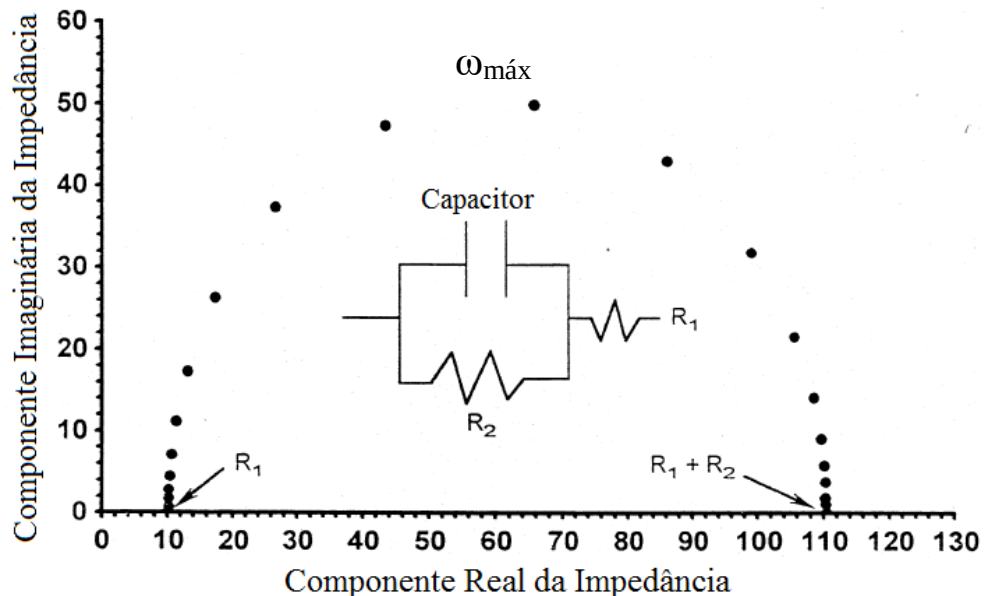


Fonte: (TAIT, 1994).

Existem duas representações gráficas comumente utilizadas para apresentar os resultados de impedância, são a curva de Nyquist e o diagrama Bode.

A representação de Nyquist, Figura 13, é um gráfico plotado a partir de duas componentes da impedância: real e imaginária. A curva apresenta-se como um semicírculo variando com a frequência (ω), partindo das baixas frequências (lado direito), passando pelo ponto máximo representado na curva e chegando à altas frequências (lado esquerdo) (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Figura 13 – Representação de Nyquist.



Fonte: (TAIT, 1994).

A equação 3 mostra a relação entre a capacitância, resistência à corrosão e frequência (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{C \cdot R_2} \quad (3)$$

Onde:

$\omega_{m\acute{a}x}$ = frequência máxima;

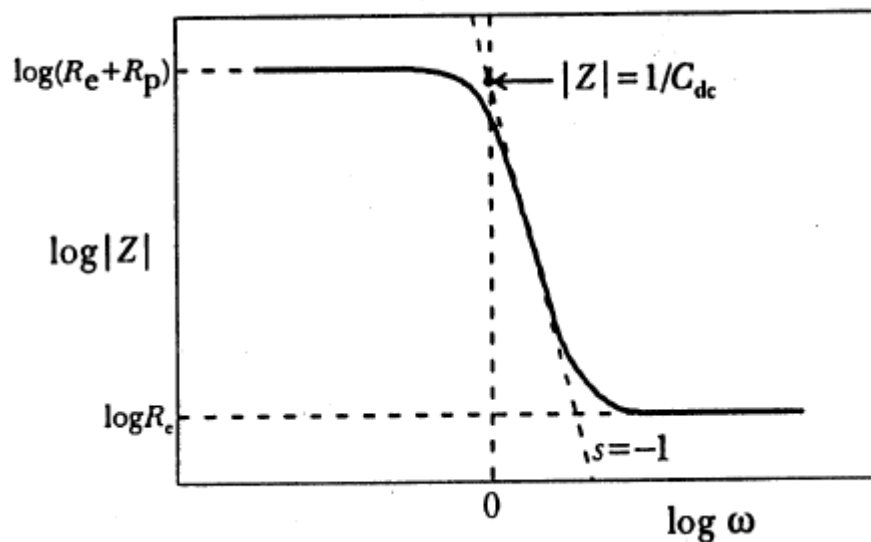
C = capacitância do capacitor;

R_2 = resistência à polarização.

A representação de Bode apresenta duas curvas: uma primeira variando o logaritmo da impedância em função do logaritmo da frequência, Figura 14, e outra variando o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência, Figura 15.

Ao analisar a Figura 14, nota-se que há um declive representando que a reatância do capacitor passa a fazer do circuito responsável pela polarização. Os valores de resistência à polarização são determinados a partir dos patamares horizontais. A capacitância pode ser determinada como o ponto de interseção entre a extrapolação da reta do declive e a reta da frequência igual a 1 (TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003).

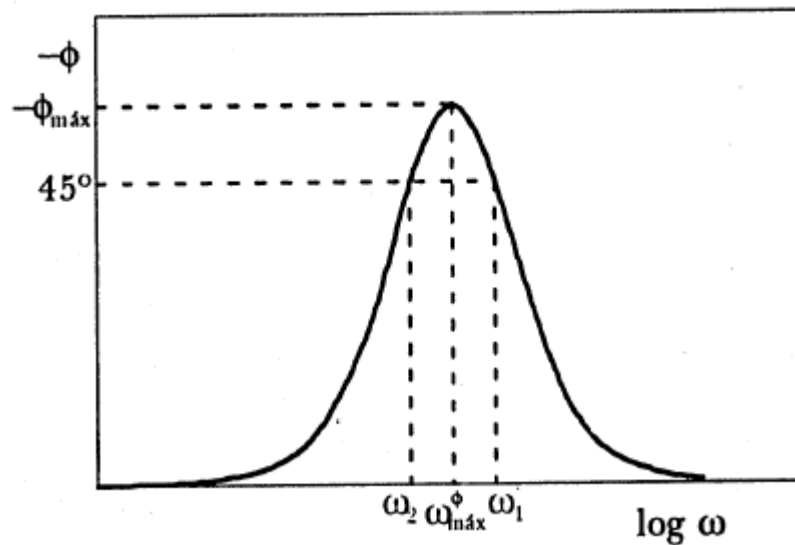
Figura 14 – Representação de Bode variando o logaritmo da impedância em função do logaritmo da frequência.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 15, o ângulo de fase máximo é determinado através da frequência máxima. Os valores de ω_1 e ω_2 são os valores de frequência correspondentes ao ângulo de fase de 45°.

Figura 15 – Representação de Bode variando o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

3.5.4 Ruído Eletroquímico

É uma técnica relativamente nova que encontra aplicação crescente nas pesquisas em corrosão, considerando que quando um material metálico possui diferenças estruturais, como contornos de grãos, esta anisotropia do material leva à formação de sítios anódicos e catódicos, que funcionam como inúmeras pilhas galvânicas microscópicas (CAINES et al., 2017; CURIONI et al., 2011a, 2011b; DOMINGUES, 2010). Para fazer as medições de ruído eletroquímico utilizam-se dois eletrodos de trabalho (ET1 e ET2) idênticos mergulhados num mesmo eletrólito. Embora os materiais sejam idênticos, o número de sítios anódicos entre os dois eletrodos pode ser diferente à medida que a corrosão se processa.

Durante a aquisição dos dados de corrosão, as flutuações (ou ruídos) do potencial ou da corrente resultante oscilam dentro de um valor médio (CURIONI et al., 2011b; DOMINGUES, 2010; HOU et al., 2016; JAMALI et al., 2016; JIAN et al., 2013). Esses ruídos são assim designados porque se referem às oscilações devidas à oxidação que se processa espontaneamente ou naturalmente, de uma superfície metálica em corrosão, que pode ocorrer sem a aplicação de um sinal externo.

A partir da técnica é possível determinar a resistência ao ruído eletroquímico, R_n , dada pela razão entre os desvios padrão das flutuações do potencial e da corrente (COTTIS; HOMBORG; MOL, 2016; DIORGENES et al., 2014; DOMINGUES, 2010).

Os dados de ruídos de potencial e de corrente, coletados no domínio do tempo, podem ser transferidos para o domínio da frequência pela aplicação da transformada rápida de Fourier (FFT), a fim de se obter os gráficos PSD (densidade espectral de potência) desses ruídos, representados como função da variação de frequência. A raiz quadrada da relação entre os dados PSD_E e PSD_I fornece R_{sn} , a resistência do ruído espectral, que pode ser comparada, no limite de baixas frequências, ao $|Z|_{f \rightarrow 0}$, obtido por EIS no formato de Bode (HOMBORG; COTTIS; MOL, 2016).

3.5.5 Permeação de Hidrogênio

A fragilização por hidrogênio pode ocorrer devido a vários processos, como: corrosão superficial, tratamento térmico e soldagem. A corrosão superficial em meio ácido é o mais importante deles, na qual o hidrogênio é reduzido a íons de hidrogênio e penetra no metal, formando a interação hidrogênio-metal. Os gasodutos podem apresentar vários defeitos devido a este fenômeno, o mais perigoso deles é o craqueamento por indução hidrogênio (HIC), no qual começam a aparecer rachaduras na tubulação que colocam em risco a segurança da operação. Mohtadi-Bonab e colaboradores (2016) estudaram a suscetibilidade de uma tubulação do aço API X60 ao HIC, verificou-se que embora o aço não fosse suscetível ao HIC, apresentava grande capacidade de capturar hidrogênio. Após o carregamento de hidrogênio, não havia rachaduras na seção transversal da tubulação, porém quando submetida aos testes de tração e fadiga, rachaduras a partir de HIC apareceram e se propagaram pela seção transversal, indicando que tensões abaixo do limite elástico e de resistência do aço podem aumentar a suscetibilidade ao fenômeno de HIC.

Um dos métodos utilizados para estudar o fenômeno de craqueamento induzido por hidrogênio é o método de permeação de hidrogênio que foi desenvolvido por Devanathan e Stachurski (1963). Este método é utilizado para estudar a inserção de hidrogênio em metais, pois estuda a capacidade do hidrogênio de atravessar uma membrana metálica (GARCIA, 2012).

O esquema experimental consiste em uma célula com dois compartimentos separados por uma membrana metálica. No compartimento catódico o hidrogênio é gerado, ele então permeia a membrana metálica que funciona como um eletrodo de trabalho e se oxida no compartimento anódico. Esse processo gera uma corrente de oxidação, a qual é medida e relacionada com o fluxo de hidrogênio capaz de atravessar o metal. Os dois compartimentos possuem um contra

eletrodo, eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho, membrana metálica comum aos dois compartimentos (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1963; LEITE, 2011).

Uma segunda opção é utilizar uma fonte de corrente controlada no compartimento de geração de hidrogênio, com isso o hidrogênio é gerado através da polarização catódica e o eletrodo de referência não precisa ser utilizado neste compartimento (GARCIA, 2012; LEITE, 2011).

A curva de permeação de hidrogênio apresenta-se como a variação da corrente em função do tempo; e fornece a difusibilidade, solubilidade e permeabilidade do hidrogênio no metal. A corrente de permeação é representada por um patamar na curva formado pelo equilíbrio entre o hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho e o hidrogênio atômico absorvido pela amostra (GARCIA, 2012; LEITE, 2011).

3.6 ENSAIOS DE IMERSÃO – PERDA DE MASSA

Utiliza-se a norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2004) para condução do ensaio de imersão. Trata-se de um teste acelerado de corrosão muito simples e flexível com a finalidade de avaliar determinada situação específica. A norma G31-72 rege os procedimentos para condução do teste, funcionando como um guia, já que o teste não pode ser padronizado devido aos vários fatores que interferem e impedem sua padronização. É importante ressaltar que os testes de corrosão acelerados dão resultados indicativos, que podem ser mais assertivos quando considerados os fatores que influenciam os resultados. É necessário que os testes sejam feitos no mínimo em duplicatas para avaliar o comportamento do material, em geral as taxas de corrosão das amostras submetidas às mesmas condições de teste variam no máximo 10% entre si, quando o ataque é uniforme.

O arranjo experimental é simples, pode ser feito em qualquer recipiente que suporte a amostra a ser testada e o volume mínimo de solução necessária. A única exigência é que o recipiente utilizado possa ser devidamente fechado, visto que os testes de imersão não podem ser feitos em recipientes abertos devido a evaporação e contaminação. Outro cuidado é de não colocar duas espécies de matérias diferentes juntos para realização do teste a fim de evitar contaminação. Réplicas podem ser colocadas no mesmo recipiente, embora a condição ideal seja em recipientes separados.

As amostras podem ter forma e tamanho variados de acordo com a natureza do metal e o arranjo experimental a ser utilizado. É necessário, antes de iniciar o teste, uniformizar e limpar todas as áreas expostas à corrosão para que não haja diferentes rugosidades, camadas de

corrosão ou impurezas que influenciem os resultados. É muito importante pesar e medir as amostras antes de iniciar o ensaio para poder calcular a perda de massa devido à corrosão e saber exatamente qual a área exposta. A preparação e avaliação das amostras segue a norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999).

As condições do teste, tais como: temperatura, pH, concentração de oxigênio, tempo de imersão, etc. vão variar com o propósito do ensaio. É importante que as condições utilizadas se aproximem ao máximo da situação real que se deseja avaliar e que seja possível garantir repetibilidade.

Após o ensaio é necessário a limpeza das amostras, essa etapa é de suma importância, pois, pode ocasionar resultados enganosos caso seja feita de maneira errônea. A limpeza deve retirar todos os produtos de corrosão das amostras com uma remoção mínima do metal em teste. Pode ser feita limpeza mecânica, química ou eletrolítica.

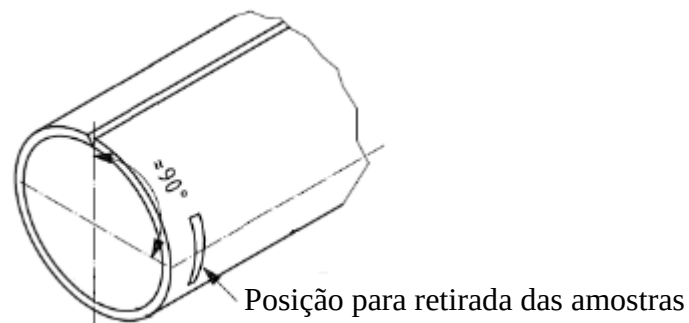
Após a limpeza, as amostras devem ser pesadas com a mesma precisão da pesagem original. A perda de massa durante o teste de imersão será utilizada como a principal medida de corrosão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Utilizou-se um tubo do aço API 5L X65, com diâmetro de 609,60 mm e espessura 28,58 mm. Amostras foram cortadas por oxicorte no sentido transversal do tubo, em uma região livre de solda, localizada a aproximadamente 90° da solda longitudinal conforme indicação destacada na Figura 16. É necessário que o corte seja feito no sentido transversal, pois o trabalho foi feito com um tubo de condução, onde o maior esforço está no sentido radial devido à grande pressão interna.

Figura 16: Posição para retirada de amostras em tubos SAWL, conforme norma API 5L: transversal a 90° da solda.



Fonte: adaptado de (PAULA, 2017).

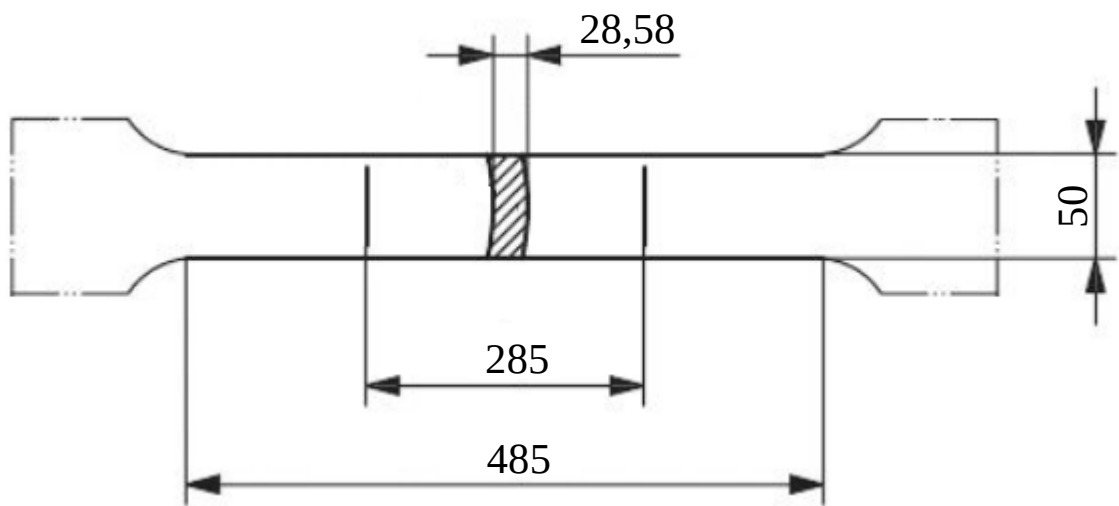
Depois de cortadas, as amostras foram desempenadas em uma prensa e usinadas em um torno CNC com refrigeração. Neste caso utilizou-se água, para retirar a zona térmica afetada e garantir que toda a amostra teria as mesmas propriedades, visto que a zona térmica afetada tem suas propriedades alteradas pelo calor gerado durante o corte.

A Figura 17 mostra as amostras utilizadas para o ensaio de tração conforme a norma ABNT NBR ISO 6892-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013).

Figura 17: Amostras para ensaio de tração, conforme norma ISO 6892-1 (a) foto real (b) ilustração com as dimensões das amostras.



(a)



(b)

Fonte: (AUTOR).

Utilizou-se a máquina de tração BPC-FI600HN-F15, na qual os corpos de prova foram submetidos a tensões que originaram deformações plásticas.

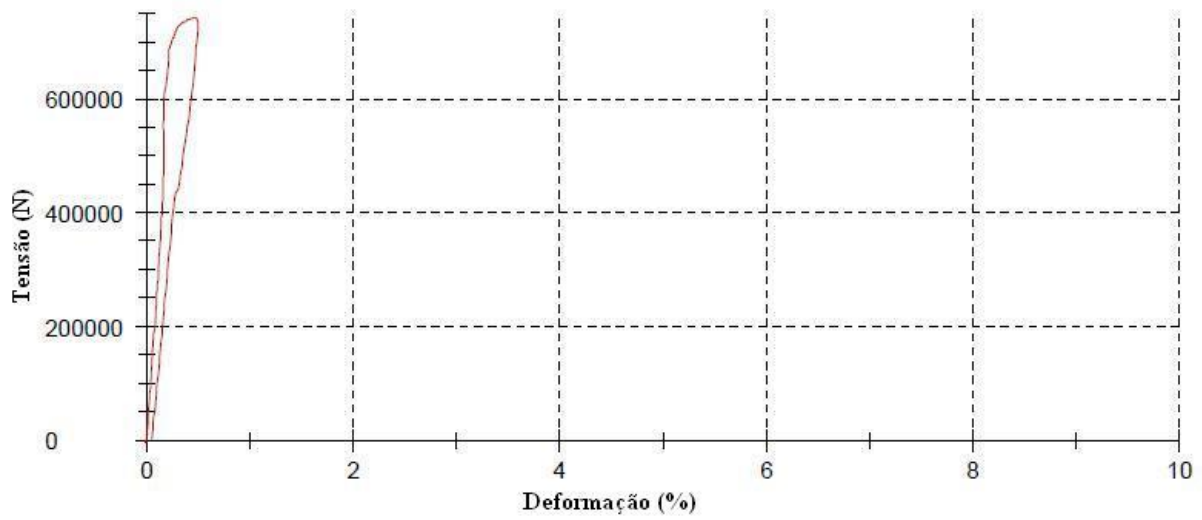
Figura 18: Corpo de prova posicionado na máquina de tração BPC-FI600HN-F15.



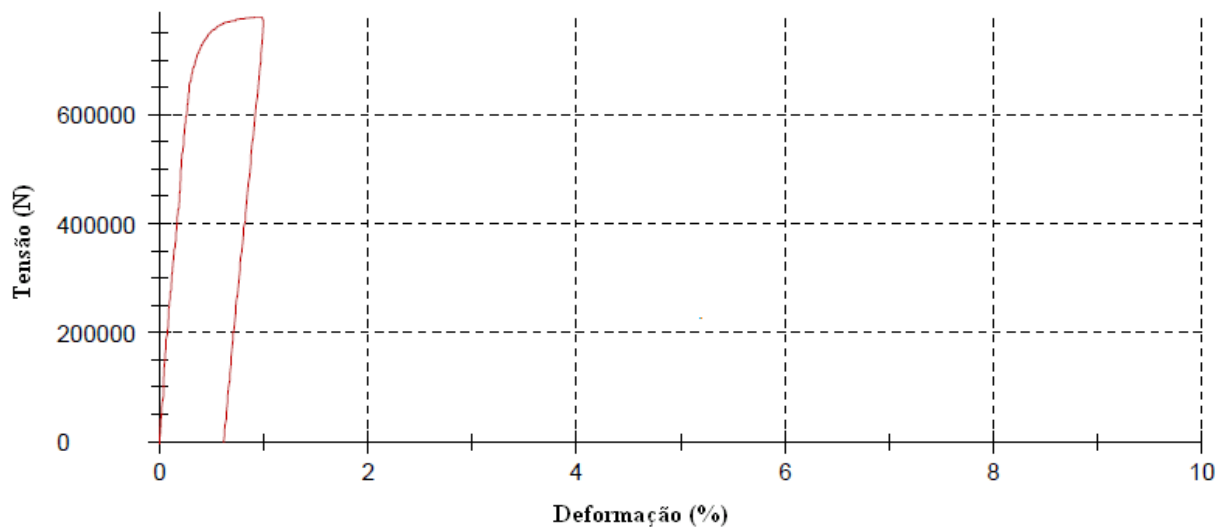
Fonte: (AUTOR).

As deformações foram medidas por meio de um extensômetro e para cada corpo de prova aplicou-se uma tensão diferente de forma que o mesmo deformasse 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%. Através do Software Texpert II (Zwik/Roell) obteve-se os gráficos de deformação, conforme mostrado na Figura 19.

