

JONAS FERNANDO MACEDO

**Estudo das propriedades mecânicas, microestruturais e susceptibilidade do aço API 5L
X70 à fragilização por hidrogênio**

Jonas Fernando Macedo

Estudo das propriedades mecânicas, microestruturais e susceptibilidade do aço API 5L X70 à fragilização por hidrogênio

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

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo N. Codaro

Guaratinguetá - SP
2020

Macedo, Jonas Fernando

M141e Estudo das propriedades mecânicas, microestruturais e susceptibilidade do aço API 5L X70 à fragilização por hidrogênio / Jonas Fernando Macedo – Guaratinguetá, 2020.

116 f : il.

Bibliografia: f. 111-116

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

1. Aço – Propriedades mecânicas. 2. Aço - Fragilidade. 3. Aço – Corrosão. I. Título.

CDU 669.018.25(043)

JONAS FERNANDO MACEDO

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dra. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Orientador/UNESP/FEG


Prof. Dr. CÉLIA REGINA TOMACHUK DOS SANTOS
CATUOGNO
EEL/USP


Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
UNESP/FEG

DADOS CURRICULARES

JONAS FERNANDO MACEDO

| | |
|-------------------|--|
| NASCIMENTO | 10.05.1980 - Pindamonhangaba / SP |
| FILIAÇÃO | José Carlos Macedo Osmarina Gomes dos Santos |
| 2008/2011 | Graduação - Tecnologia em Processos Metalúrgicos Centro Paula Souza |
| 2012/2017 | Graduação - Engenharia Mecânica Faculdade de Roseira |

Dedico este trabalho
de modo especial, à minha mãe Osmarina.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha família e meus amigos;

ao meu orientador, *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* pela precisa orientação e motivação durante os ensaios e elaboração deste trabalho.

ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro* que jamais deixou de me motivar e contribuir no andamento do trabalho.

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Processo N°. 2017/11361-5) pelo financiamento de grande parte deste trabalho.

a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade.

RESUMO

O hidrogênio ocasiona a fragilização que é um fenômeno observado em alguns tipos de metais, principalmente o aço, quando expostos a ambientes com presença do sulfeto de hidrogênio (H_2S). A difusão dos átomos de hidrogênio no aço se dá através da interação hidrogênio-metal, onde devido ao seu pequeno tamanho atômico esse pode ser difundido para o interior do aço, resultando na fragilização e redução das suas propriedades mecânicas. A susceptibilidade dos aços à fragilização por hidrogênio depende principalmente de fatores ambientais do meio como a temperatura, pressão parcial de H_2S e pH do ambiente, além de fatores metalúrgicos como a microestrutura e propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas, químicas e microestruturais dos aços API 5L X70MS (*sour service*) e API 5L X70MO (aço *off-shore* utilizado como comparativo para o API 5L X70MS), utilizados na fabricação de tubos para a indústria de petróleo e gás, bem como avaliar susceptibilidade à fragilização por hidrogênio desses materiais quando expostos à diferentes ambientes contendo H_2S . A avaliação das propriedades mecânicas do material foi feita com base nos resultados de ensaio de tração, dureza e impacto. A microestrutura foi avaliada por meio de microscopia óptica e a análise das inclusões (MnS) feita por microscopia eletrônica de varredura. A composição química dos aços foi determinada por espectrometria e análise gasométrica. Para avaliação da susceptibilidade dos aços ao processo de fragilização por hidrogênio, foram realizados ensaios de HIC (trincamento induzido por hidrogênio) e SSC-FPBT (teste de dobramento quatro pontos) nas soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 e solução B da ANSI/NACE TM0284. Além disso, medidas de potencial em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas nas soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 e permeação de hidrogênio na solução de H_2SO_4 0,05 mol/L + NH_4SCN 3,0 g/L. Os resultados mostraram que o aço API 5L X70MS apresentou composição química, propriedades mecânicas e microestruturais adequadas e não apresentou susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. No entanto, o aço API 5L X70MO utilizado como comparativo, apesar de também apresentar propriedades mecânicas dentro dos limites especificados pela norma API 5L (2018), não apresentou composição química e microestrutural adequada para aplicações *sour service* e se mostrou susceptível à fragilização por hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: API 5L X70. Corrosão sulfídrica. Fragilização por hidrogênio.