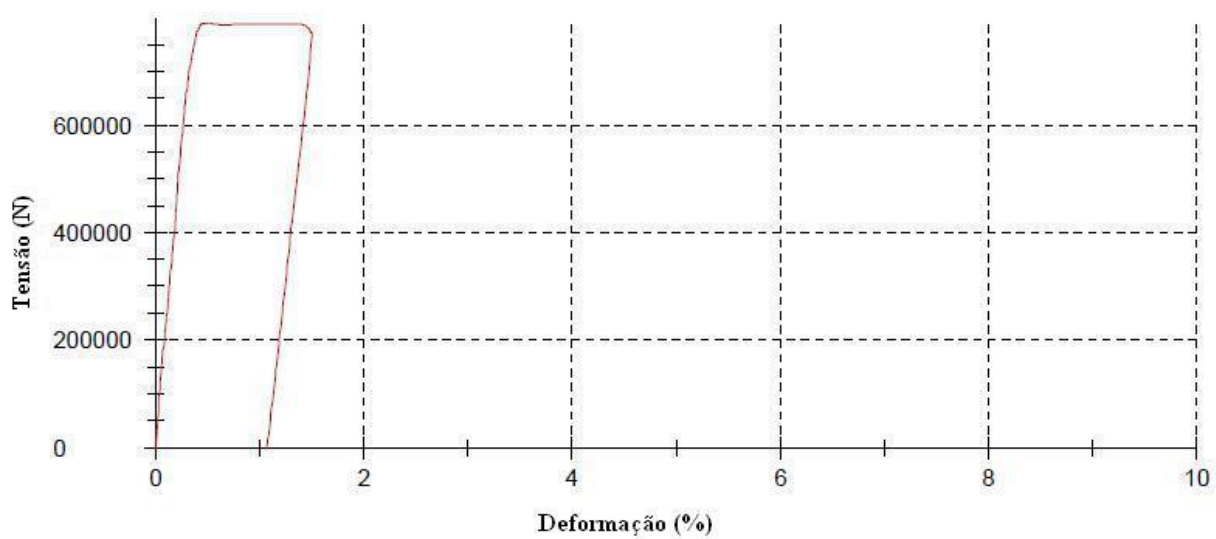
Figura 19: Gráficos de Tensão versus Deformação: (a) “Deformação 0,5%”; (b) “Deformação 1,0%”; (c) “Deformação 1,5%”; (d) “Deformação 2,0%”; (e) “Deformação 2,5%”.



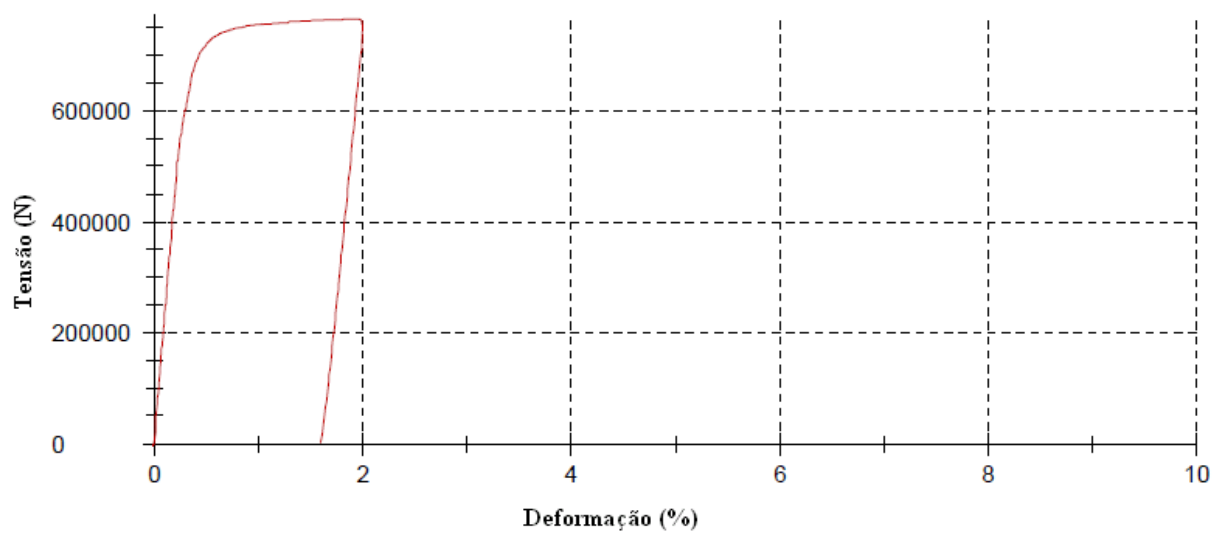
(a)



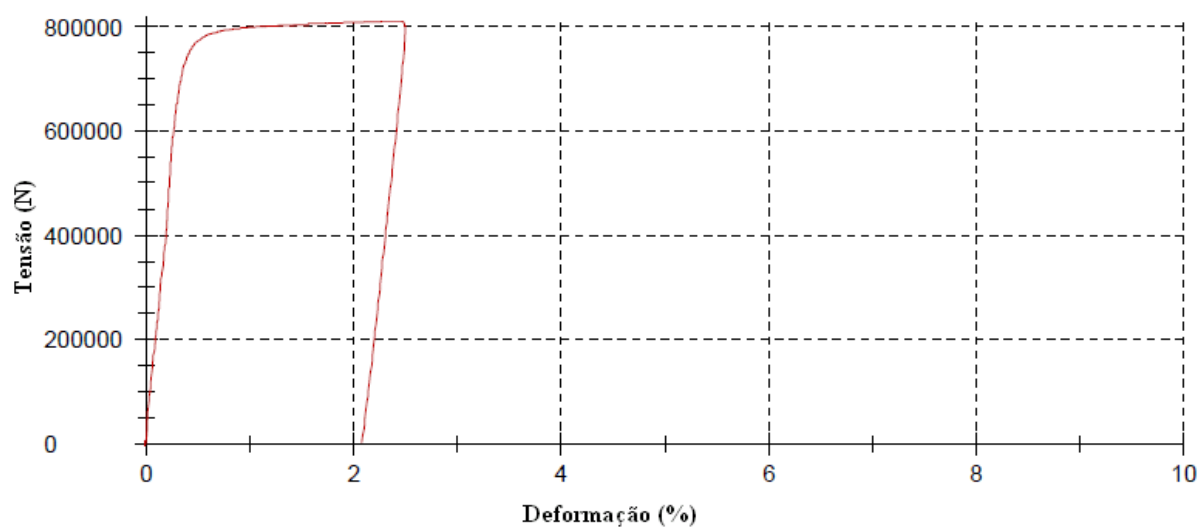
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: (AUTOR).

Após o ensaio de tração, retirou-se da parte central da amostra seis corpos de prova de dimensões 5 x 25 x 25 [mm] utilizando uma fresa convencional, conforme esquematizado na Figura 20.

Figura 20 – Esquema de retirada dos corpos de prova de uma amostra de tubo API 5L X65.



Fonte: (AUTOR).

Esse procedimento foi feito para todas as condições de deformação, 0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%, obtendo ao todo 36 corpos de prova.

Posteriormente os corpos de prova foram retificados para garantir a planicidade.

4.2 METALOGRAFIA

As análises metalográficas foram realizadas nos laboratórios de processamento de imagem, no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) na UNESP, campus de Guaratinguetá.

4.2.1 Preparação das Superfícies

Para análise metalográfica os corpos de prova foram cortados em dimensões de 12,5 x 12,5 x 5 mm. Embutidos a quente em uma prensa de embutimento Arotec, modelo PRE 300 Mi, na qual o corpo de prova é colocado centralizado em um cilindro de embutimento junto com a baquelite, aquecida até 170°C a uma pressão constante de 120 kgf/cm² durante 7 minutos e 30 segundos, obtendo um corpo de prova com 30 mm de diâmetro.

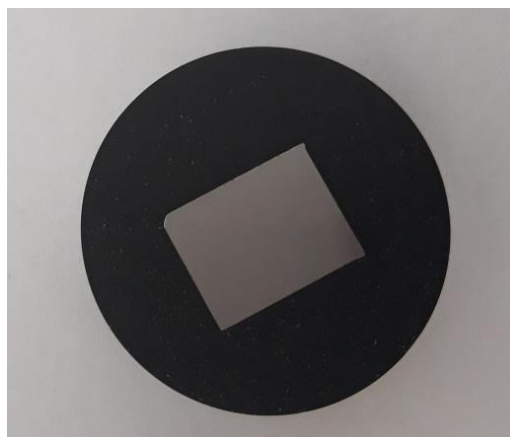
Figura 21: Prensa de embutimento Arotec PRE 300 Mi.



Fonte: (AUTOR).

Os corpos de prova foram lixados em uma politriz elétrica automática com lixas d'água de granulações 220, 320, 400, 600, 1200 e 2500. Após o lixamento, os mesmos foram polidos com pano contendo primeiramente alumina com partículas de 6 μm e 1 μm ; e posteriormente sílica com partículas de 0,02 μm até apresentarem aspecto espelhado conforme Figura 22. A cada troca de lixa e de abrasivo as amostras eram lavadas em banho ultrassônico com álcool isopropílico a fim de retirar todas as impurezas.

Figura 22: Corpo de prova embutido em baquelite, lixado e polido.



Fonte: (AUTOR).

Para revelar a microestrutura, os corpos de prova foram atacados com reagente tipo Nital 3%, lavados com Metanol e secos com um jato de ar frio comprimido.

4.2.2 Microscopia Óptica

A análise por microscopia óptica foi feita antes e depois dos ensaios eletroquímicos, a fim de comparar e entender o desenvolvimento do mecanismo de corrosão para o material em estudo.

Utilizou-se para análise da microestrutura das amostras um microscópio óptico ZEISS Imager.Z2m, Figura 23, com ampliação de 200 vezes. As imagens foram obtidas através de uma Câmera AxioCam ICc 3 conectada ao microscópio. A captura das imagens foi feita através do software AxionVision Release 4.9.1 SP3(08-2013).

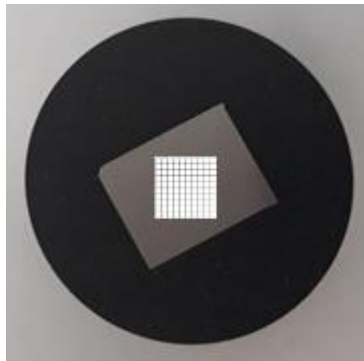
Figura 23: Microscópio óptico ZEISS Imager.Z2m.



Fonte: (AUTOR).

As micrografias foram tiradas gerando uma matriz de 10 X 10, onde através de um sistema sincronizado e automático, o microscópio se desloca sobre a amostra fotografando 10 fotos em colunas por 10 linhas. A Figura 24 mostra um esquema de uma matriz 10 X 10 sobre a amostra, no qual cada quadrado representa uma foto, ao final obtêm se 100 fotos para cada amostra.

Figura 24: Esquema de uma matriz 10 X 10 sobre a amostra.



Fonte: (AUTOR).

Utilizou-se este método com a finalidade de capturar uma área maior da amostra e consequentemente aumentar a confiabilidade dos resultados.

Utilizou-se o software ImageJ para processar as imagens e determinar as frações volumétricas das fases presentes na microestrutura.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural foi complementada utilizando o microscópio eletrônico ZEISS DSM 940, técnica de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários com aumento de 10000 vezes.

Foi necessário utilizar esta técnica pela sua capacidade de ampliação, visto que não foi possível verificar alterações na microestrutura do aço com a ampliação fornecida pela microscopia ótica.

4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

Todos os ensaios de corrosão foram realizados no laboratório de química da UNESP, campus de Guaratinguetá – SP.

4.3.1 Ensaios Eletroquímicos

Para realizar os ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram lixados mecanicamente em uma politriz elétrica (Figura 25), utilizando lixas de granulações 120, 220, 400, 600, 1200

e 2500 até que os mesmos apresentassem uma superfície uniforme. Depois foram enxaguados em banho ultrassônico (Figura 26) com propan-2-ol por 15 minutos, a fim de retirar as impurezas dos corpos de prova, e secos com jato de ar frio.

Figura 25 – Politriz Struers modelo DP-10, Panambra.



Fonte: (AUTOR).

Figura 26 – Banho Ultrassônico, Thornton.



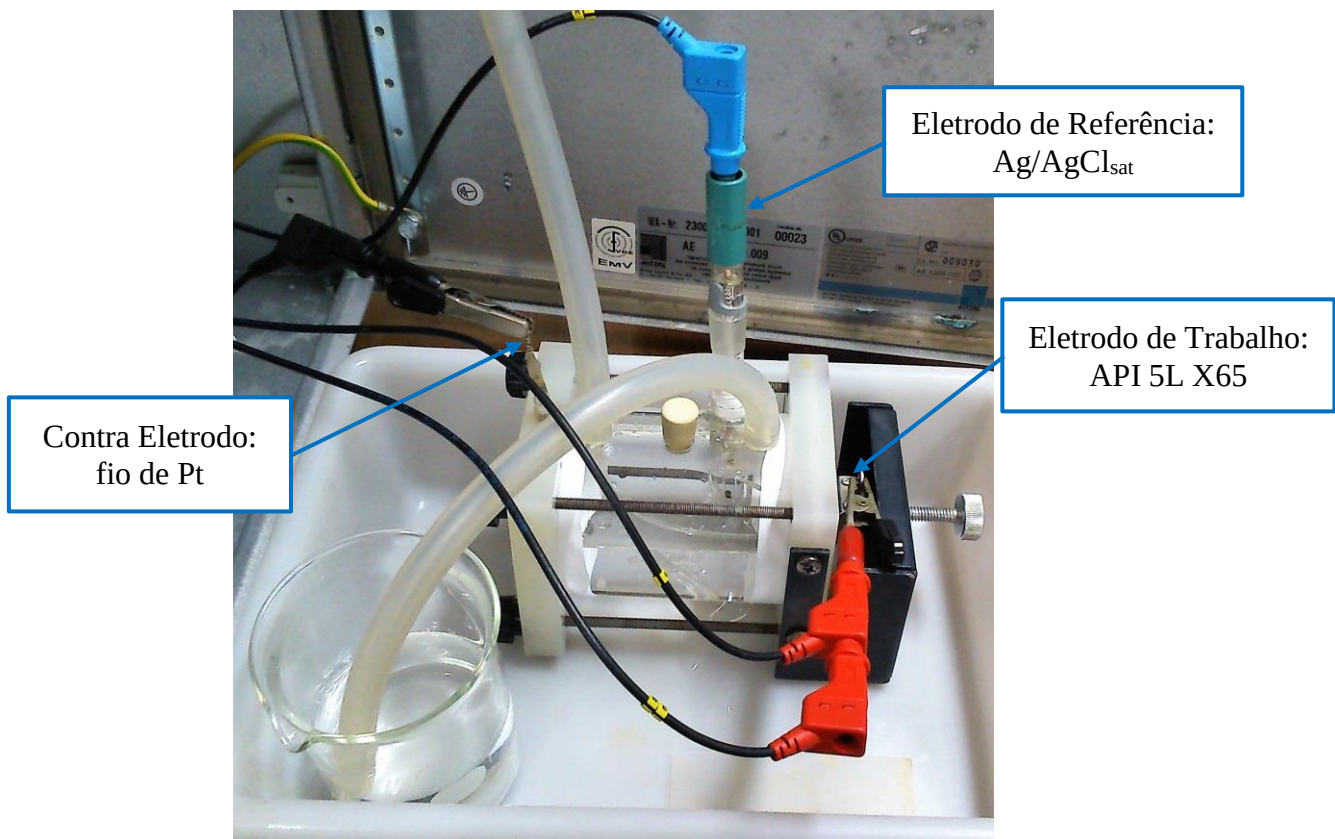
Fonte: (AUTOR).

Para cada condição de deformação plástica foram feitas cinco replicatas, na mesma amostra, conforme explicado no item 2.4. Para cada replicata a superfície foi preparada

conforme procedimento descrito anteriormente, a fim de renovar a superfície e garantir que em todos os experimentos os corpos de prova estivessem nas mesmas condições.

A Figura 27 ilustra o arranjo experimental, no qual utilizou-se uma célula eletroquímica para amostras planas (*Princeton Applied Research - PAR*), contendo uma solução com 236,25 gramas de água, 12,5 gramas de cloreto de sódio e 1,25 gramas de ácido acético, conforme a norma técnica NACE 177-A (AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE, 2016). O eletrodo de referência é $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ e o contra-eletrodo, um fio de Pt.

Figura 27: Arranjo experimental para ensaios eletroquímicos.



Fonte: (AUTOR).

Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos em meio desaerado, livre de oxigênio, deixando borbulhar gás nitrogênio por 30 minutos antes de iniciar o experimento e durante todo o tempo do experimento, a fim de simular o ambiente agressivo no qual as tubulações geralmente trabalham.

Os ensaios eletroquímicos foram feitos com o potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302N, Figura 28, que possibilita o monitoramento e o controle das medidas

eletroquímicas. O mesmo é totalmente comandado pelo software Nova 1.8 para a obtenção e análise dos dados.

Utilizou-se o software Origin 7.5 para confecção dos gráficos.

Figura 28 – Potenciostato PGSTAT 302N, Metrohm.



Fonte: (AUTOR).

4.3.1.1 Potencial em Circuito Aberto

Foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto antes de todos os ensaios eletroquímicos por um período de 3 horas. Com o objetivo de verificar a estabilidade do potencial durante a análise do processo de corrosão natural do aço.

4.3.1.2 Polarização de Tafel

Neste método, iniciou-se a varredura em -250 mV do valor de OCP e seguindo de forma contínua até $+250$ mV de OCP, a uma taxa de $0,166$ mV s⁻¹.

4.3.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

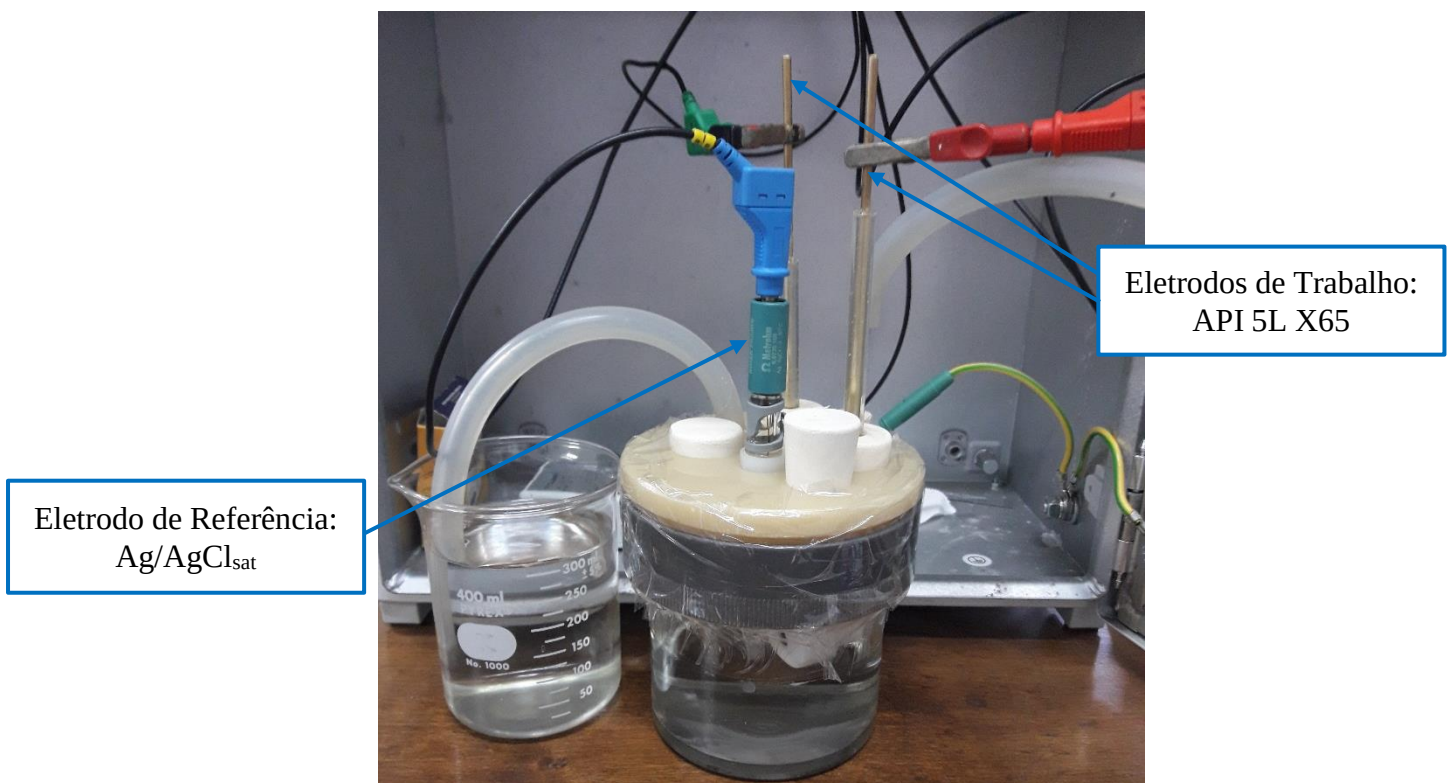
As medidas de impedância (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, com aplicação de uma perturbação senoidal de $0,01$ V de amplitude, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Os diagramas obtidos estão nos formatos de Nyquist e Bode.

4.3.1.4 Ruído Eletroquímico

Os ensaios de ruído eletroquímico foram feitos registrando 2048 pontos, sendo dois pontos a cada segundo. O monitoramento foi feito assim que iniciou o ensaio (0 horas), após 1 hora, 2 horas, 3 horas e 4 horas em meio desaerado.

Para tanto utilizou-se dois eletrodos de trabalho idênticos: duas chapas do aço API 5L X65, com dimensões 1,25 X 1,25, embutidas em resina poliéster. Além de um eletrodo de referência de Ag/AgCl_{sat}. A célula foi vedada, o eletrólito utilizado foi a solução NACE 177-A (AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE, 2016) conforme descrito no item 2.3.1.

Figura 29: Arranjo experimental para ensaios de ruído eletroquímico.



Fonte: (AUTOR).

4.3.1.5 Permeação de Hidrogênio

A metodologia utilizada para o ensaio de permeação foi baseada no trabalho de MODIANO (2005).

Antes de iniciar o ensaio de permeação de hidrogênio é necessário preparar a amostra, fazendo a eletrodeposição de Níquel em um das faces do corpo de prova. Para tanto, utilizou-se a solução composta por: 22,1g/L de $\text{N}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 16,7g/L de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, e 45mL/L de NH_3 .

Figura 30 - Arranjo experimental utilizado para eletrodeposição de níquel sobre uma das faces do eletrodo de trabalho, aço API 5L X65.



Fonte: (AUTOR).

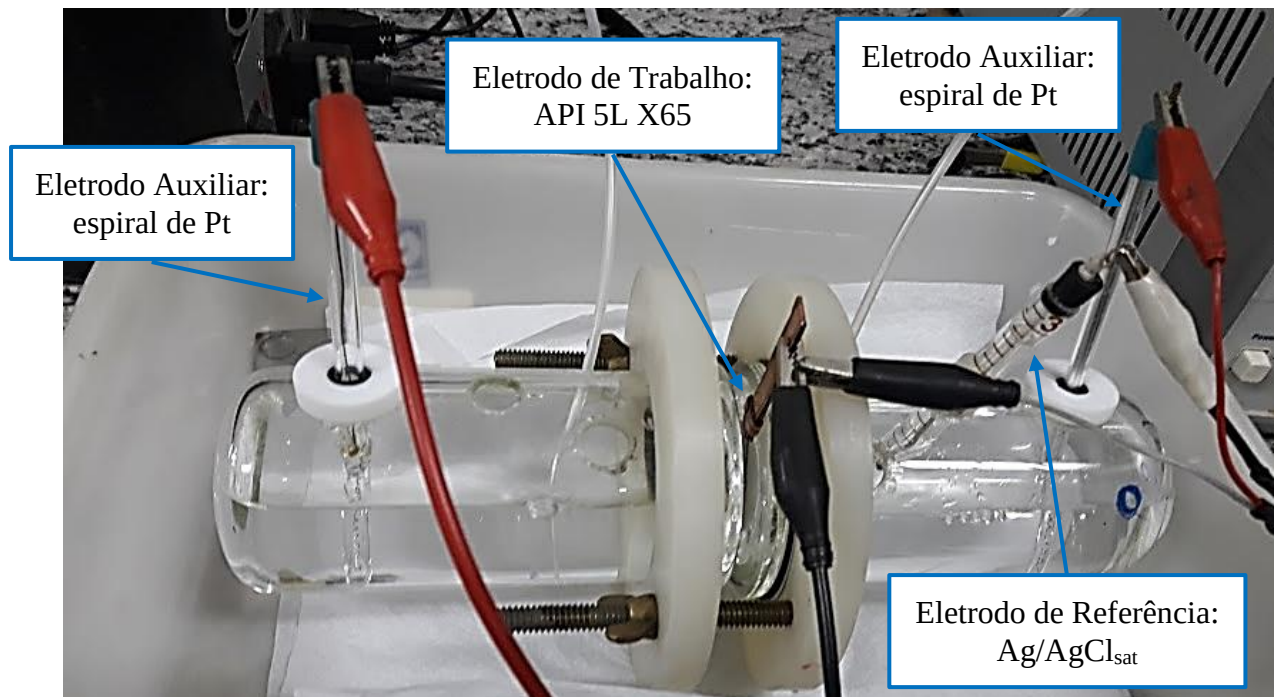
A eletrodeposição foi feita aplicando um potencial de 3V à corrente constante. A densidade de corrente utilizada é de $5\text{mA}/\text{cm}^2$, sendo assim, utilizou-se 32mA durante 10 minutos. Com esses parâmetros garante-se uma camada de deposição que varia de 1 a $2\mu\text{m}$ de espessura. Após a eletrodeposição de níquel, a amostra é desengordurada com acetona, limpa com água destilada e seca com jato de ar frio.

Para o ensaio de permeação de hidrogênio utilizou-se uma célula proposta na literatura (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1963), constituída de dois compartimentos de vidro que armazenam aproximadamente 120 mL de solução cada. Os compartimentos são conectados por uma membrana metálica funcionando como eletrodo bipolar, eletrodo de trabalho. Em cada lado da membrana colocou-se um anel de vedação de Viton que expunha à solução uma área de $1,0\text{ cm}^2$.

O eletrodo de trabalho utilizado foi uma amostra do aço API 5L X65 posicionado no centro da junção dos dois compartimentos. Como eletrodo auxiliar, utilizou-se duas espirais de platina, posicionadas uma em cada compartimento. E o eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ posicionado no compartimento em que ocorre a oxidação (lado direito).

O arranjo experimental utilizado está ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – Arranjo experimental utilizado nos ensaios de permeação de hidrogênio.



Fonte: (AUTOR).

A solução utilizada foi tampão borato, pH 8,4, composição: 0,30M de Ácido Bórico (H_3BO_3) e 0,075M de Borato de Sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Sendo que no compartimento da esquerda adicionou-se 0,01M de EDTA $\{[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{COONa}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ à solução.

A densidade de corrente catódica aplicada entre a membrana e a espiral de platina (compartimento onde ocorre a redução) é de -7 mA/cm^2 . O hidrogênio é oxidado em potencial controlado de $+250 \text{ mV}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ no lado oposto ao da geração de hidrogênio. O ensaio teve duração de 8400 segundos.

4.3.2 Ensaios de Imersão

Os ensaios de imersão foram realizados conforme as normas ASTM G31 – 72 e G1 – 90 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999, 2004).

Utilizou-se amostras do aço API 5L X65 para os ensaios de imersão, os mesmos foram feitos em duplicatas. Todas as amostras foram lixadas, com lixa d'água de granulação 100, em todas as faces de modo a evitar variações nas condições das superfícies metálicas.

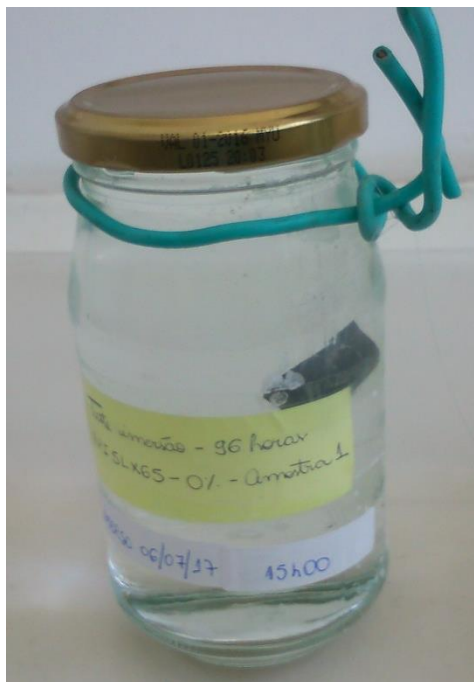
Posteriormente as amostras foram limpas e desgorduradas em banho ultrassônico por 15 minutos mergulhados em propano-2-ol e secos com jato de ar frio.

Utilizou-se uma balança Shimadzu, modelo AX200, de precisão 0,0001 para pesar os corpos de prova. Os testes foram feitos utilizando a solução NACE 177-A, descrita no item 2.3.1. O pH da solução utilizada é 2,68.

O volume mínimo necessário de solução foi determinado através da proporção mínima proposta pela norma: 0,40 mL/mm².

O recipiente utilizado foi um vidro e o suporte das amostras foi feito com uma linha de pesca de nylon para manter a amostra a mais centralizada possível. Foi colocada uma amostra por vidro para evitar contato entre as mesmas. Os vidros foram preenchidos com a solução até transbordar para dificultar a entrada de oxigênio na solução. Os testes foram feitos a temperatura ambiente, aproximadamente 26°C, com duração de 96 horas.

Figura 32 – Arranjo experimental utilizado nos ensaios de imersão.



Fonte: (AUTOR).

Após os ensaios as amostras foram lavadas com água destilada para encerrar o ataque da solução NACE 177A. Posteriormente foram decapadas com a solução de Clark, composição: 1 litro de ácido clorídrico, 50 gramas de cloreto estanhoso e 20 gramas de trióxido de antimônio, indicada para decapagem de aço carbono. A solução foi preparada a temperatura ambiente e o tempo de cada ciclo de imersão foi 1 minuto. O processo de decapagem foi encerrado quando a diferença entre uma pesagem e sua anterior foi no máximo 0,0001 gramas (ALMEIDA; PANOSSIAN, 1999; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA

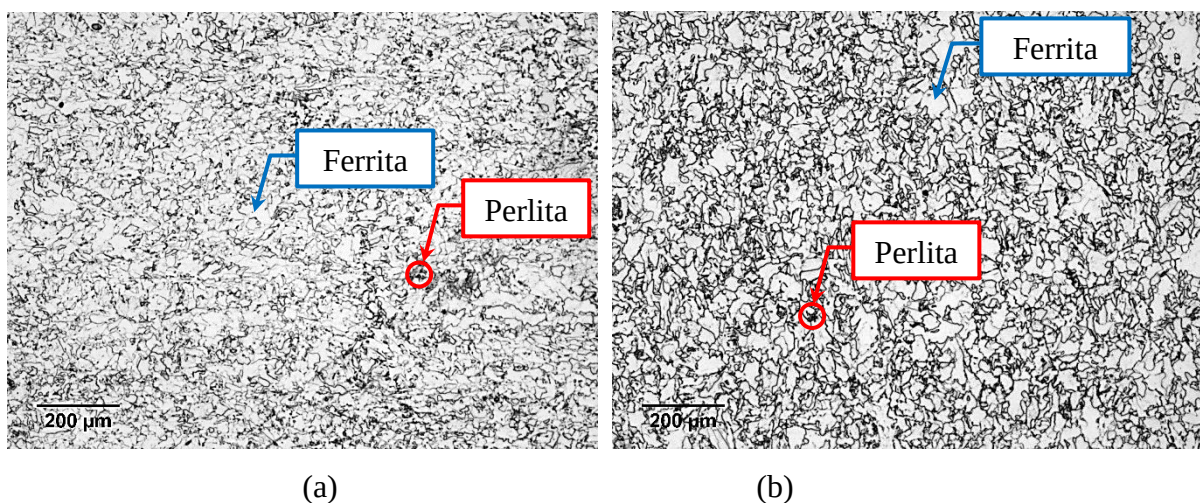
Na Figura 33 estão ilustradas as micrografias obtidas por microscopia óptica para cada condição de deformação antes do ensaio de corrosão, com ampliação de 200 vezes.

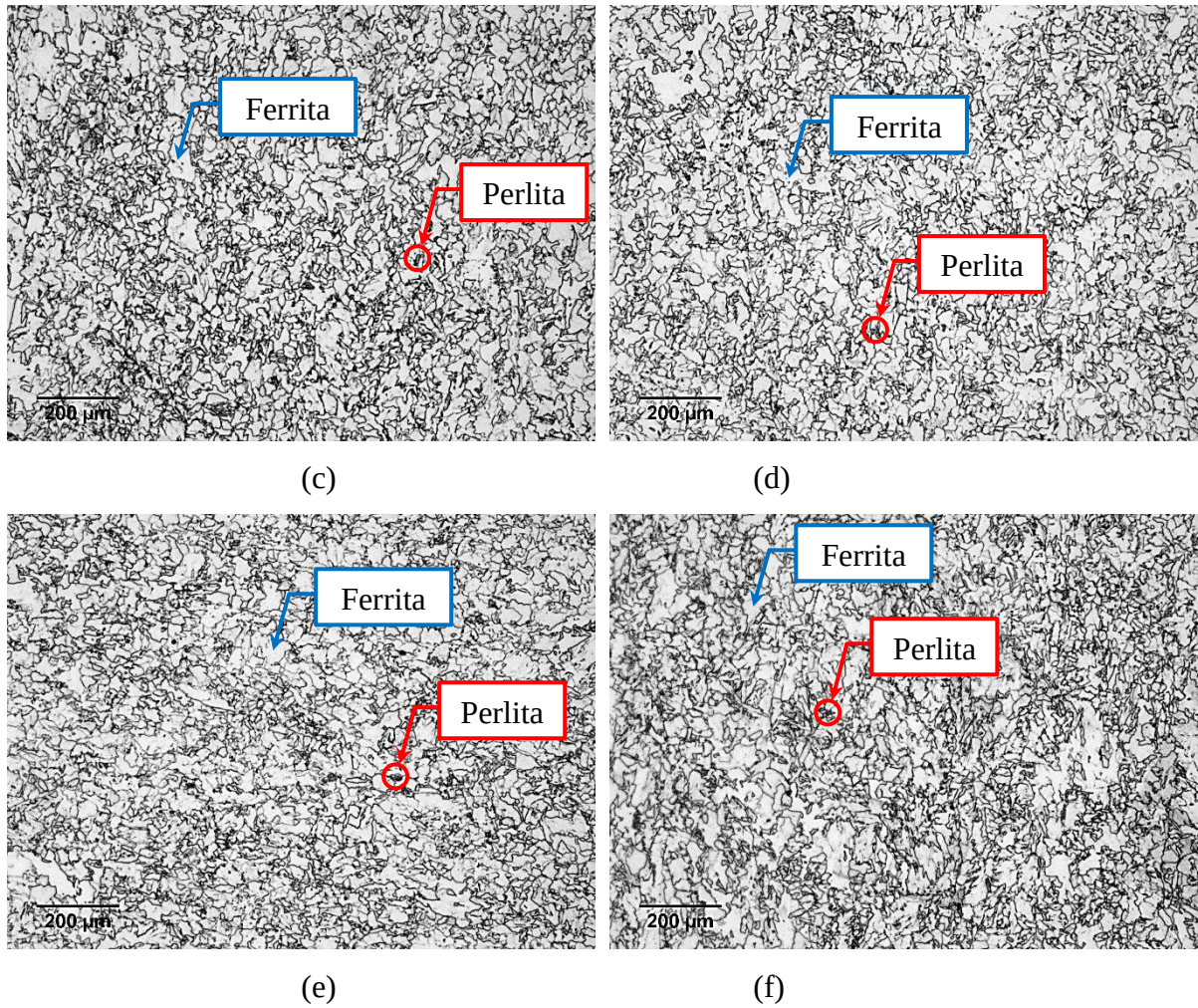
Os resultados revelam uma microestrutura constituída de ferrita e perlita fina. Aços de alta resistência e baixa liga com baixo teor de carbono geralmente apresentam esse tipo de microestrutura, na qual os grãos de ferrita normalmente são equiaxiais (crescimento igual em todas as direções) e apresentam baixa densidade de discordâncias. O teor de carbono e de elementos de liga são o que define a quantidade e a distribuição de perlita na microestrutura (FRAGIEL et al., 2007; LÚCIA; BRITO; NUNES, 2000; MONTE, 2013).

A ferrita é a parte mais clara, constituindo a maior parte da matriz. Enquanto a perlita é representada pela parte mais escura, estando presente nos contornos de grãos e em grãos escuros pequenos. A ferrita é obtida quando a porcentagem de carbono presente no aço é baixa, é uma fase maleável, com estrutura cúbica de corpo centrado. Grãos de ferrita finos são características de materiais com boa ductibilidade e usinabilidade (ASM HANDBOOK, 1995).

A Perlita é uma mistura de ferrita e cementita. Em que nos aços com microestrutura ferrita-perlita têm sua dureza e força aumentadas a medida que a quantidade de perlita aumenta e/ou o espaço interlamelar diminui (ASM HANDBOOK, 1995).

Figura 33 – Imagens obtidas por microscopia óptica do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.





Fonte: (AUTOR).

Com o auxílio do software *Image J*, a partir de uma matriz de 100 fotos obtidas para cada condição de deformação, determinou-se a porcentagem média das fases ferrita e perlita apresentadas na Tabela 02.

Tabela 02 – Fração volumétrica de fases presentes no aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação.

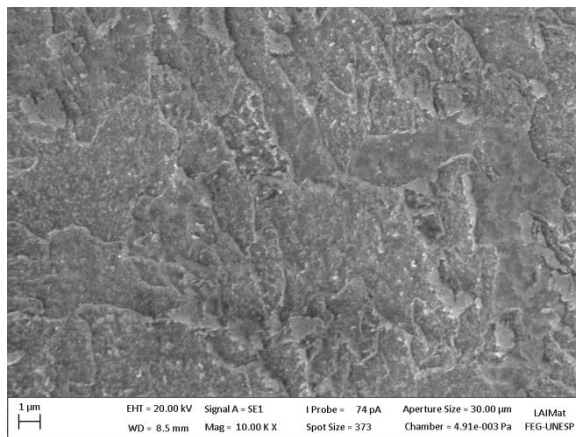
Condição de deformação (%)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ferrita (%)	85,91	85,51	85,95	84,16	86,17	84,08
Perlita (%)	14,09	14,49	14,05	15,84	13,83	15,92
Desvio Padrão (%)	1,72	0,68	0,68	0,51	2,41	1,44

Fonte: Produção do próprio autor.

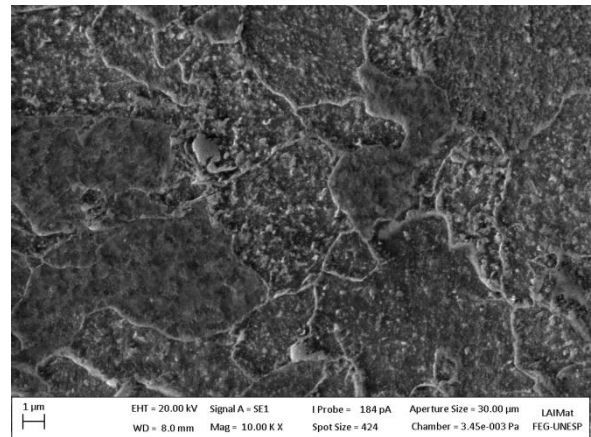
Os valores apresentados são semelhantes aos encontrados na literatura (FRAGIEL et al., 2005, 2007; MONTE, 2013). Verifica-se grande similaridade entre as proporções de fases nas estruturas com e sem deformação plástica. O desvio padrão apresenta valores baixos ($< 3\%$) em todas as condições, o que denota baixa variabilidade dos resultados obtidos.

Não é possível observar uma mudança na microestrutura, como alongamento dos grãos, conforme esperado após um ensaio de tração. Sendo assim, a análise foi complementada com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de elétrons secundário (SE) para fotografar as amostras com ampliação de 10000 vezes, a fim de verificar se com uma ampliação maior seria possível observar alteração na microestrutura decorrente da deformação plástica.

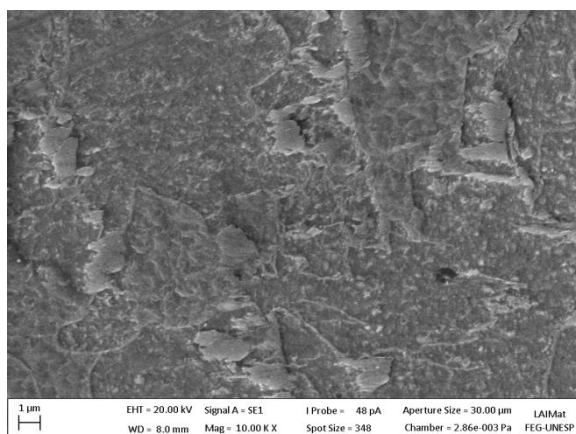
Figura 34 – MEV com ampliação de 10000 vezes do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.



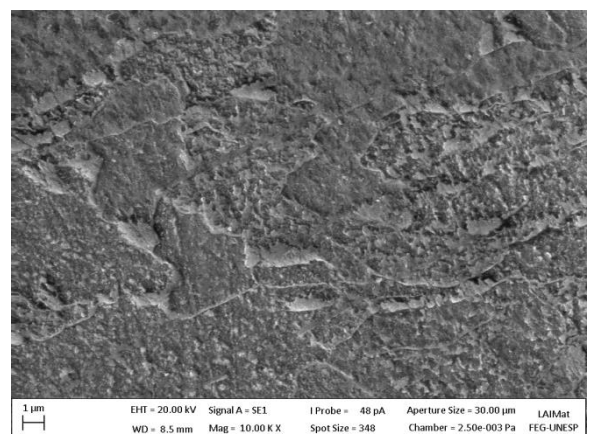
(a)



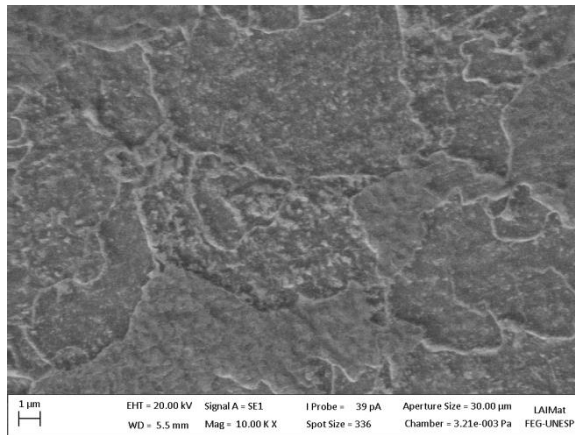
(b)



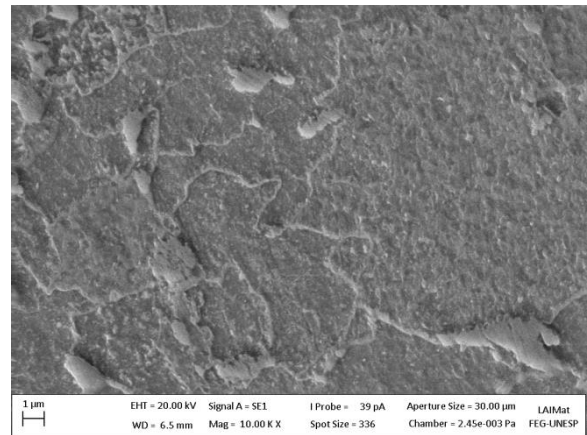
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: (AUTOR).

Verifica-se que mesmo com uma ampliação de 10000 vezes não é possível constatar alongamento dos grãos com o aumento da deformação plástica.

Com a finalidade de investigar se a deformação plástica alterou a microestrutura do metal, utilizou-se o software ImageJ para calcular a razão de aspecto dos grãos a partir da matriz obtida por microscopia óptica.

Tabela 03 – Razão de aspecto dos grãos do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação.

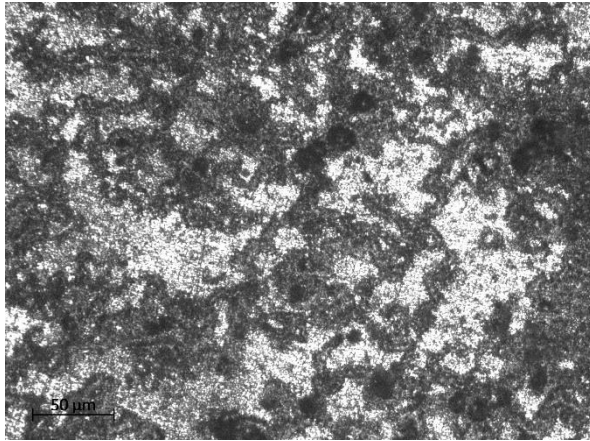
Condição de deformação (%)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Razão de Aspecto	1,787	1,800	1,806	1,813	1,805	1,779
Desvio Padrão	0,458	0,462	0,465	0,465	0,467	0,456

Fonte: Produção do próprio autor.