ABSTRACT

Hydrogen causes embrittlement, which is a phenomenon observed in some types of metals, mainly the steel, when exposed to environments with the presence of hydrogen sulfide (H₂S). The diffusion of hydrogen atoms in steel occurs through the hydrogen-metal interaction, where due to its small atomic size can be diffused into the steel resulting in embrittlement and reduction of its mechanical properties. The susceptibility of steels to embrittlement depends mainly on environmental factors such as temperature, partial pressure of H₂S and pH of the environment, as well as metallurgical factors such as microstructure and mechanical properties. The objective of this work was to study the mechanical, chemical and microstructural properties of the API 5L X70MS (sour service) and API 5L X70MO (off-shore steel used as comparative for the API 5L X70MS) steels used in the manufacture of pipes for the oil and gas industry, as well to evaluate the susceptibility to hydrogen embrittlement of these materials when exposed to different environments containing H₂S. The mechanical properties evaluation of the material was performed based on test results of the tensile, impact Charpy and hardness test. The microstructure was evaluated by optical microscopy and the analysis of inclusions (MnS) by scanning electron microscopy. The chemical composition of the steels was determined by spectrometry and gasometric analysis. In order to evaluate the susceptibility of steels to the hydrogen embrittlement process, HIC (Hydrogen Induced Cracking) test and SSC-FPBT (Four Point Bend Test) was performed on A and B solutions of the ANSI/NACE TM0177 standard and solution B of the ANSI/NACE TM0284. In addition, open circuit potential measurements and potentiodynamic polarization curves were performed on A and B solutions of the NACE TM 0177 and hydrogen permeation on H₂SO₄ 0.05 mol/L + NH₄SCN 3.0 g/L solution. The results showed that API 5L X70MS steel presented chemical composition, mechanical and microstructural properties adequate and presented no susceptibility to hydrogen embrittlement. However, the API 5L X70MO steel used as comparative, although also having mechanical properties within the specified by API 5L (2018), did not present adequate chemical and microstructural composition and proved susceptible to hydrogen embrittlement.