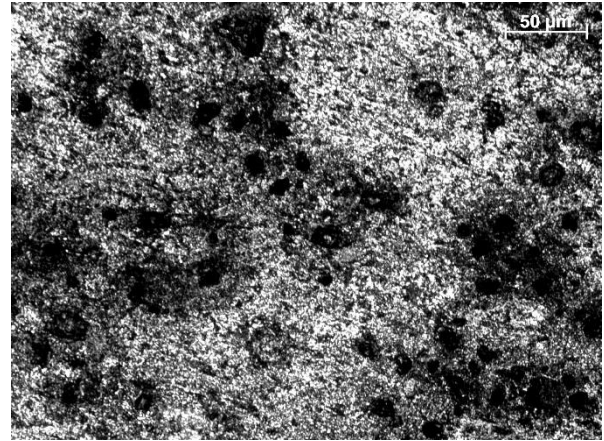
Verifica-se que a variação entre os valores não é relevante, indicando que a deformação plástica causada pelo ensaio de tração não foi suficiente para causar mudanças significativas na microestrutura do aço em estudo.

A Figura 35 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 200 vezes, após a corrosão em solução NACE 177A (AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE, 2016).

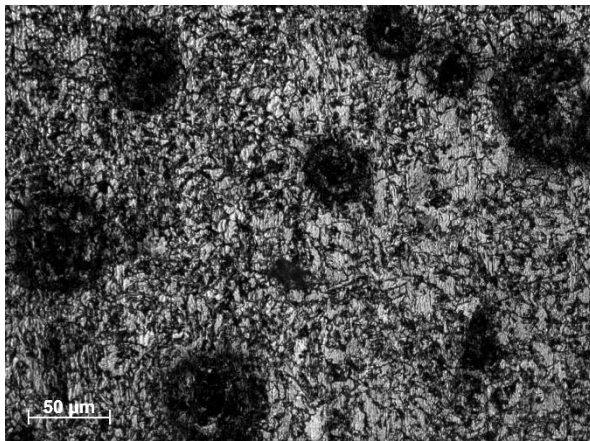
Figura 35 – Micrografias obtidas por microscopia óptica do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica após a corrosão: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.



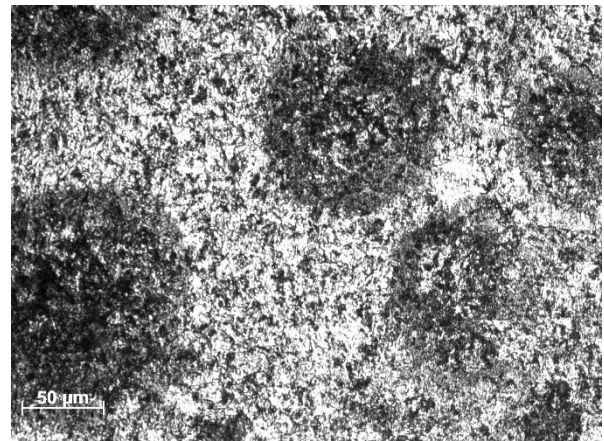
(a)



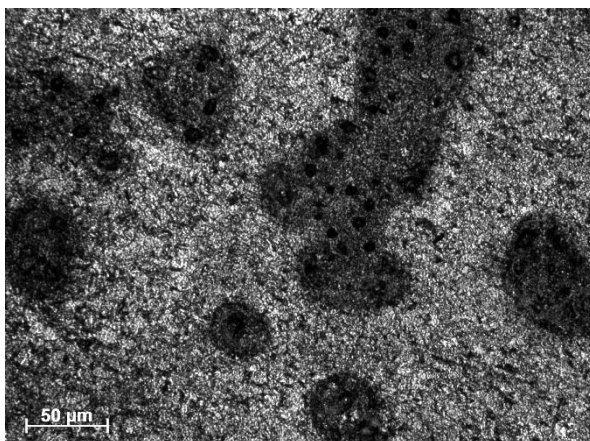
(b)



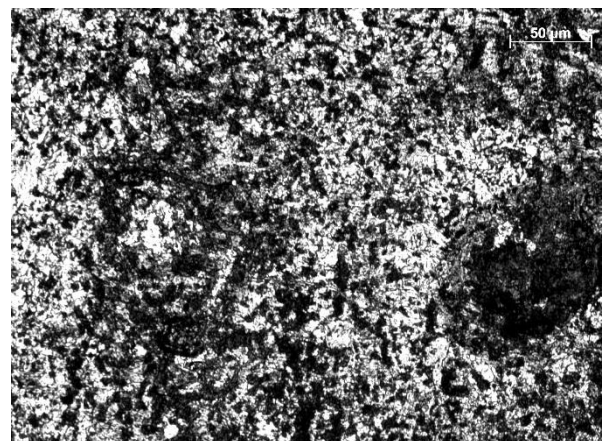
(c)



(d)



(e)



(f)

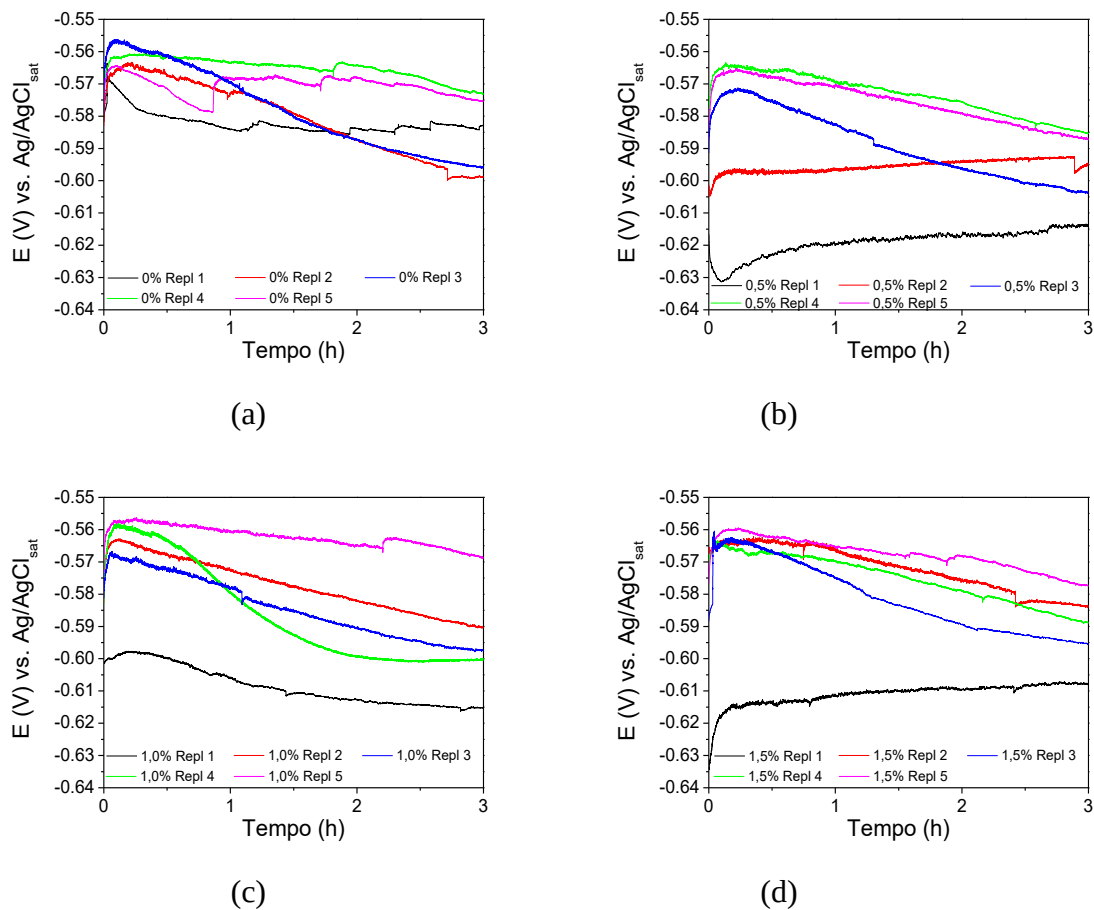
Fonte: (AUTOR).

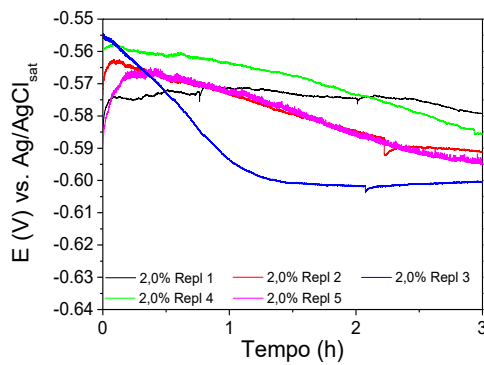
A corrosão é generalizada para todas as condições de deformação, indicando que o material se mantém ativo durante o processo de corrosão.

5.2 MEDIDAS DE OCP E POLARIZAÇÃO DE TAFEL

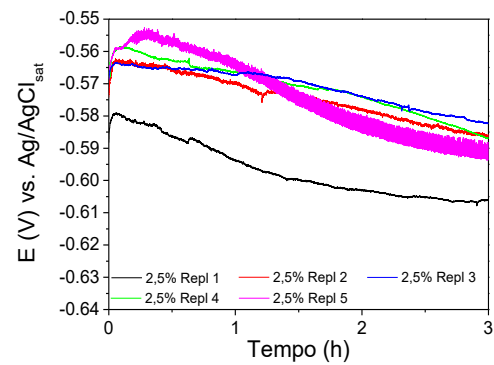
As Figuras 36 e 37 mostram as curvas obtidas para as cinco replicatas dos ensaios de potencial em circuito aberto e polarização por Tafel respectivamente.

Figura 36 – Curvas de potencial em circuito aberto do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.





(e)

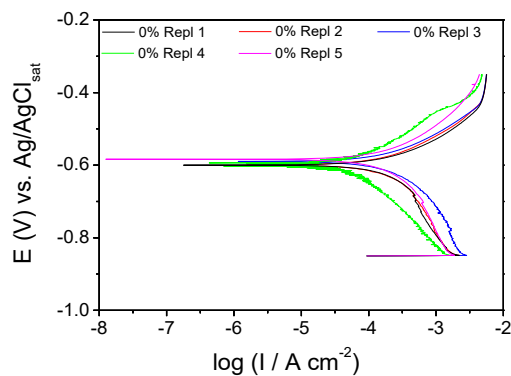


(f)

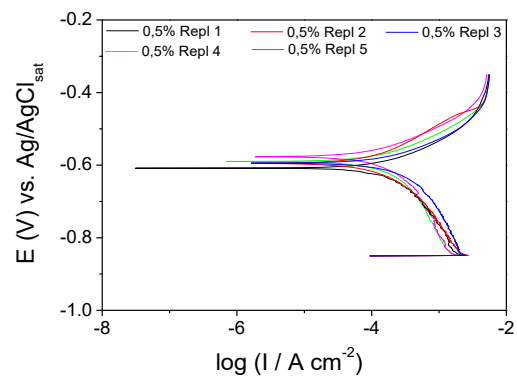
Fonte: (AUTOR).

Verifica-se que as curvas praticamente não apresentam variação com o tempo e parecem alcançar valores similares de potencial. O fato do potencial em circuito aberto (OCP) manter-se relativamente estável após certo tempo de exposição do aço na solução NACE 177-A sugere que não há mudança significativa nas reações anódica e catódica durante a corrosão.

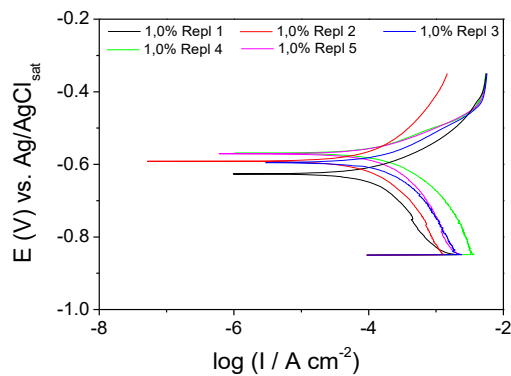
Figura 37 – Curvas de polarização por Tafel do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.



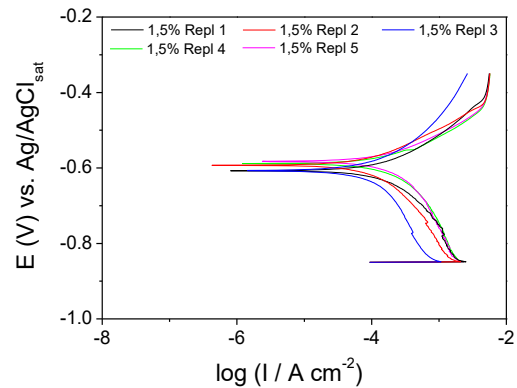
(a)



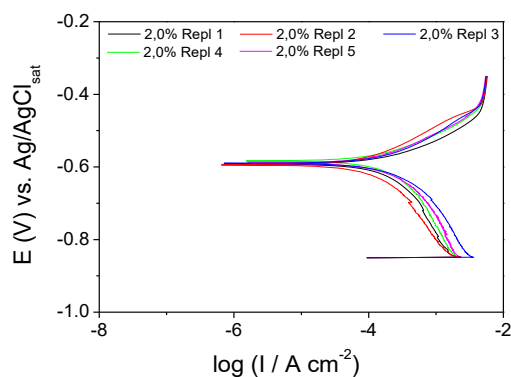
(b)



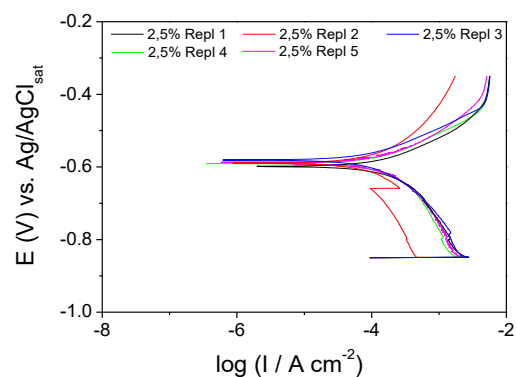
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: (AUTOR).

Analisando as curvas de polarização nota-se que o processo corrosivo é controlado por ativação em todas as condições, pois ocorre um incremento constante da corrente anódica e catódica com o aumento do potencial (TAIT, 1994).

Não foi possível perceber a formação de um filme de passivação em todas as condições, pode-se atribuir isso à formação e redissolução dos produtos de corrosão, mantendo a área exposta sempre ativa (VELOZ; GONZÁLEZ, 2002).

Ao comparar as curvas de Tafel percebem-se perfis semelhantes nas diferentes condições de deformação do aço no mesmo meio. Verifica-se que a velocidade de corrosão é muito próxima em todas as condições.

A partir dos gráficos obtidos pelas técnicas de OCP e Tafel, foram calculados os parâmetros para as cinco replicatas de cada condição. Os resultados são mostrados nas Tabelas 04, 05, 06, 07, 08 e 09.

Tabela 04 - Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 0%.

Condição de 0% de deformação					
Replicata	1	2	3	4	5
Ba	0,115	0,114	0,104	0,121	0,136
Bc	0,161	0,255	0,174	0,190	0,182
Icor (mA/cm²)	0,183	0,207	0,197	0,183	0,175
Ecor (V)	-0,612	-0,596	-0,585	-0,575	-0,590
Rp (ohm)	160	165	143	175	193
OCP (V)	0,599	0,599	0,596	0,573	0,584

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 05 - Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 0,5%

Condição de 0,5% de deformação					
Replicata	1	2	3	4	5
Ba	0,109	0,106	0,093	0,087	0,094
Bc	0,203	0,163	0,221	0,218	0,243
Icor (mA/cm²)	0,190	0,114	0,235	0,233	0,162
Ecor (V)	-0,609	-0,586	-0,583	-0,580	-0,564
Rp (ohm)	162	245	121	116	181
OCP (V)	0,614	0,595	0,604	0,585	0,587

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 06 - Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 1,0%

Condição de 1,0% de deformação					
Replicata	1	2	3	4	5
Ba	0,123	0,098	0,068	0,067	0,084
Bc	0,187	0,204	0,162	0,161	0,207
Icor (mA/cm²)	0,131	0,180	0,159	0,172	0,162
Ecor (V)	-0,641	-0,584	-0,551	-0,549	-0,562
Rp (ohm)	245	161	130	119	161
OCP (V)	0,615	0,590	0,597	0,600	0,569

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 07 - Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 1,5%

Condição de 1,5% de deformação					
Replicata	1	2	3	4	5
Ba	0,120	0,086	0,157	0,102	0,094
Bc	0,163	0,170	0,247	0,221	0,195
Icor (mA/cm²)	0,154	0,092	0,110	0,214	0,179
Ecor (V)	-0,607	-0,587	-0,616	-0,586	-0,579
Rp (ohm)	194	271	381	141	154
OCP (V)	0,608	0,584	0,595	0,589	0,577

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 08 - Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 2,0%

Condição de 2,0% de deformação					
Replicata	1	2	3	4	5
Ba	0,103	0,100	0,106	0,086	0,090
Bc	0,103	0,211	0,176	0,202	0,198
Icor (mA/cm²)	0,180	0,112	0,201	0,164	0,170
Ecor (V)	-0,604	-0,583	-0,580	-0,577	-0,575
Rp (ohm)	124	263	143	160	158
OCP (V)	0,579	0,591	0,601	0,585	0,595

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 09 - Parâmetros calculados a partir das curvas de OCP e de Tafel, para a condição de deformação 2,5%

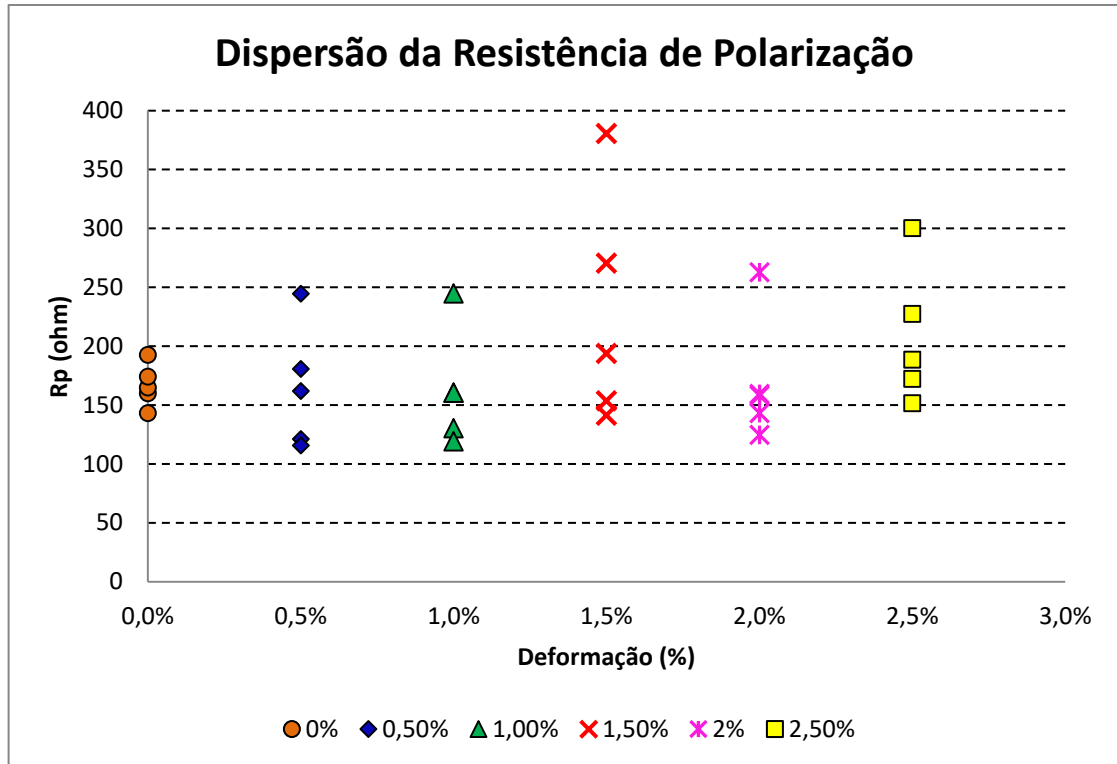
Condição de 2,5% de deformação					
Replicata	1	2	3	4	5
Ba	0,106	0,168	0,084	0,089	0,113
Bc	0,228	0,141	0,156	0,225	0,191
Icor (mA/cm²)	0,207	0,111	0,104	0,161	0,163
Ecor (V)	-0,589	-0,601	-0,574	-0,576	-0,588
Rp (ohm)	152	300	227	172	189
OCP (V)	0,606	0,586	0,582	0,587	0,593

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 38 mostra o diagrama de dispersão da resistência a corrosão para todas as condições de deformação. É possível observar que os valores apresentam uma pequena

dispersão, porém não diferem significativamente, o que denota que a deformação plástica não modifica a velocidade de corrosão do aço.

Figura 38 – Diagrama de dispersão da resistência de polarização a partir das curvas de Tafel do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica.

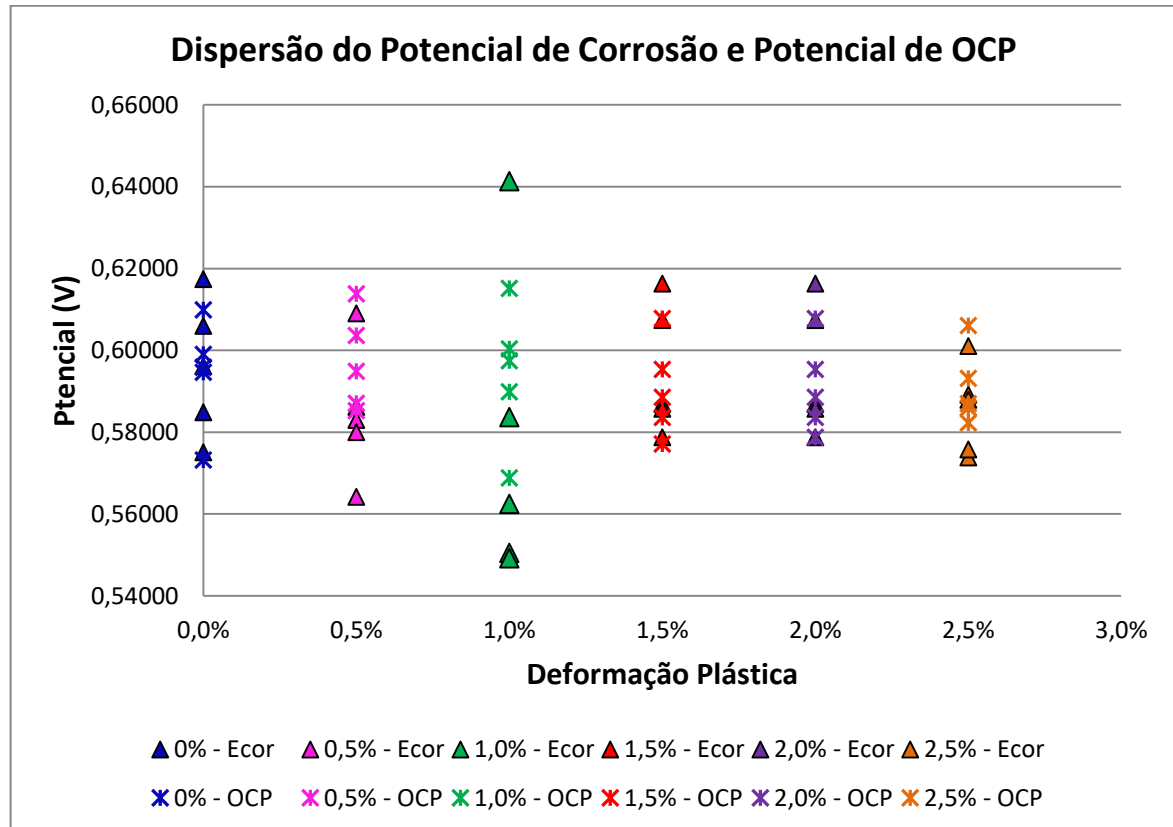


Fonte: Produção do próprio autor.