KEYWORDS: API 5L X70. Sour corrosion. Hydrogen embrittlement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Ciclo de energia dos metais | 21 |
| Figura 2 - Classificação da corrosão segundo a morfologia..... | 22 |
| Figura 3 - Aumento da distância e redução da força de ligação entre os átomos de ferro devido ao acúmulo de hidrogênio na matriz..... | 27 |
| Figura 4 - Diagrama esquemático do mecanismo HELP | 28 |
| Figura 5 - (a) Difusão do hidrogênio para a zona plástica de uma trinca pré-existente; (b) Precipitação de hidretos frágeis na ponta da trinca; (c) Propagação da trinca e reprecipitação de hidretos na ponta da trinca propagada | 29 |
| Figura 6 - Mecanismo de formação de hidrogênio molecular no interior do aço | 30 |
| Figura 7 - (a) Empolamento (bolhas) na superfície de um aço API e (b) Micrografia da seção transversal de uma das bolhas, observada por microscopia óptica..... | 31 |
| Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de HIC no aço | 32 |
| Figura 9 - Trinca induzida por hidrogênio em aço API..... | 33 |
| Figura 10 - Morfologia de inclusões não metálicas: (a) sem tratamento com cálcio; (b) após tratamento com cálcio..... | 35 |
| Figura 11 - Trinca induzida por hidrogênio orientada sob tensão..... | 37 |
| Figura 12 - Trincamento sob tensão por sulfeto | 37 |
| Figura 13 - Mecanismo anódico do SSC | 38 |
| Figura 14 - Mecanismo catódico do SSC | 39 |
| Figura 15 - Fatores que afetam o SSC..... | 39 |
| Figura 16 - Diagrama pH vs pH_2S indicando a severidade do ambiente <i>sour</i> , para aços carbono e baixa liga, com relação ao SSC..... | 41 |
| Figura 17 - Variação do potencial de corrosão vs tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de HNO_3 a 5% | 42 |
| Figura 18 - Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio | 43 |
| Figura 19 - Diagrama potencial (E) vs $\log i $ | 44 |
| Figura 20 - Mudanças microestruturais no processo de laminação controlada..... | 52 |
| Figura 21 - Representação esquemática do processo de resfriamento acelerado | 53 |
| Figura 22 - Variantes do processo de resfriamento acelerado: (a) resfriamento acelerado interrompido; (b) têmpera direta e (c) têmpera direta com auto-revenido | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 - Mudanças microestruturais no processo de laminação controlada e resfriamento acelerado..... | 56 |
| Figura 24 - (a) Representação esquemática da prensa de bordas da chapa; (b) formação em “U” e (c) formação em “O” para tubos de aço | 57 |
| Figura 25 - Processo SAW-L do tubo com 4 eletrodos..... | 57 |
| Figura 26 - Processo de expansão mecânica a frio de tubo soldado..... | 58 |
| Figura 27 - Representação esquemática da fabricação de tubos de aço pelo processo de formação “U-O-E” e SAW-L..... | 59 |
| Figura 28 - Posição de retirada de amostras em tubos SAW-L..... | 62 |
| Figura 29 - Dimensões (em mm) do corpo de prova prismático para ensaio de tração | 63 |
| Figura 30 - Corpos de prova prismáticos para ensaio de tração..... | 64 |
| Figura 31 - Máquina de tração Zwick-Roell | 64 |
| Figura 32 - (a) Croqui e (b) corpos de prova de dureza Vickers do metal de base do tubo | 65 |
| Figura 33 - Máquina de dureza Vickers EMCOTEST | 66 |
| Figura 34 - Desenho esquemático do corpo de prova <i>full-size</i> de Charpy | 66 |
| Figura 35 - Máquina de ensaio de Charpy Zwick-Roell | 67 |
| Figura 36 - (a) Espectrômetro de emissão atômica Thermo ARL 3460; (b) Determinador de carbono e enxofre - LECO CS 744 | 68 |
| Figura 37 - Corpos de prova para ensaio de HIC após lixamento..... | 70 |
| Figura 38 - Representação esquemática do aparato para realização do ensaio de HIC..... | 71 |
| Figura 39 - (a) Corpos de prova de HIC dentro da cuba de ensaio; (b) Cuba fechada hermeticamente com mangueiras conectadas..... | 72 |
| Figura 40 - Dimensão das seções dos corpos de prova de HIC e orientação das faces a serem examinadas | 73 |
| Figura 41 - Esquema de dimensionamento de HIC..... | 74 |
| Figura 42 - Desenho esquemático do dispositivo de FPBT | 76 |
| Figura 43 - Corpos de prova de SSC-FPBT após lixamento..... | 77 |
| Figura 44 - Aparato para aplicação de carga em corpos de prova de FPBT | 79 |
| Figura 45 - Dispositivos com os corpos de prova de FPBT dentro da cuba de ensaio | 79 |
| Figura 46 - Perspectiva parcial do laboratório de corrosão da FEG-UNESP | 81 |
| Figura 47 - Célula eletroquímica tipo <i>flat</i> montada | 82 |
| Figura 48 - Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302..... | 83 |
| Figura 49 - Dimensões do eletrodo de trabalho para OCP e curvas de polarização..... | 84 |
| Figura 50 - Aparato experimental para ensaio de permeação de hidrogênio. | 85 |