A partir do diagrama de dispersão verificou-se se há correlação entre a resistência à corrosão e a deformação plástica do material em questão. Com o auxílio do software excel foi determinado o coeficiente de correlação (r) e o coeficiente de determinação (r^2). Neste caso o coeficiente de correlação é 0,23 e o coeficiente de determinação é 0,05; valores muito próximos de zero indicando que não há correlação entre deformação plástica e resistência à corrosão. O coeficiente de determinação nos informa quanto dos valores são explicados pela reta de regressão, ou seja, somente 5% dos resultados obtidos para resistência à corrosão podem ser explicados a partir da deformação plástica. Este resultado reforça que deformação plástica não modifica a resistência à corrosão.

Observa-se valores muito próximos entre o potencial de corrosão e de OCP, Figura 39, indicando que não há formação de um filme de passivação como mencionado anteriormente e não ocorre alterações significativas na composição química da superfície com a polarização catódica.

Figura 39 – Diagrama de dispersão do potencial de corrosão e potencial de OCP a partir das curvas de OCP e polarização por Tafel do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica.

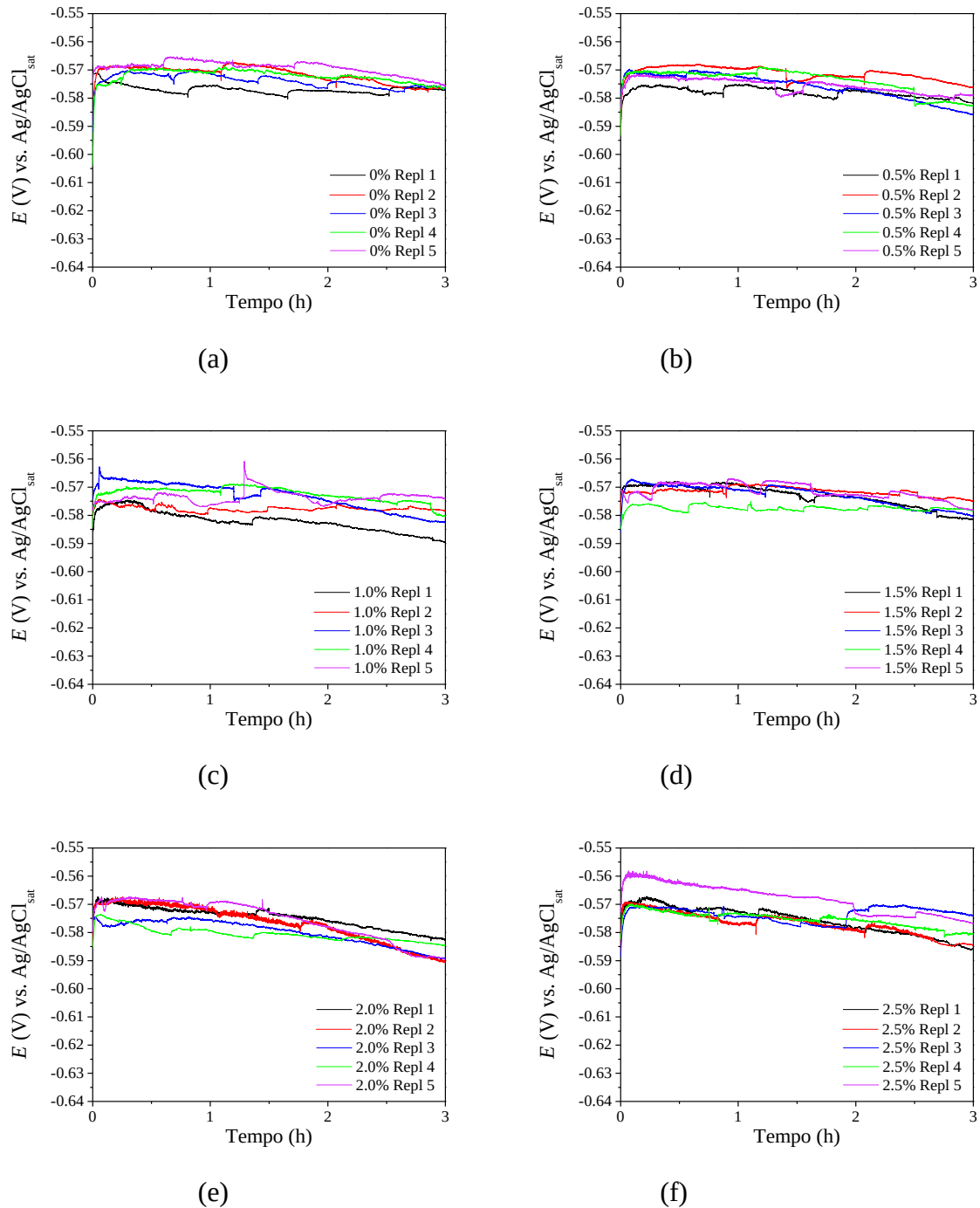


Fonte: Produção do próprio autor.

5.3 MEDIDAS DE OCP E EIS

As Figuras 40, 41 e 42 mostram as curvas obtidas para as cinco replicatas dos ensaios de potencial em circuito aberto e impedância no formato de Nyquist e Bode respectivamente.

Figura 40 – Curvas de potencial em circuito aberto do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.



Fonte: (AUTOR).

Verifica-se que as curvas apresentam comportamento similar às obtidas nos ensaios de polarização.

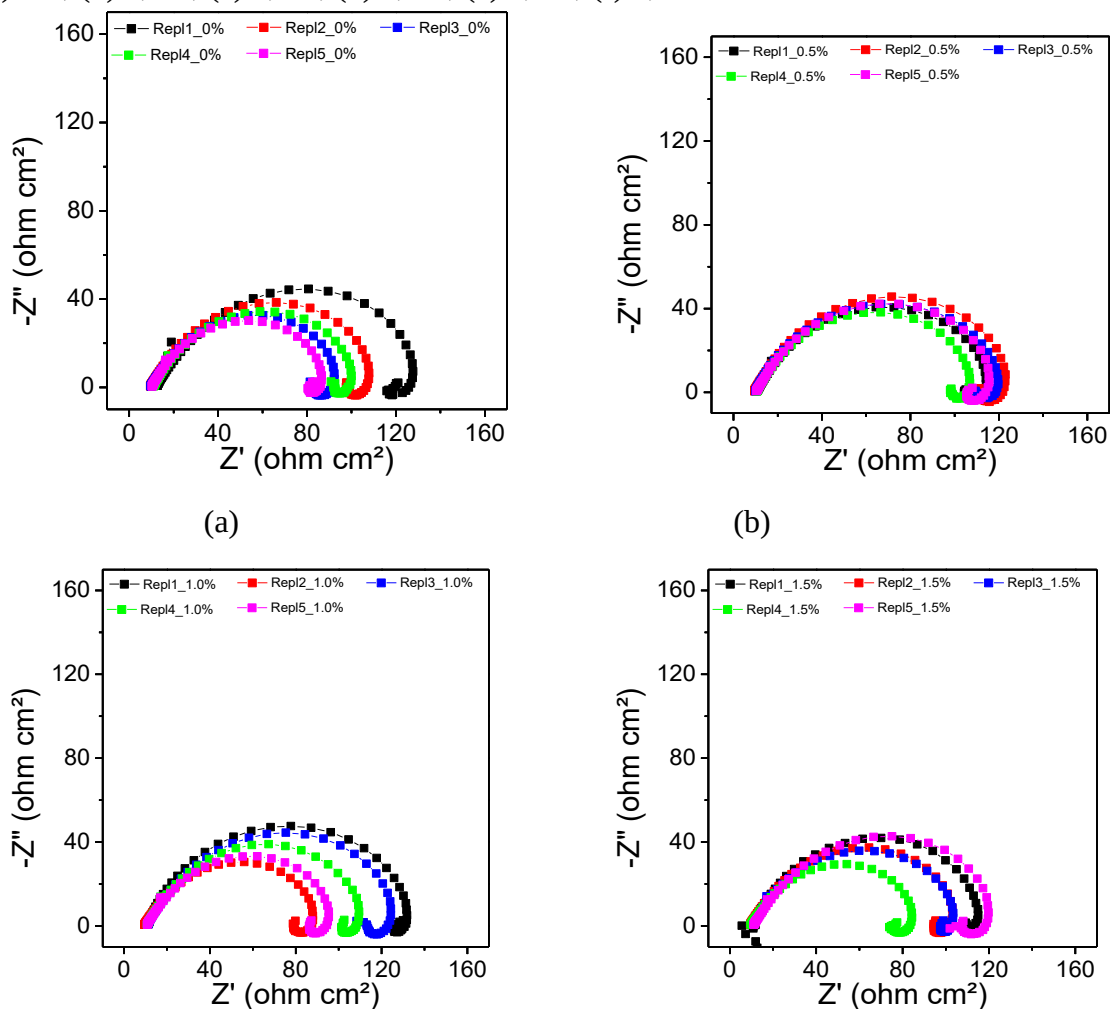
A Tabela 10, mostra os valores médios de OCP obtidos antes das técnicas de polarização e impedância e o valor de E_{corr} determinado através das curvas de Tafel. Em todos os casos, os valores obtidos para todas as replicatas são muito próximos indicando que a deformação plástica não causou diferença significativa no comportamento corrosivo do material.

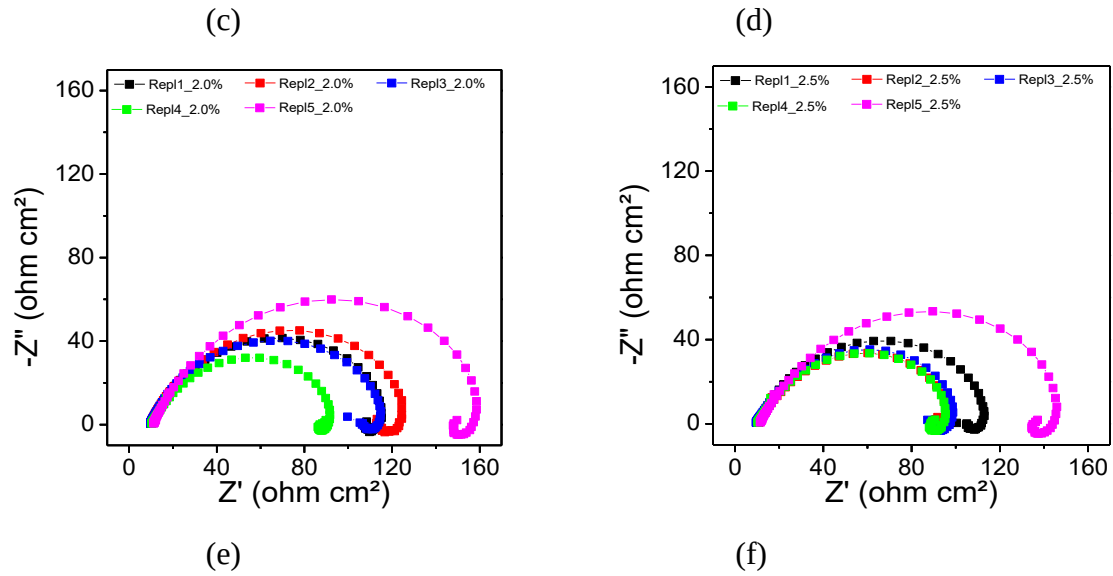
Tabela 10 - Valores médios dos potenciais de corrosão.

Deformação	OCP Pol (V)	OCP Imp (V)	E_{corr} (V)
0,0%	-0,590	-0,577	-0,592
0,5%	-0,597	-0,581	-0,584
1,0%	-0,594	-0,581	-0,577
1,5%	-0,590	-0,579	-0,595
2,0%	-0,590	-0,587	-0,584
2,5%	-0,591	-0,580	-0,586

Fonte: Produção do próprio autor.

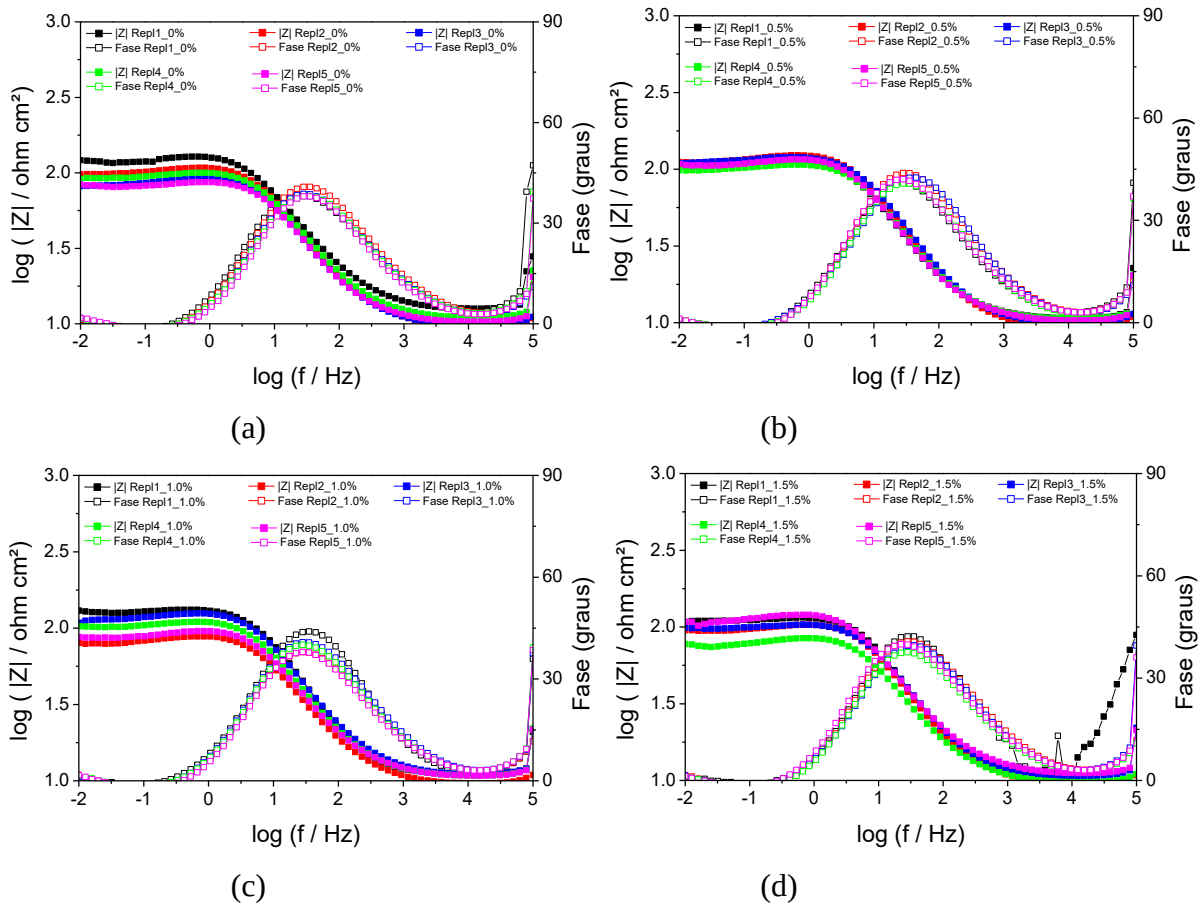
Figura 41 – Diagramas de EIS obtidos no formato de Nyquist do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.

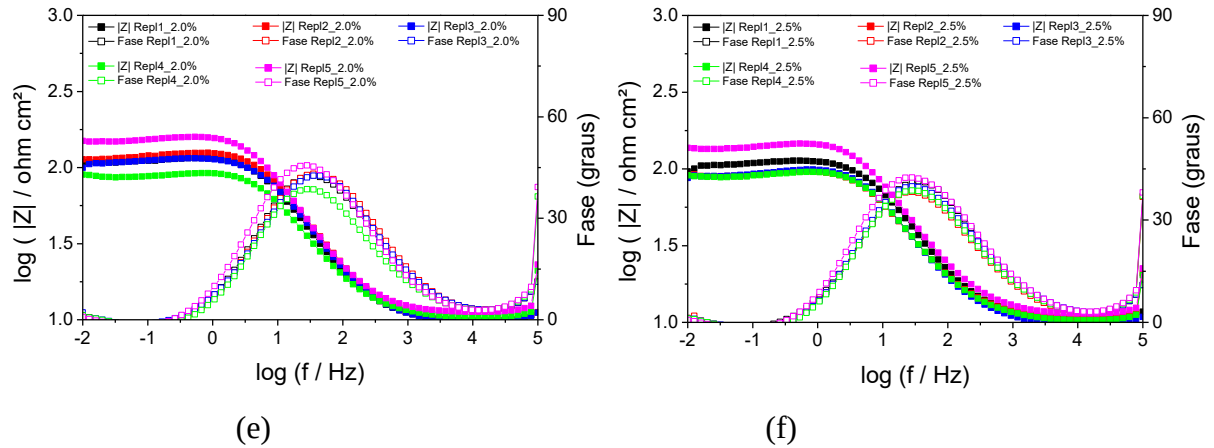




Fonte: (AUTOR).

Figura 42 – Diagramas de EIS obtidos no formato de Bode do aço API 5L X65 obtidas em um meio ácido normalizado (NACE 177-A), sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.





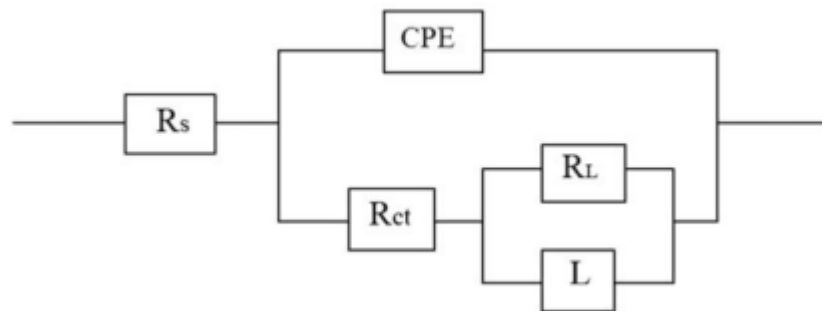
Fonte: (AUTOR).

O diagrama de Nyquist mostra um arco capacitivo a altas e médias frequências. Um arco indutivo aparece a baixas frequências, o que pode indicar um processo de adsorção e dessorção de espécies na superfície do eletrodo, como por exemplo, Cl^- e H^+ (POORQASEMI et al., 2009; VELOZ; GONZÁLEZ, 2002)

Na variação do ângulo de fase com a frequência foi observado um único máximo significativamente menor que 90° . Enquanto que um valor próximo de 90° pode indicar um comportamento idealmente capacitivo, valores significativamente menores que 90° sugerem que o fenômeno corrosivo pode estar associado a um processo de corrosão ativa.

A análise das curvas de EIS, nos formatos Nyquist e Bode foram feitas através do modelamento utilizando-se um circuito elétrico equivalente, mostrado na Figura 43.

Figura 43 – Circuito elétrico equivalente.



Fonte: (POORQASEMI et al., 2009).

O circuito foi proposto por Poorqasemi e colaboradores (2009), a resistência R_s refere-se à resistência da solução, o capacitor (CPE), e a resistência do mesmo (R_{ct}) representam o primeiro arco capacitivo que pode ser atribuído à reação de transferência de carga. Já o indutor

(L) e a sua resistência (R_L) representam o arco indutivo que aparece a baixas frequências, podendo ser justificado pela adsorção de espécies como o Cl^- e ocorrência de pites.

A Tabela 11 apresenta os valores de cada elemento do circuito elétrico utilizado para todas as replicatas das condições de deformação.

Tabela 11 – Valores dos elementos do circuito elétrico.