| | |
|--|-----|
| Figura 51 - Processo de titulação iodométrica..... | 87 |
| Figura 52 - (a) Microestrutura do aço API 5L X70MS e (b) API 5L X70MO | 92 |
| Figura 53 - Corpos de prova de HIC do aço API 5L X70MS nas soluções NACE: (a) 0177-A, (b) 0177-B e (c) 0284-B | 95 |
| Figura 54 - (a) Inclusão de MnS com ampliação de 1000 X no MEV e (b) Espectro de EDS da inclusão no aço API 5L X70MO | 96 |
| Figura 55 - Trinca de HIC na segregação central do aço API 5L X70MO | 97 |
| Figura 56 - Trinca de HIC no aço API 5L X70MO..... | 97 |
| Figura 57 - Corpos de prova de HIC do aço API 5L X70MO nas soluções NACE: (a) 0177-A, (b) 0177-B e (c) 0284-B | 98 |
| Figura 58 - FPBT do aço API 5L X70MS - Solução 0177-A | 99 |
| Figura 59 - FPBT do aço API 5L X70MS - Solução 0177-B | 99 |
| Figura 60 - FPBT do aço API 5L X70MS - Solução 0284-B | 100 |
| Figura 61 - FPBT do aço API 5L X70MO - Solução 0177-A..... | 101 |
| Figura 62 - FPBT do aço API 5L X70MO - Solução 0177-B..... | 102 |
| Figura 63 - FPBT do aço API 5L X70MO - Solução 0284-B | 103 |
| Figura 64 - Curvas de OCP dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) X70MO na solução NACE 0177-A desaerada com N ₂ e saturada com H ₂ S..... | 104 |
| Figura 65 - Curvas de OCP dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) X70MO na solução NACE 0177-B desaerada com N ₂ e saturada com H ₂ S..... | 105 |
| Figura 66 - Curvas de polarização dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) e X70MO na solução NACE 0177-A desaerada com N ₂ e saturada com H ₂ S..... | 107 |
| Figura 67 - Curvas de polarização dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) X70MO na solução NACE 0177-B desaerada com N ₂ e saturada com H ₂ S..... | 107 |
| Figura 68 - Curvas de polarização comparativas dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução 0177-A, (a) desaerada com N ₂ e (b) saturada com H ₂ S | 109 |
| Figura 69 - Curvas de polarização comparativas dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução 0177-B, (a) desaerada com N ₂ e (b) saturada com H ₂ S..... | 109 |
| Figura 70 - Curvas de permeação de hidrogênio dos aços X70MS e X70MO saturada com H ₂ S e desaerada com N ₂ | 110 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Efeitos do H ₂ S no organismo humano | 24 |
| Tabela 2 - Resumo dos mecanismos para prevenção de HIC no aço | 36 |
| Tabela 3 - Requisitos das propriedades de tração para tubos soldados PSL2 MS | 49 |
| Tabela 4 - Requisitos de composição química dos aços para tubos soldados PSL2 MS | 50 |
| Tabela 5 - Requisitos para ensaio de impacto Charpy de metal de base para tubos PSL2..... | 51 |
| Tabela 6 - Características dos tubos utilizados para os ensaios | 61 |
| Tabela 7 - Plano de retirada de corpos de prova por tipo de ensaio | 62 |
| Tabela 8 - Dimensões do corpo de prova de Charpy chanfro-V | 67 |
| Tabela 9 - Dados utilizados para cálculo da deflexão do FPBT | 78 |
| Tabela 10 - Parâmetros das soluções de ensaio | 87 |
| Tabela 11 - Resultados do ensaio de tração dos aços API 5L X70MS e X70MO | 88 |
| Tabela 12 - Resultados de dureza HV10 dos aços API 5L X70MS e X70MO..... | 89 |
| Tabela 13 - Resultados do ensaio de Charpy dos aços API 5L X70MS e X70MO | 90 |
| Tabela 14 - Composição química dos aços API 5L X70MS e X70MO..... | 90 |
| Tabela 15 - Resultados do ensaio de HIC dos aços API 5L X70MS e X70MO | 94 |
| Tabela 16 - Valores de OCP dos aços API 5L X70MS e X70MO nas soluções NACE 0177- A e B desaeradas com N ₂ e saturadas com H ₂ S | 105 |
| Tabela 17 - Parâmetros de corrosão dos aços API 5L X70MS e X70MO nas soluções NACE 0177-A e 0177-B desaeradas com N ₂ e saturadas com H ₂ S..... | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|---|
| ANSI | <i>American National Standards Institute</i> |
| API | <i>American Petroleum Institute</i> |
| ARBL | Alta Resistência e Baixa Liga |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| AYS | <i>Actual Yield Strength</i> (Limite de escoamento real) |
| CE | Carbono equivalente |
| CLR | <i>Crack Length Ratio</i> (Taxas de comprimento da trinca) |
| CSR | <i>Crack Sensitivity Ratio</i> (Taxas de sensibilidade à trinca) |
| CST | Corrosão sob tensão |
| CTR | <i>Crack Thickness Ratio</i> (Taxa de espessura da trinca) |
| DNV | <i>Det Norske Veritas</i> |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva) |
| edv | Etapas de determinante da velocidade |
| FPBT | <i>Four Point Bend Test</i> (Dobramento quatro pontos) |
| HB | <i>Hydrogen Blistering</i> (Empolamento por hidrogênio) |
| HEDE | <i>Hydrogen Enhanced Decohesion</i> (Teoria da decoesão de hidrogênio) |
| HELP | <i>Hydrogen Enhanced Localized Plasticity</i> (Teoria da plasticidade localizada de hidrogênio) |
| HIC | <i>Hydrogen Induced Cracking</i> (Trincamento induzido por hidrogênio) |
| HRC | <i>Hardness Rockwell C</i> (Dureza na escala Rockwell C) |
| HSLA | <i>High Strength Low Alloy Steels</i> |
| HV | <i>Hardness Vickers</i> (Dureza na escala Vickers) |
| ISO | <i>International Organization for Standardization</i> |
| LE | Limite de escoamento |
| LR | Limite de ruptura |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NACE | <i>National Association of Corrosion Engineers</i> |
| OCP | <i>Open Circuit Potential</i> - Potencial de circuito aberto |
| ppb | partes por bilhão |
| ppm | partes por milhão |
| PSL | <i>Product Specification Levels</i> (Nível de especificação do produto) |
| SAW | <i>Submerged Arc Welding</i> (Soldagem a arco submerso) |