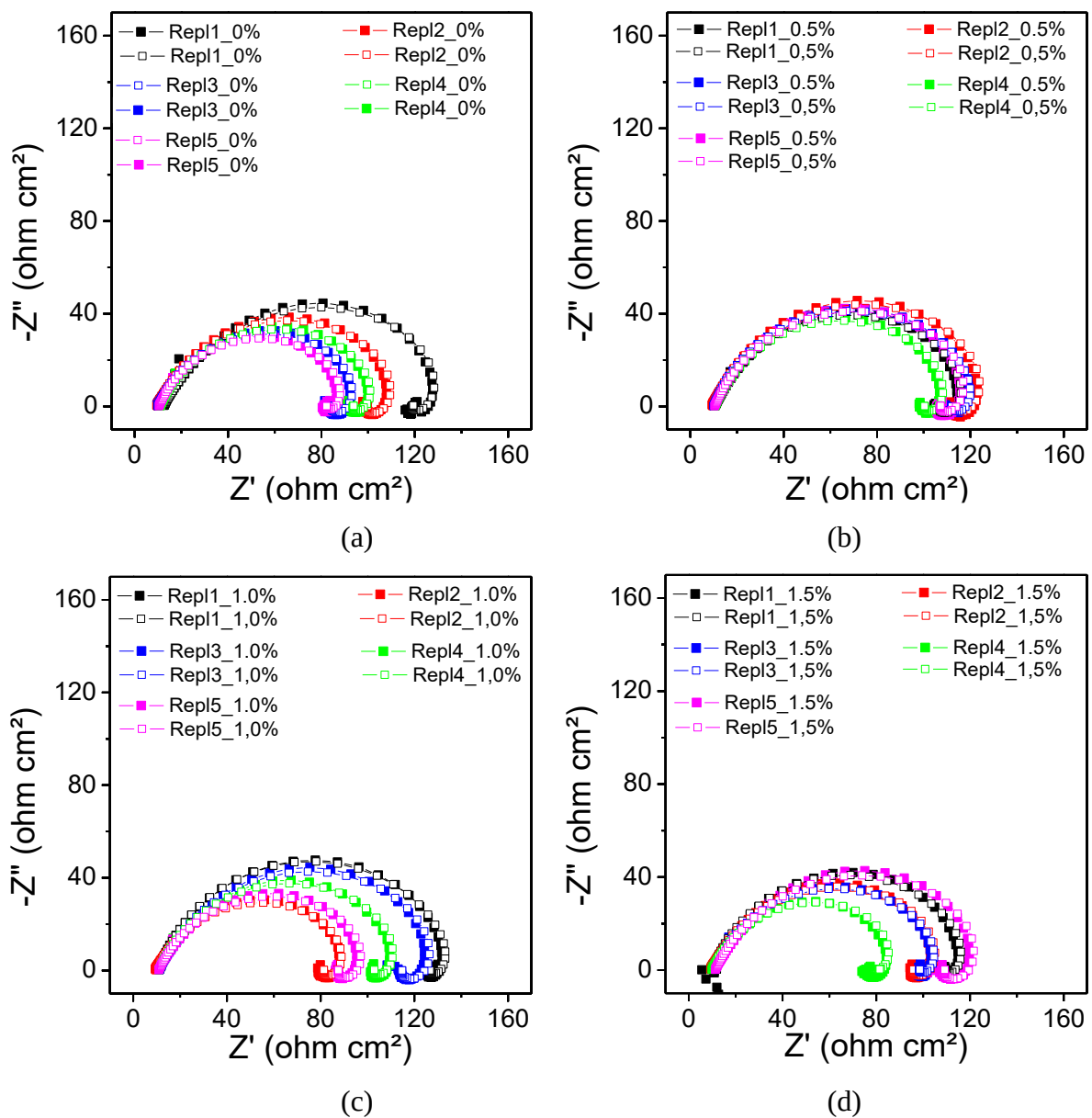
Replicata	R_s (Ω)	CPE (μMho)	n	R_{ct} (Ω)	R_L (Ω)	L (H)
0%						
1	12,6	610	0,714	107	30,6	8,80
2	9,57	577	0,734	90,5	24,4	7,70
3	9,81	643	0,733	74,6	22,6	5,50
4	11,0	570	0,737	83,0	19,4	5,50
5	10,4	590	0,750	72,0	16,3	4,01
0,5%						
1	10,7	559	0,757	95,7	21,3	9,90
2	9,50	483	0,759	105	26,3	7,70
3	10,0	411	0,769	102	17,1	7,70
4	10,7	506	0,765	89,9	18,6	6,60
5	10,4	561	0,752	97,1	26,5	7,70
1,0%						
1	11,1	366	0,798	116	14,4	8,23
2	9,57	717	0,725	72,0	20,2	5,50
3	11,1	489	0,742	104	26,3	9,90
4	10,8	543	0,748	92,3	21,4	6,60
5	10,8	625	0,734	77,0	21,8	6,60
1,5%						
1	9,95	448	0,780	99,5	17,0	6,55
2	9,46	594	0,735	86,7	24,3	6,60
3	10,7	516	0,752	88,1	16,7	5,50
4	9,73	756	0,726	72,0	20,5	3,30
5	11,2	627	0,725	98,4	30,1	11,0
2,0%						
1	9,87	465	0,767	99,5	18,3	7,70
2	9,81	400	0,768	107	21,0	8,80
3	9,77	421	0,772	98,6	15,0	7,70
4	10,5	606	0,752	77,5	16,8	3,30
5	11,3	400	0,781	139	27,8	12,1
2,5%						
1	10,4	467	0,761	96,1	17,0	6,60
2	10,7	640	0,740	80,2	19,3	5,50
3	9,62	641	0,733	81,6	23,7	6,60
4	10,4	629	0,739	79,4	20,5	5,50
5	11,4	476	0,743	126	31,7	11,0

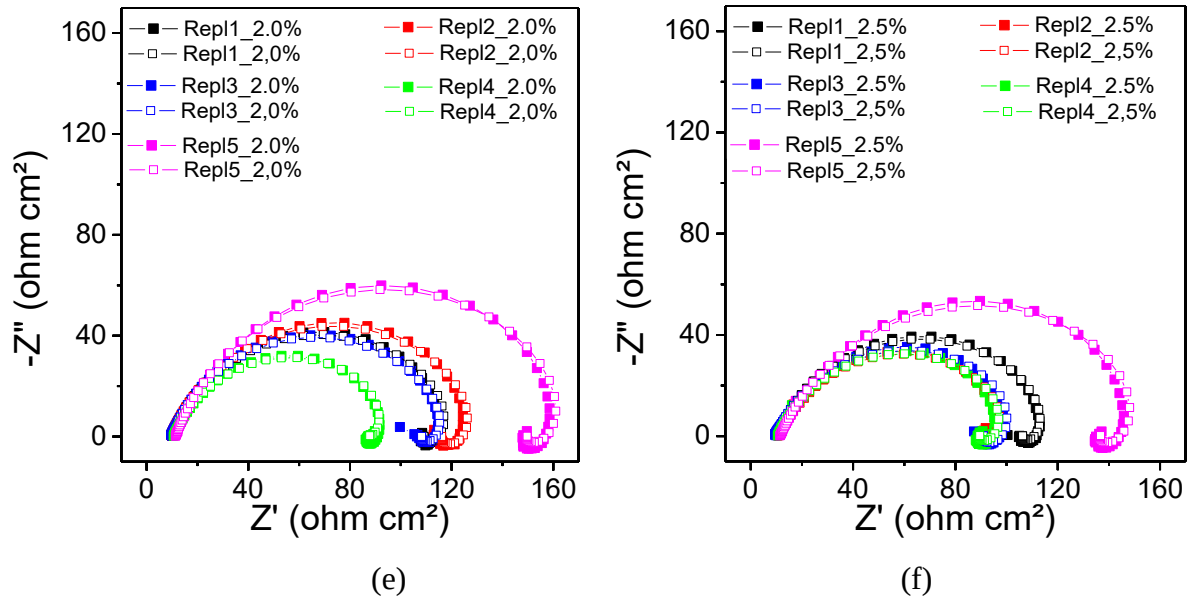
Fonte: Produção do próprio autor.

O parâmetro n mostrado na Tabela 11, indica o quão próximo o capacitor se comporta como um capacitor ideal.

A Figura 44 apresenta as curvas de ajuste de impedância sobrepostas às curvas obtidas experimentalmente.

Figura 44 – Diagramas de Nyquist do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, em um meio ácido normatizado (NACE 177-A). Resultados experimentais (—□—) e calculados (—■—) para diferentes condições de deformação plástica.





Fonte: (AUTOR).

É possível constatar que as curvas obtidas a partir do modelamento ajustaram-se bem às curvas obtidas experimentalmente em todos os formatos.

A partir dos gráficos obtidos pelas técnicas de Tafel, Impedância e ajuste elétrico das curvas de EIS foram calculados os valores médios de resistência e o desvio padrão das cinco replicatas para cada condição avaliada (Tabela 12). Observa-se que os valores determinados para o módulo da impedância no limite da frequência tendendo a zero, $|Z|_{f \rightarrow 0}$, e os valores determinados a partir do circuito elétrico para resistência do capacitor foram da mesma ordem de grandeza que aqueles de R_p obtidos a partir das curvas de Tafel, aproximadamente $10^2 \Omega$ cm, valores muito baixos para descrever uma superfície metálica em corrosão.

Tabela 12 - Valores médios de resistência de corrosão.

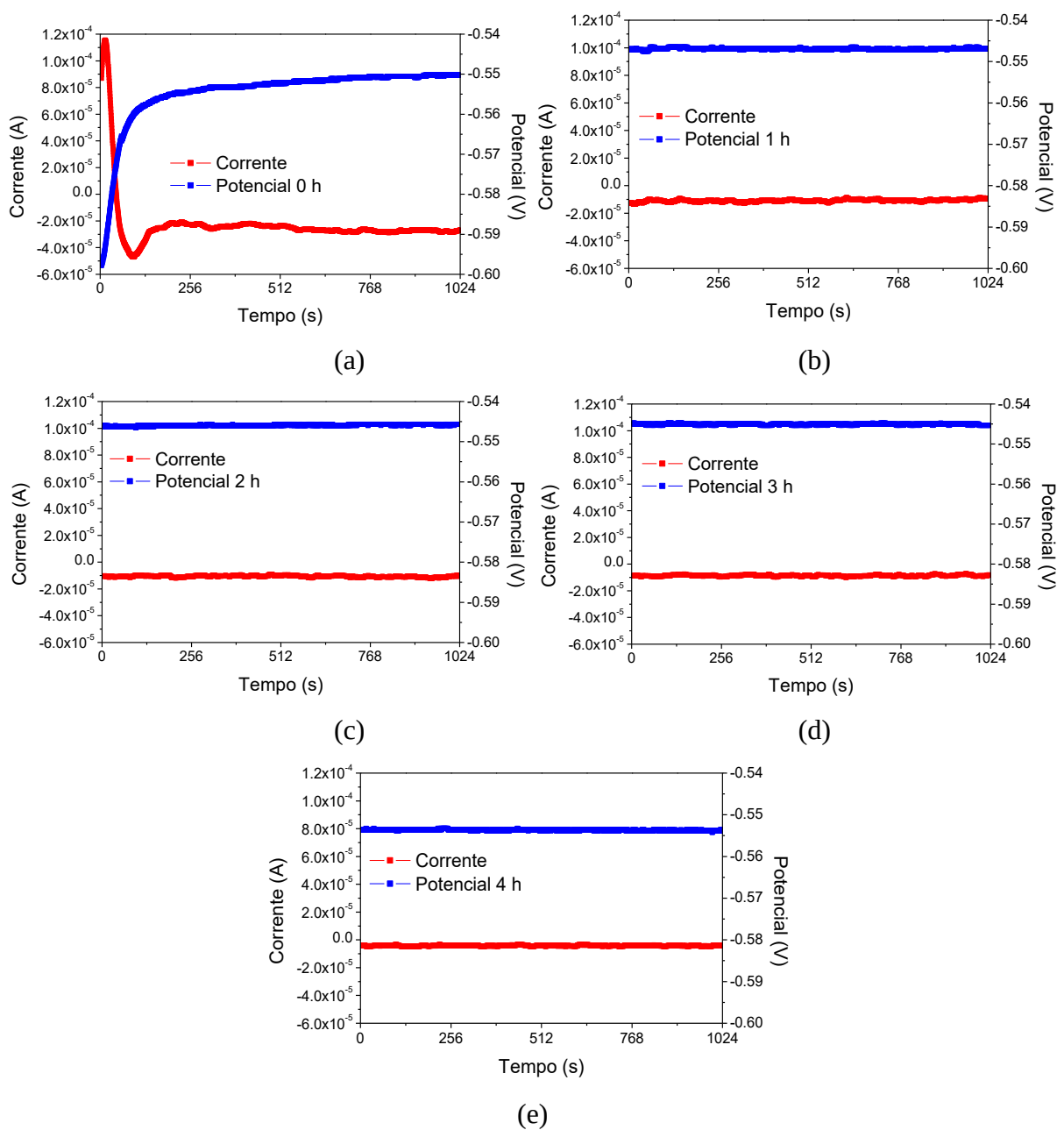
Deformação	R_p Tafel (Ω)	$ Z _{f \rightarrow 0}$ (Ω)	R_{ct} (Ω)
0,0%	167 ± 16 ,	94 ± 14	85 ± 13
0,5%	165 ± 47	105 ± 4	98 ± 5
1,0%	163 ± 44	101 ± 17	92 ± 16
1,5%	228 ± 89	97 ± 12	89 ± 10
2,0%	170 ± 48	112 ± 21	104 ± 20
2,5%	208 ± 52	101 ± 18	93 ± 18

Fonte: Produção do próprio autor.

5.4 MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

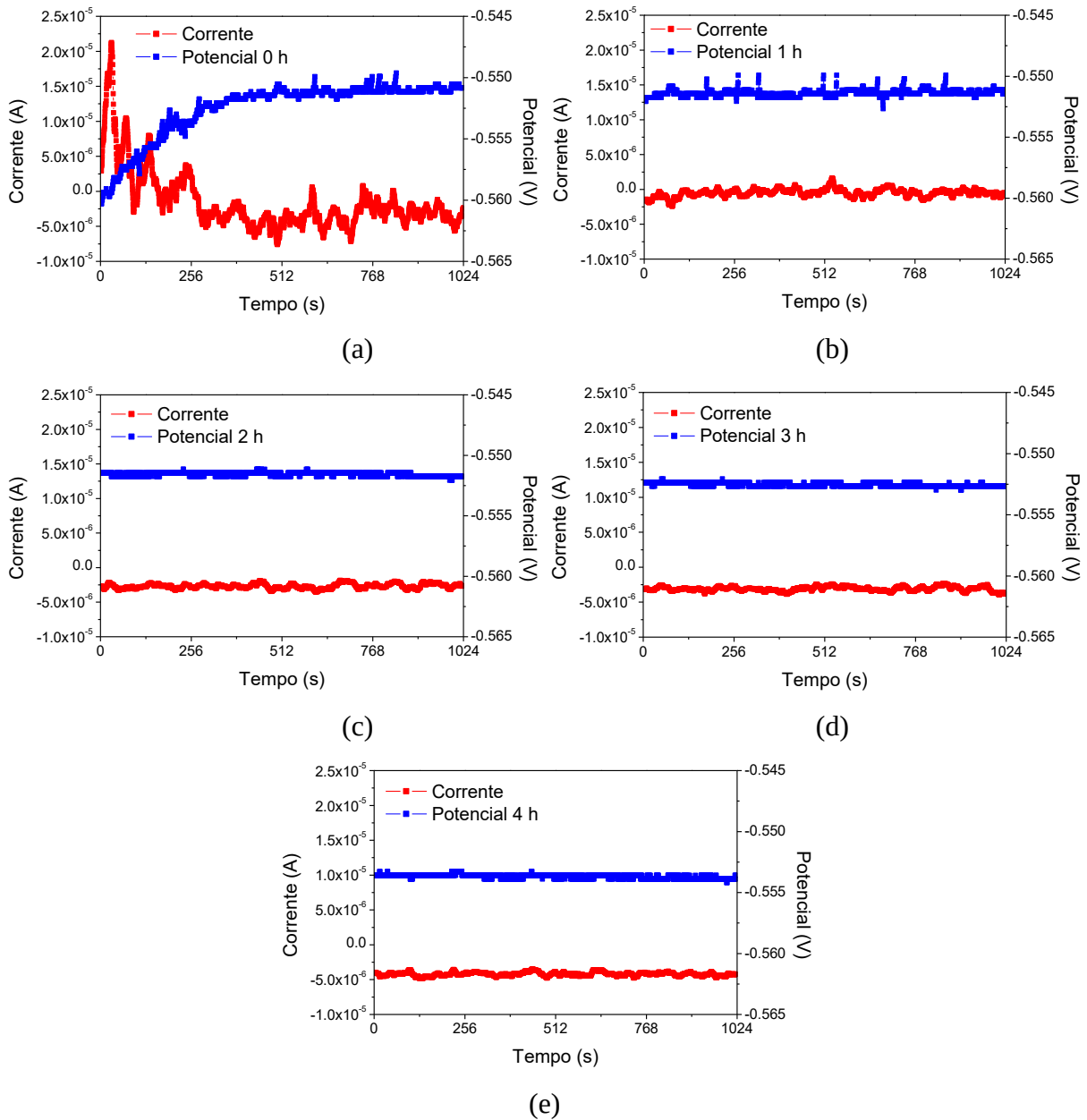
As Figuras 45 e 46 apresentam os gráficos dos ruídos de potencial e de corrente obtidos no domínio do tempo para a condição sem deformação (0%) e 2,5% de deformação, respectivamente.

Figura 45 – Ruídos de potencial e de corrente no domínio do tempo para aço API 5L X65 sem deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), em diferentes tempos após imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h.



Fonte: (AUTOR).

Figura 46 – Ruídos de potencial e de corrente no domínio do tempo para aço API 5L X65 com 2,5% de deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), em diferentes tempos após imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h.



Fonte: (AUTOR).

Os gráficos das Figura 45 (a – f) e Figura 46 (a – f) exibem a natureza dessas oscilações durante o registro simultâneo dos ruídos de potencial e de corrente para diferentes tempos de imersão.

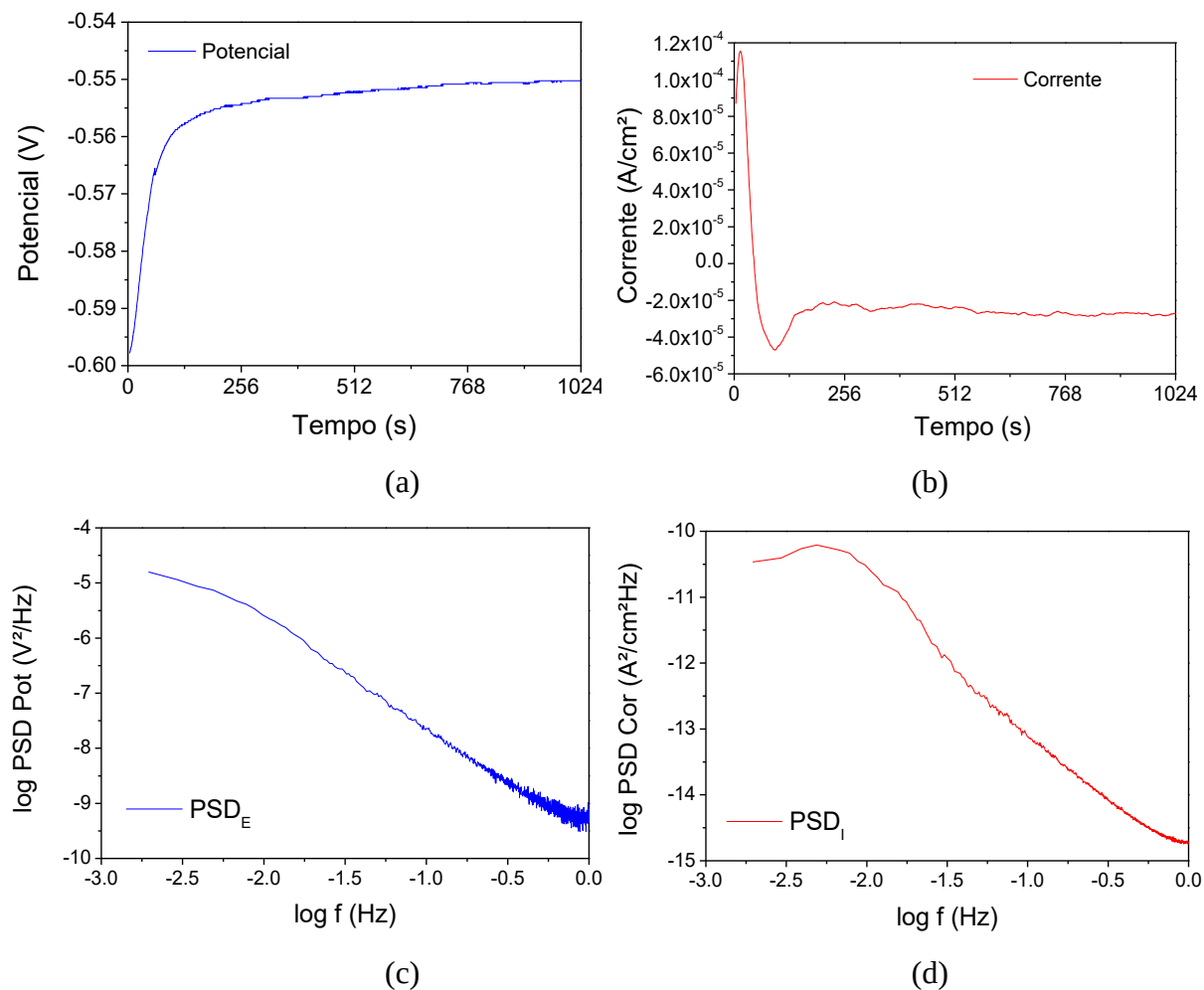
As oscilações do potencial são irregulares e não apresentam picos com a variação do tempo, indicando que o mecanismo de corrosão envolvido é a corrosão generalizada. O que

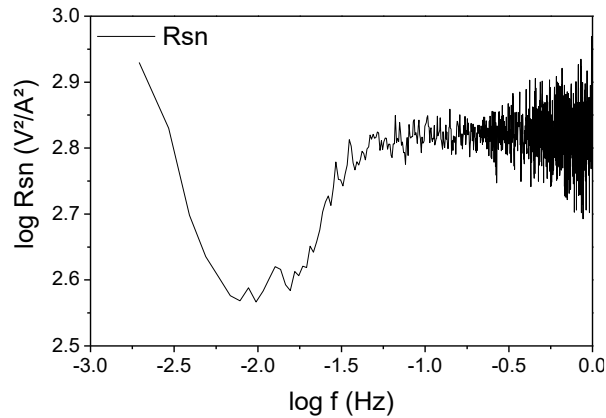
está de acordo com os resultados, mostrados nas seções 4.2 e 4.3, obtidos pelas outras técnicas eletroquímicas.

Observa-se que as oscilações nos valores de corrente atingem as maiores amplitudes nos estágios iniciais de imersão, Figura 45 (a, b) e Figura 46 (a, b), e diminuem à medida que o sistema atinge o estado estacionário. Além disso, nota-se que a densidade de corrente tende a manter-se relativamente estável após uma hora de imersão.

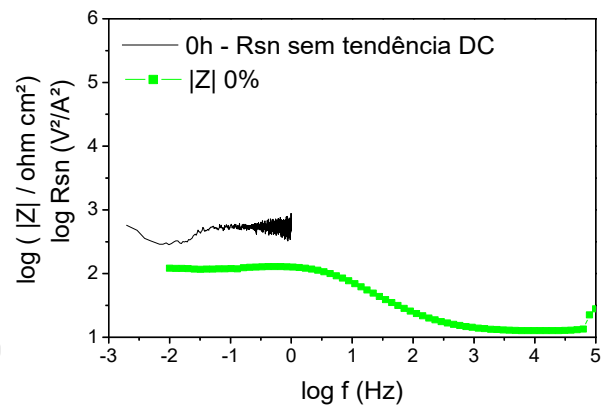
A partir dos registros da variação das oscilações com o tempo foram obtidos os gráficos PSD_E , PSD_I e R_{sn} . Os gráficos de R_{sn} foram obtidos antes e após a remoção da tendência. As Figuras 47 e 48 apresentam as curvas correspondentes à condição sem deformação e 2,5% de deformação, a 0h, respectivamente.

Figura 47 – Ruídos de potencial e de corrente para aço API 5L X65 sem deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), a 0h após imersão: (a) potencial no domínio do tempo; (b) corrente no domínio do tempo; (c) PSD_E ; (d) PSD_I ; (e) R_{sn} – antes da remoção da tendência DC; (f) R_{sn} – após a remoção da tendência DC.





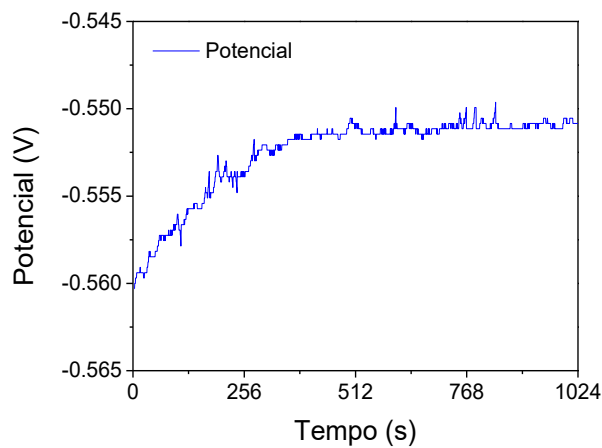
(e)



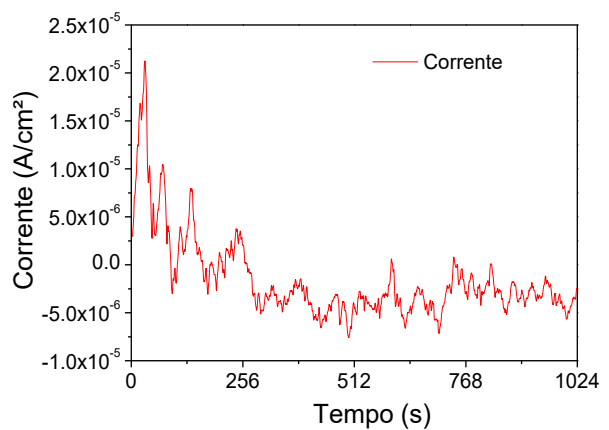
(f)

Fonte: (AUTOR).

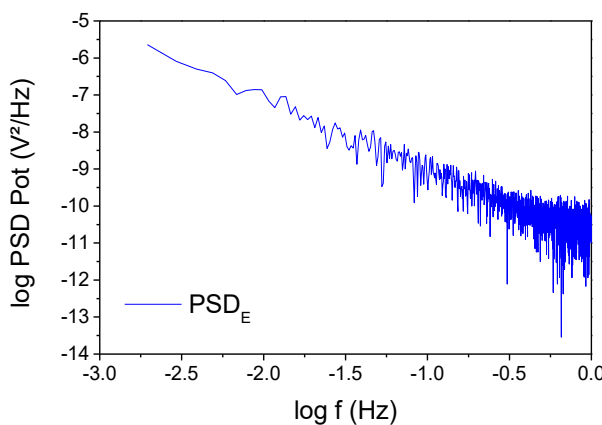
Figura 48 – Ruídos de potencial e de corrente para aço API 5L X65 com 2,5% de deformação em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), a 0h após imersão: (a) potencial no domínio do tempo; (b) corrente no domínio do tempo; (c) PSD_E ; (d) PSD_I ; (e) R_{sn} – antes da remoção da tendência DC; (f) R_{sn} – após a remoção da tendência DC.



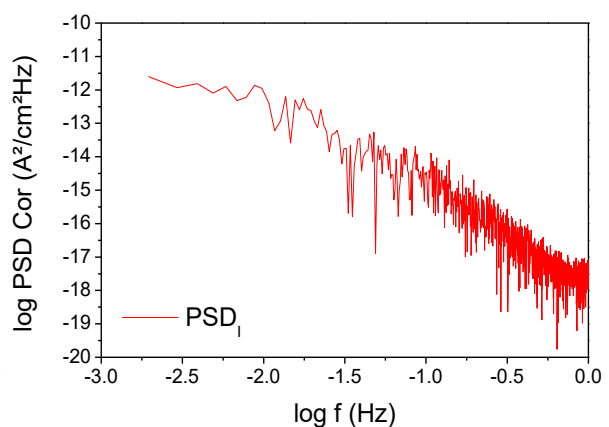
(a)



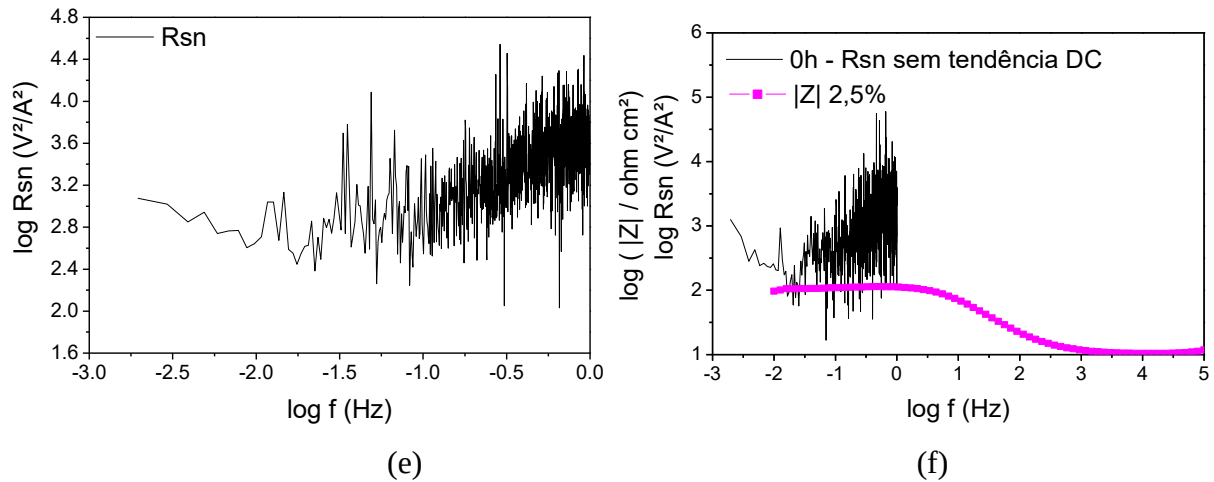
(b)



(c)



(d)



Fonte: (AUTOR).

Alguns autores defendem a hipótese de que através da remoção da linha de tendência DC dos ruídos de potencial ou de corrente obtidos no domínio do tempo, os parâmetros R_n e R_{sn} tornam-se mais próximos entre si e comparáveis com aqueles outros que descrevem a mesma informação de natureza quantitativa, obtidos a partir de outros métodos de análise, como R_p , calculado a partir de Tafel e $|Z|_{f \rightarrow 0}$ determinado a partir dos espectros de impedância no formato Bode (DOMINGUES, 2010).

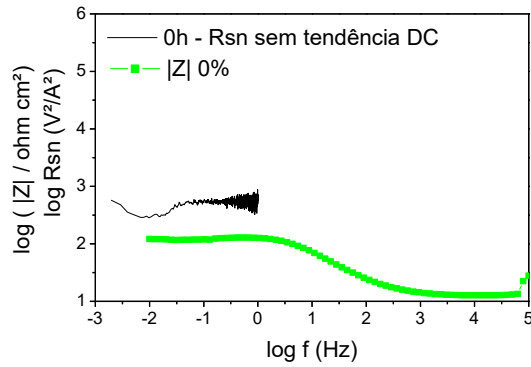
Este método consiste na remoção de uma linha base calculada a partir dos valores médios, conforme descrito por Bailey e colaboradores (1996).

Nas Figuras 47 (f) e 48 (f) pode-se observar a comparação entre os valores de R_{sn} e de $|Z|_{f \rightarrow 0}$ na faixa de frequência que é comum para os dois gráficos, mostrando boa concordância entre estes dois parâmetros obtidos a partir de diferentes métodos de análise.

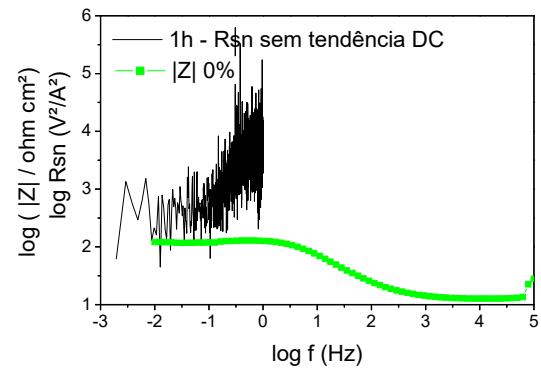
As Figuras 49 e 50 mostram a comparação entre os valores de R_{sn} e de $|Z|_{f \rightarrow 0}$ na faixa de frequência que é comum para os dois gráficos em diferentes tempos de imersão. Os resultados obtidos são coerentes em todos os momentos medidos, não apresentando variação significativa.

Observa-se em todos os tempos de imersão para a amostra com e sem deformação plástica que a resistência ao ruído apresenta variação com a frequência com uma inclinação próxima de -1, com a exceção da amostra sem deformação à zero hora de imersão, Figura 49 – (a). Essa inclinação pode ser atribuída ao comportamento dos gráficos do ruído espectral de corrente e ruído espectral de potencial, no qual o gráfico PSD_I teve uma inclinação próxima de -1 e o gráfico PSD_E teve uma inclinação próxima de 0. Este comportamento pode ser mais um indício de um processo de corrosão ativa (LEE; MANSFELD, 1998; MANSFELD et al., 2001; MANSFELD; SUN; HSU, 2001; NAGIUB; MANSFELD, 2001).

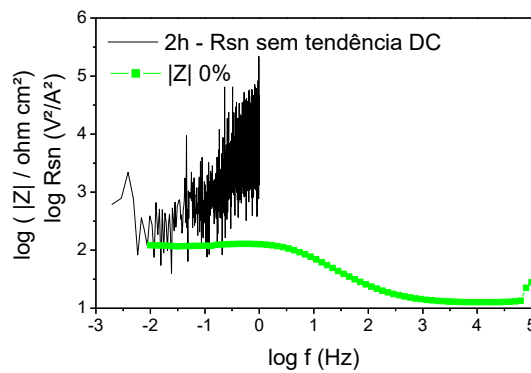
Figura 49 – Resistência do sinal ruído para aço API 5L X65 sem deformação plástica em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), após diferentes tempos de imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h; (f) 22h.



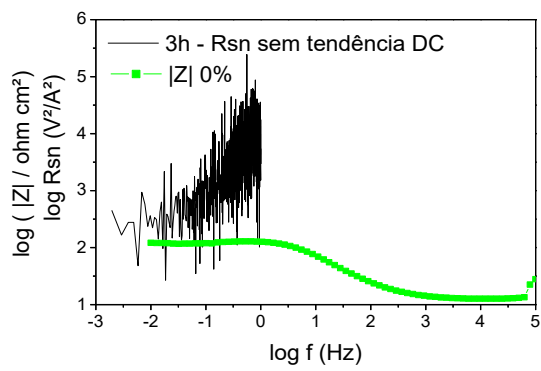
(a)



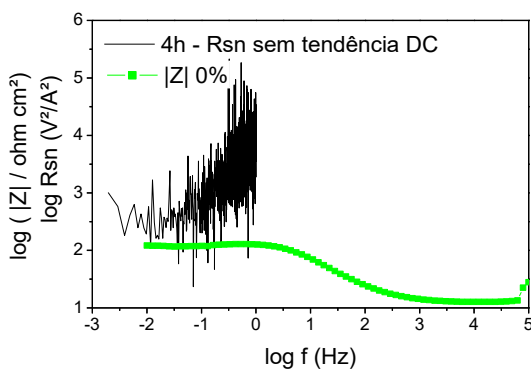
(b)



(c)



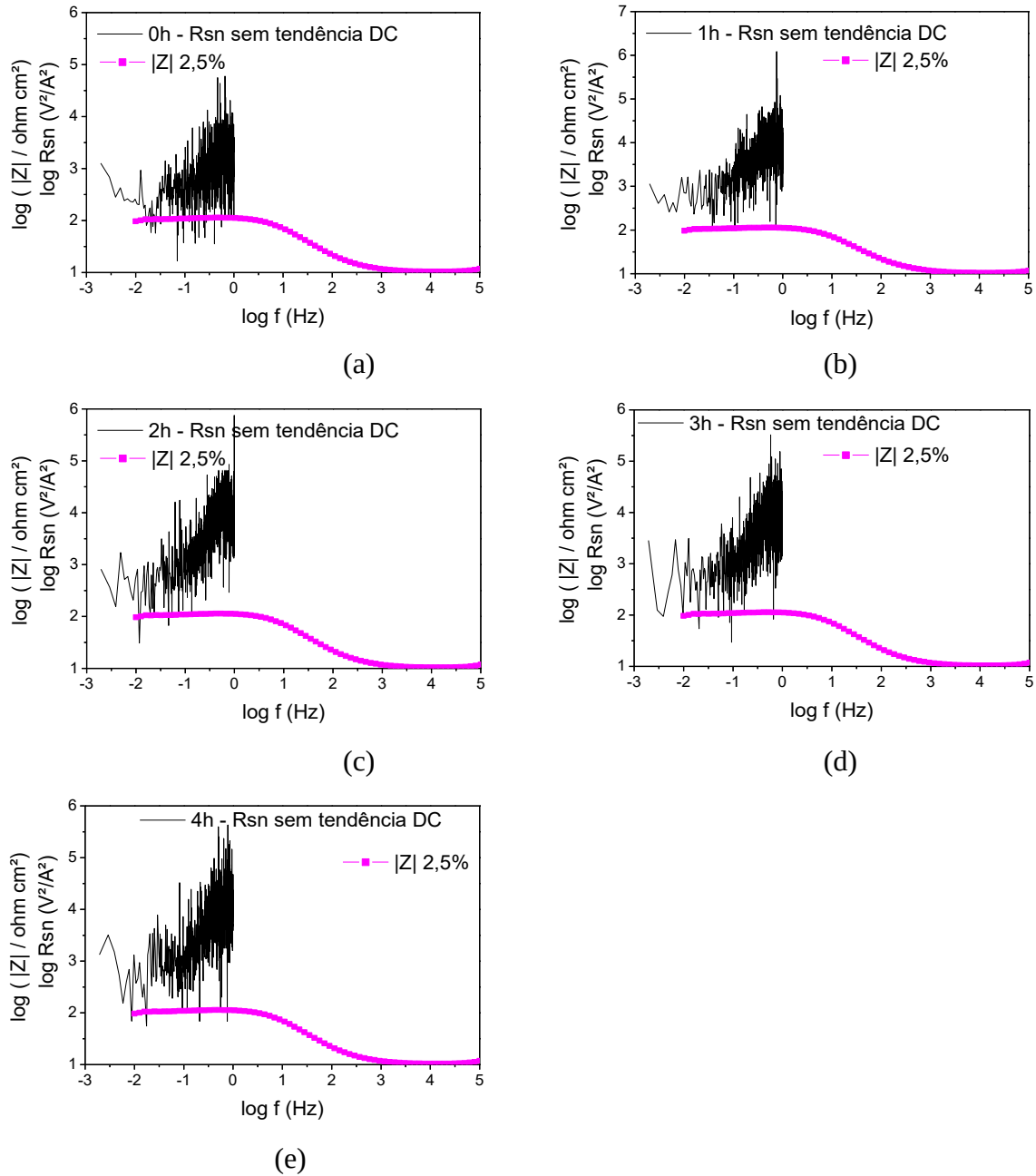
(d)



(e)

Fonte: (AUTOR).

Figura 50 – Resistência do sinal ruído para aço API 5L X65 com 2,5% de deformação plástica em um meio ácido normatizado (NACE 177-A), após diferentes tempos de imersão: (a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 3h; (e) 4h; (f) 22h.

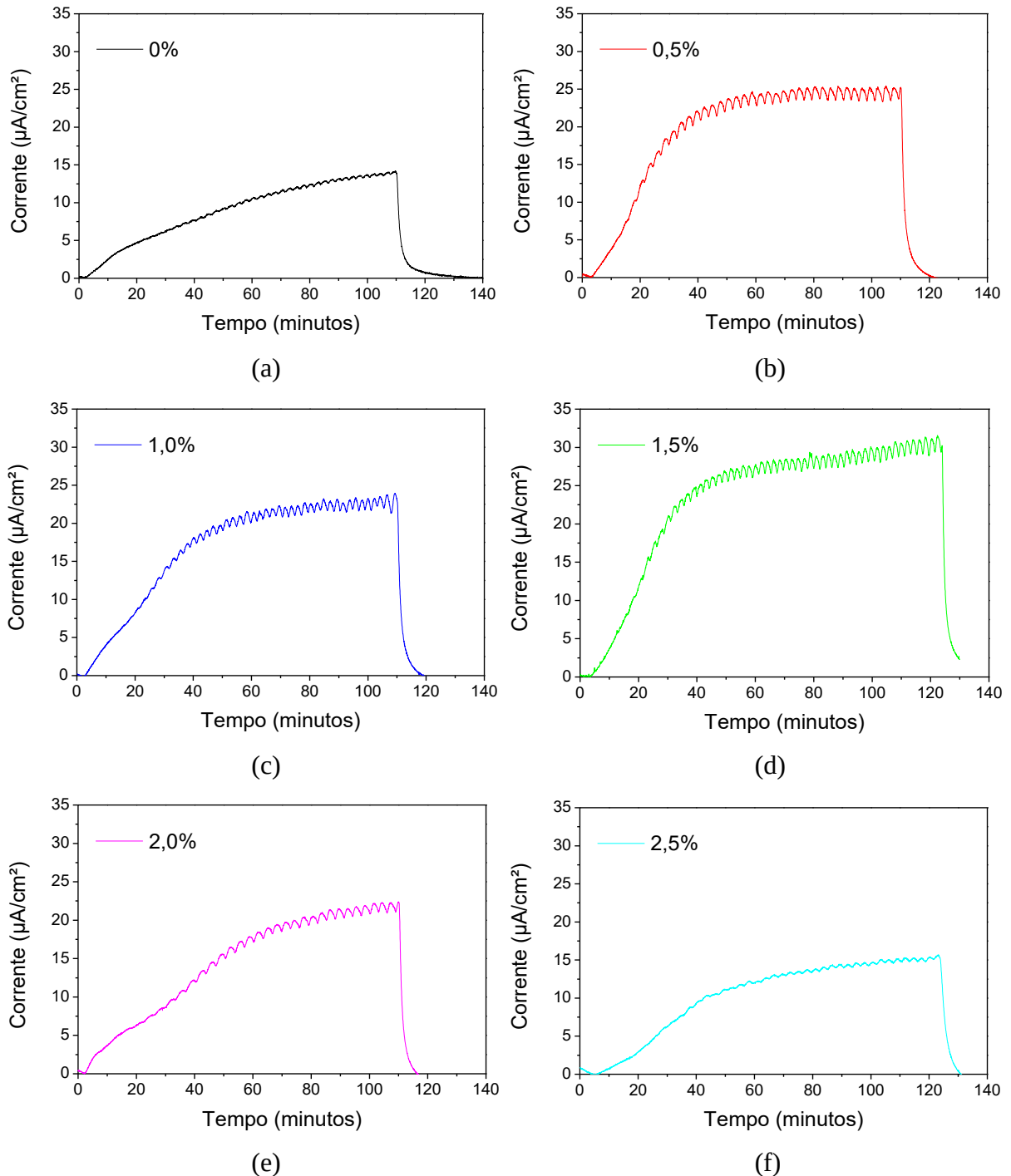


Fonte: (AUTOR).

5.5 PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As curvas de permeação de hidrogênio obtidas para o aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica estão mostradas na Figura 51.

Figura 51 – Curvas de permeação de hidrogênio do aço API 5L X65 revestido com Ni (-5 mA/cm^2 por 10 min) obtidas em tampão borato (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio em tampão borato + EDTA 0,01 M, sob diferentes condições de deformação plástica: (a) 0%; (b) 0,5%; (c) 1,0%; (d) 1,5%; (e) 2,0%; (f) 2,5%.



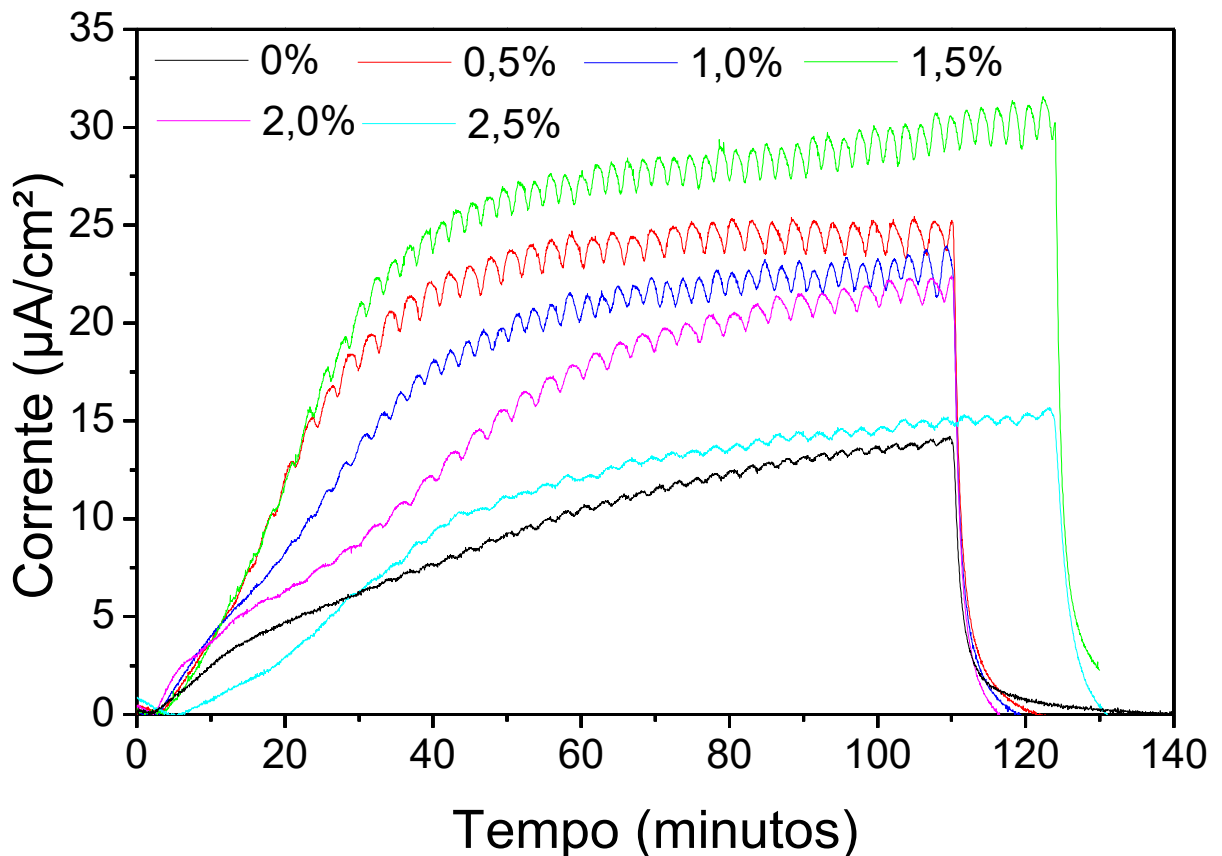
Fonte: (AUTOR).

Ao analisar a Figura 51 (a - f) verifica-se a detecção de hidrogênio logo no início da imersão. Há um incremento da corrente de permeação após aproximadamente 3 minutos do

início do ensaio, sendo mais acentuado nos primeiros 40 minutos e permanece aumentando até aproximadamente 100 minutos. O incremento desse parâmetro indica um aumento da difusibilidade do hidrogênio através do aço no decorrer do tempo.

O incremento da corrente de permeação varia com deformação plástica, comportamento que pode ser melhor observado na Figura 52, onde mostra um comparativamente as curvas de cada condição de deformação plástica.

Figura 52 – Curvas de permeação de hidrogênio do aço API 5L X65 revestido com Ni (-5 mA/cm² por 10 min) obtidas em tampão borato (pH 8,4) durante a geração de hidrogênio em tampão borato + EDTA 0,01 M, sob diferentes condições de deformação plástica.



Fonte: (AUTOR).

Nota-se que após cerca de 100 minutos, as correntes de permeação tendem a um valor estacionário, valores descritos na Tabela 13. Após atingir esse estado, a corrente no lado da geração é desligada e em pouco minutos a corrente de permeação decresce, indicando que a reação de oxidação do hidrogênio é interrompida rapidamente.

Tabela 13 – Corrente de permeação do aço API 5L X65 sob diferentes condições de deformação plástica, após atingir um estado estacionário.

Condição de deformação (%)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Corrente de Permeação de Hidrogênio ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	13,5	24,2	22,2	28,8	21,5	14,4

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados mostram que a corrente de permeação do aço API 5L X65 apresenta valores superiores quando deformado plasticamente. Embora não seja possível determinar uma relação entre deformação plástica e corrente de permeação, pode se afirmar que quando o aço é deformado plasticamente o fluxo de permeação de hidrogênio através do mesmo é superior.

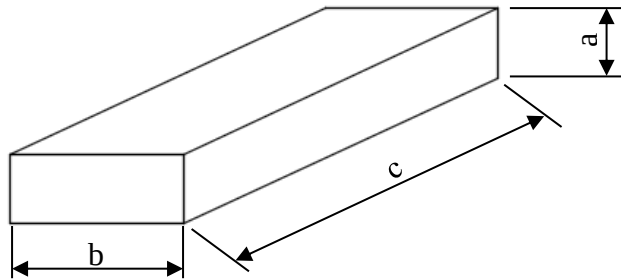
Esse comportamento pode ser justificado pelo fato das tensões causadas pela deformação plástica fragilizarem o material e intensificarem o processo de degradação causado pelo hidrogênio (ARAÚJO et al., 2017).

A compreensão do efeito da deformação plástica na permeação de hidrogênio nos aços ainda é bastante limitada. Estudos apresentam resultados controversos, onde alguns afirmam que a deformação plástica facilita o deslocamento do hidrogênio devido aos deslocamentos causados na microestrutura do aço, o que é coerente com os resultados obtidos no presente estudo. Por outro lado, há resultados demonstrando que a deformação plástica causou aprisionamento do hidrogênio e com isso o fluxo de hidrogênio através do material foi reduzido, conforme mostrado na literatura (ARAÚJO et al., 2017; HUANG et al., 2003; KIM et al., 2014; KIM; JUNG; KIM, 2012).

5.6 ENSAIO DE IMERSÃO

As áreas superficiais foram calculadas conforme equação (1) baseadas nas dimensões de cada amostra conforme esquema mostrado na Figura 53.

Figura 53 – Representação das amostras utilizadas para os ensaios de imersão.



$$A_s = 2 * (a * b) + 2 * (a * c) + 2 * (b * c) \quad (4)$$

Fonte: (AUTOR).

O volume mínimo necessário para cada amostra está apontado na tabela 14.

Tabela 14 – Volume mínimo necessário de solução para teste de imersão conforme a norma ASTM G31 72.

Condição - Amostra	Área superficial total	Volume mínimo
0% - 1	910 mm ²	0,40*910 = 364 mL
0% - 2	1090 mm ²	0,40*1090 = 436 mL
2,5% - 1	910 mm ²	0,40*910 = 364 mL
2,5% - 2	1030 mm ²	0,40*1030 = 412 mL

Fonte: Produção do próprio autor.

Após o ensaio as amostras foram pesadas e iniciou-se a decaagem conforme descrito no item 3.3.2. Os resultados obtidos estão na Tabela 15.

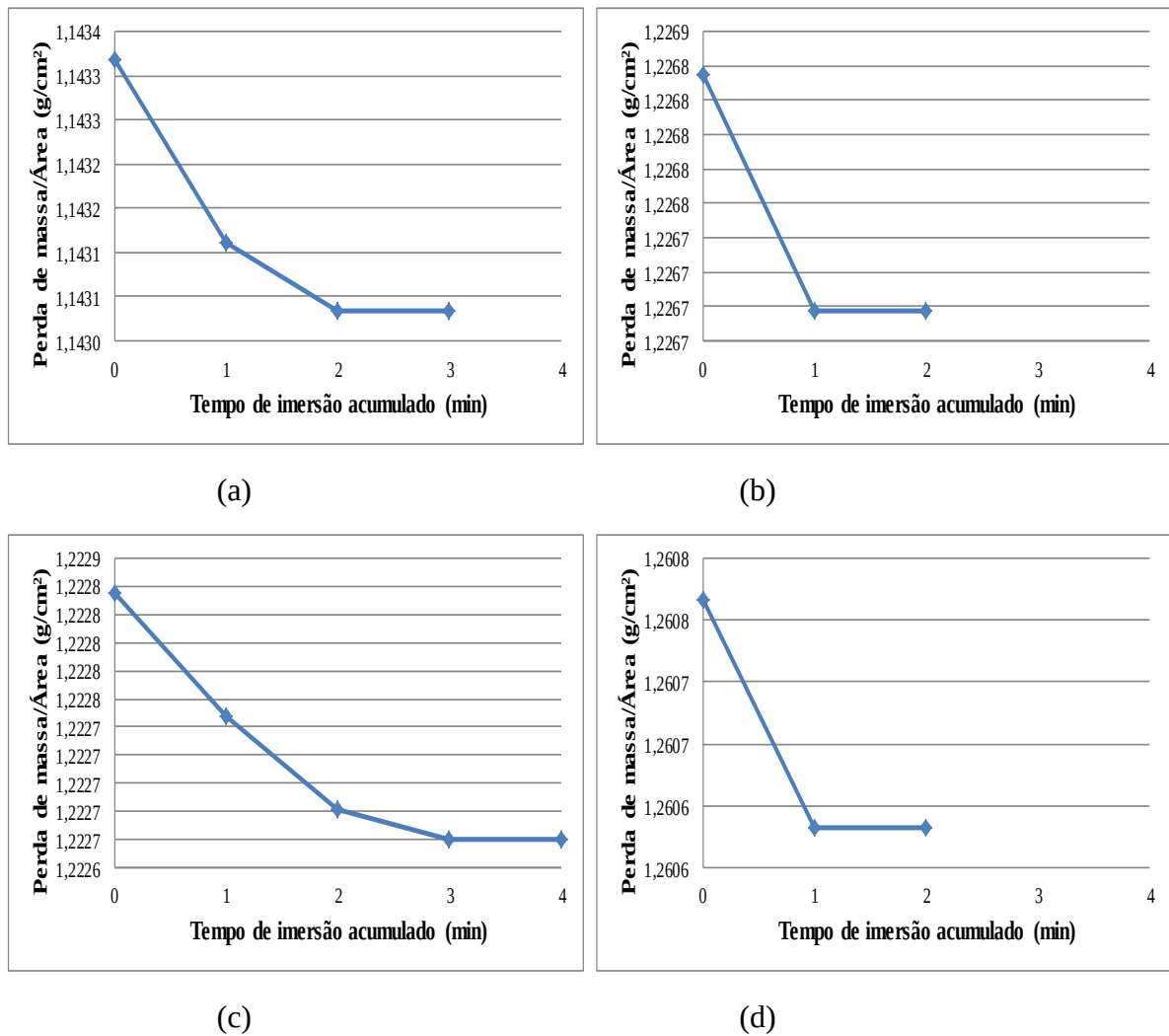
Tabela 15 – Perda de massa para cada condição de deformação.

Condição Deformação - Amostra	0% - 1	0% - 2	2,5% - 1	2,5% - 2
Peso Antes do Teste (gramas)	10,4932	13,4838	11,3864	13,2877
Peso Após o Teste (gramas)	10,4042	13,3725	11,1278	12,9859
Ciclos				
1	10,4023	13,3710	11,1270	12,9840
2	10,4016	13,3710	11,1264	12,9840
3	10,4016		11,1262	
4			11,1262	

Fonte: Produção do próprio autor.

As perdas de massa estão representadas graficamente na Figura 54, verifica-se que a perda de massa é mínima como já era esperado, pois o material não forma filme de passivação e os gráficos apresentam comportamento exigido na norma G1-90.

Figura 54 – Perda de massa por área em relação a cada ciclo de imersão do processo de decapagem para todas as condições de deformação plástica e amostras: (a) 0% - 1; (b) 0% - 2; (c) 2,5% - 1; (d) 2,5% - 2.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir dos valores obtidos calculou-se a perda de massa percentual utilizando a equação (5).

$$Pm = \frac{Mi - Mf}{Mi \cdot At} * 100\% \quad (5)$$

Sendo:

M_i = massa antes de iniciar o ensaio de imersão (g);

M_f = massa ao final do processo de decapagem (g);

A_t = área total da amostra (cm²).

As porcentagens de perda de massa por unidade de área foram iguais para as duas condições de deformação testadas, Tabela 16. É necessário que a perda de massa resultante considerada seja a média de perda de massa por amostras para duas amostras do mesmo material a fim de diminuir os erros presentes.

Tabela 16 – Porcentagem de massa perdida nas amostras.

Condição - Amostra	Perda de massa por amostra	Perda de Massa
0% - 1	11%	10%
0% - 2	9%	
2,5% - 1	11%	10%
2,5% - 2	10%	

Fonte: Produção do próprio autor.

As perdas de massa serem iguais implica que a deformação plástica causada não foi suficiente para causar diferenças na velocidade de corrosão do material quando exposto à longos períodos.

6 CONCLUSÃO

O comportamento corrosivo do aço API 5L X65 deformado plasticamente foi avaliado neste trabalho. A análise microestrutural revelou uma matriz constituída de ferrita (~85%) e perlita (~15%), a qual não apresentou alterações significativas devido à deformação plástica.

Os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos OCP, Tafel, EIS e ruído eletroquímicos mostraram que a deformação plástica não é um fator agravante da corrosão generalizada em meio ácido. Como complementação, foi feito um ensaio de corrosão acelerada que não apresentou variação na perda de massa em função da deformação plástica.

O ensaio de permeação de hidrogênio exibiu uma maior suscetibilidade à corrosão localizada para as amostras deformadas plasticamente, acredita-se que este comportamento possa ser atribuído à um sutil alongamento dos contornos de grãos.

Conclui-se que as tubulações de aço API 5L X65 não são resistentes a ambientes corrosivos e o principal mecanismo de corrosão é por fragilização de hidrogênio, que é agravado com a deformação plástica.

7 TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade no presente trabalho, são propostos trabalhos futuros abaixo:

- Análise mais profunda sobre a suscetibilidade do metal à indução por hidrogênio (HIC) quando sob efeito da deformação plástica;
- Estudo do comportamento corrosivo do metal em um meio mais agressivo, utilizando a mesma metodologia deste trabalho em um meio ácido com a presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S);
- Avaliação da influência da deformação plástica no comportamento corrosivo do metal na região soldada, sob as mesmas condições apresentadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

AHAMMED, M. Probabilistic estimation of remaining life of a pipeline in the presence of active corrosion defects. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, Barking, v. 75, p. 321–329, 1998.

ALIZADEH, Mostafa; BORDBAR, Sajjad. The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution. **Corrosion Science**, Oxford, v. 70, p. 170–179, 2013.

ALMEIDA, Neusvaldo Lira; PANOSSIAN, Zehbour. **Corrosao atmosferica: 17 anos**. São Paulo: IPT, 1999.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE. **NACE TM0177**: standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. Houston, 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 5L**: specification for line pipe. Washington, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G1-90**: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G31-72**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. West Conshohocken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E407**: standard practice for microetching metals and alloys. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E3**: standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken, 2017.

ARAÚJO, Bruno Allison, et al. Estudo do efeito da tensão sobre a permeação por hidrogênio em aços API 5L X60 e API 5L X65. **Revista Principia**, João Pessoa, p. 18–26, 2017.

ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. [s.l.]: ASM International, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 6892-1**: materiais metálicos - ensaio de tração - parte 1: método de ensaio à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2013.

BAEK, Jong-hyun, et al. Effects of pre-strain on the mechanical properties of API 5L X65 pipe. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, Republic of Korea, v. 527, p. 1473–1479, 2010.

BAEK, Jong-hyun et al. Load bearing capacity of API X65 pipe with dent defect under internal pressure and in-plane bending. **Materials Science & Engineering A**, Lausanne, Republic of Korea, v. 540, p. 70–82, 2012.

BRAMFITT, Bruce L.; BENSCOTER, Arlan O. **Metallographer's guide**: practices and procedures for irons and steels. [s.l.] : ASM International, 2002.

CAINES, Susan et al. Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 47, p. 72–84, 2017.

CAPELA, Marisa V et al. Repeatability of corrosion parameters for titanium: molybdenum alloys in 0.9 % NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 465, p. 479–483, 2008.

COTTIS, R. A.; HOMBORG, A. M.; MOL, J. M. C. The relationship between spectral and wavelet techniques for noise analysis. **Electrochimica Acta**, New York, v. 202, p. 277–287, 2016.

CURIONI, M. et al. Corrosion of dissimilar alloys: Electrochemical noise. **Electrochimica Acta**, New York, v. 56, p. 6318–6329, 2011a.

CURIONI, M. et al. Electrochemical noise analysis on multiple dissimilar electrodes: Theoretical analysis. **Electrochimica Acta**, New York, v. 56, p. 10270–10275, 2011. b.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. **Journal of the Electrochemical Society**, Baltimore, v. 110, n. 8, p. 886–890, 1963.

DIORGENES, A. et al. A técnica de ruído eletroquímico aplicada no estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono AISI 1020 em meio de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃)

saturado com dióxido de carbono (CO₂). **Corrosão E Protecção De Materiais**, Lisboa, v. 33, p. 12–17, 2014.

DOMINGUES, Hellen Cristiane Nunes. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica de ruído eletroquímico**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

FATOBA, Olusegun; AKID, Robert. Low Cycle Fatigue Behaviour of API 5L X65 Pipeline Steel at Room Temperature. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 74, p. 279–286, 2014.

FRAGIEL, A. et al. Microstructural characteristics of different commercially available API 5L X65 steels. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, Montreal, v. 8, p. 115–119, 2005.

FRAGIEL, A. et al. Dissimilar mechanical properties-microstructures microalloyed pipeline steels cracking performance under sour environment. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, v. 467, n. 1–2, p. 1–7, 2007.

FRAGIEL, A.; SERNA, S.; PÉREZ, R. Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 30, p. 1303–1309, 2005.

GAMBOA, E.; LINTON, V.; LAW, M. Fatigue of stress corrosion cracks in X65 pipeline steels. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v. 30, p. 850–860, 2008.

GARCIA, Daniela Cristina de Sousa. **Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H₂S no aço utilizado**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

HALLEN, J. M.; CALEYO, F.; GONZA, J. L. A study on the reliability assessment methodology for pipelines with active corrosion defects. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, Barking, v. 79, p. 77–86, 2002.

HASAN, Sikder et al. Probability assessment of burst limit state due to internal corrosion. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, Barking, v. 89, p. 48–58, 2012.

HASHEMI, S. H. Strength-hardness statistical correlation in API X65 steel. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, v. 528, n. 3, p. 1648–1655, 2011.

HASHEMI, S. H.; MOHAMMADYANI, D. Characterisation of weldment hardness , impact energy and microstructure in API X65 steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, Barking, v. 98, p. 8–15, 2012.

HASHEMI, Sayyed H. Correction factors for safe performance of API X65 pipeline steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, Barking, v. 86, n. 8, p. 533–540, 2009.

HOMBORG, A. M.; COTTIS, R. A.; MOL, J. M. C. An integrated approach in the time, frequency and time-frequency domain for the identification of corrosion using electrochemical noise. **Electrochimica Acta**, New York, v. 222, p. 627–640, 2016.

HOU, Y. et al. Monitoring of carbon steel corrosion by use of electrochemical noise and recurrence quantification analysis. **Corrosion Science**, Oxford, v. 112, p. 63–72, 2016.

HUANG, Yanliang et al. Effect of Mechanical Deformation on Permeation of Hydrogen in Iron. **ISIJ International**, Tokyo, v. 43, n. 4, p. 548–554, 2003.

IDE, Eduardo Moreira; ROSOSTOLATO, Eduardo. Corrosão em dutos e formas de monitoramento. **Bolsista de Valor**, Campos dos Goytacazes, v. 3, p. 139–142, 2001.

JAMALI, Sina S. et al. Analysis of electrochemical noise measurement on an organically coated metal. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 96, p. 52–57, 2016.

JIAN, Li et al. Determination of corrosion types from electrochemical noise by artificial neural networks. **International Journal of Electrochemical Science**, Bor, v. 8, p. 2365–2377, 2013.
JU, Jang-bog et al. Determination of welding residual stress distribution in API X65 pipeline using a modified magnetic Barkhausen noise method. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, Barking, v. 80, p. 641–646, 2003.

KIM, Sung Jin et al. Determination of Hydrogen Diffusion Parameters of Ferritic Steel from Electrochemical Permeation Measurement under Tensile Loads. **Journal ofThe Electrochemical Society**, Baltimore, v. 161, n. 12, p. E173–E181, 2014.

KIM, Sung Jin; JUNG, Hwan Gyo; KIM, Kyoo Young. Effect of tensile stress in elastic and plastic range on hydrogen permeation of high-strength steel in sour environment. **Electrochimica Acta**, New York, v. 78, p. 139–146, 2012.

KORCZAK, P. Influence of controlled rolling condition on microstructure and mechanical properties of low carbon micro-alloyed steels. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 158, p. 553–556, 2004.

LEE, C. C.; MANSFELD, F. Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain. **Corrosion Science**, Oxford, v. 40, n. 6, p. 959–962, 1998.

LEE, Jung-suk et al. Weld crack assessments in API X65 pipeline : failure assessment diagrams with variations in representative mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, v. 373, p. 122–130, 2004.

LEITE, Mariel Preira. **Caracterização mecânica, microestrutural e avaliação da fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço API 5L grau X65MS PSL2**. 2011. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

LI, Jing et al. Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel. **Journal of Materials Science & Technology**, Amsterdam, v. 33, n. 12, p. 1504–1512, 2017.

LÚCIA, Vera; BRITO, Othéro De; NUNES, Angelo. Evolução dos aços para tubos api utilizados no transporte de óleo e gás. **Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais**, [s. l.], v. 14, p. 45801–45813, 2000.

MANSFELD, F. et al. Concerning trend removal in electrochemical noise measurements. **Corrosion Science**, Oxford, v. 43, p. 341–352, 2001.

MANSFELD, F.; SUN, Z.; HSU, C. H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media. **Electrochimica Acta**, New York, v. 46, p. 3651–3664, 2001.

MERESHT, E. Sadeghi; FARAHANI, T. Shahrabi; NESHATI, J. 2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate / bicarbonate solution. **Corrosion Science**, Oxford, v. 54, p. 36–44, 2012.

MISSENO, Clovis; MORILLA, Carlos. Aços de alta resistência e baixa liga em oleodutos e gasodutos. **UNISANTA - Science and Technology**, Santos, v. 1, n. 1, p. 20–24, 2012.

MODIANO, Susana. **Influência Do Hidrogênio No Comportamento Eletroquímico E No Processo De Corrosão Do Aço Ao Boro Abnt 10b22 Temperado E Revenido**. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

MOHTADI-BONAB, M. A. et al. An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 41, n. 7, p. 4185–4197, 2016.

MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A.; RAZAVI-TOUSI, S. S. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v. 33, p. 163–175, 2013.

MONTE, Isabel Rocha Do. **Caracterização Microestrutural do Aço API 5L X65 Soldado por Feixe de Elétrons com Diferentes Aportes Térmicos**. Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

NAGIUB, A.; MANSFELD, F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using electrochemical noise analysis. **Corrosion Science**, Oxford, v. 43, p. 2001–2009, 2001.

NES, Srdjan. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, Oxford, v. 49, p. 4308–4338, 2007.

OGATA, Paulo H. **Caracterização Microestrutural do Aço para Tubo API 5L-X65 em Diferentes Regiões da Chapa como Laminada e Após Austenitização e resfriamento Sob Diversas Taxas de Resfriamento**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PARK, Gyu Tae et al. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. **Corrosion Science**, Oxford, v. 50, p. 1865–1871, 2008.

PAULA, Leandro Jesus De. **Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio**. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

POORQASEMI, E. et al. Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 5, p. 1043–1054, 2009.

RIOS, Emerson C. et al. In situ characterization of naphthenic corrosion of API 5L X70 steel at room temperature. **Fuel**, London, v. 184, p. 648–655, 2016.

SILVA, André Luiz V. da Costa e; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2010.

TAIT, WS. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. **PairODocs Publications**, Racine, v. 26, n. 1, p. 138, 1994.

TAN, Y. J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA). **Corrosion Science**, Oxford, v. 38, n. 10, p. 1681–1695, 1996.

TERZI, Rafael; MAINIER, Fernando B. Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, p. 14–21, 2008.

VELOZ, M. A.; GONZÁLEZ, I. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S. **Electrochimica Acta**, New York, v. 48, p. 135–144, 2002.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo.

ZHAO, Weimin et al. Effects of laser surface melting on erosion – corrosion of X65 steel in liquid – solid jet impingement conditions. **Wear**, Lausanne, v. 362–363, p. 39–52, 2016.