SOHIC *Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking* (Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão)

SSC *Sulfide Stress Cracking* (Trincamento sob tensão por sulfeto)

TMCP *Thermo-Mechanical Control Process* - Controle termomecânico de processo

ZTA Zona Termicamente Afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------|---|
| a | Comprimento de trinca de HIC |
| Ar_1 | Fim da transformação da austenita em ferrita |
| Ar_3 | Início da transformação da austenita em ferrita |
| b | Espessura de trinca de HIC |
| D | Difusão |
| E | Módulo de elasticidade |
| E | Potencial |
| E_{corr} | Potencial de corrosão |
| Fe^{2+} | Íons ferrosos |
| FeS | Sulfeto de ferro |
| H | Hidrogênio atômico |
| H^+ | Íon hidrogênio |
| H_2 | Hidrogênio molecular |
| H_2S | Sulfeto de hidrogênio |
| HS^- | Sulfeto ácido |
| j_{corr} | Densidade de corrente de corrosão |
| L | Espessura da membrana |
| MnS | Sulfeto de Manganês |
| N_2 | Nitrogênio gasoso |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| pH_2S | Pressão parcial de H_2S |
| S^{2-} | Íon sulfeto |
| SO_4^{2-} | Íon sulfato |
| T | Espessura da seção do corpo de prova de HIC |
| Tac | Temperatura de acabamento |
| Tnr | Temperatura de não-recristalização |
| σ | Tensão |
| ϵ | Alongamento |
| y | Deflexão |
| W | Largura da seção do corpo de prova de HIC |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 2.1 CORROSÃO | 21 |
| 2.1.1 Meios corrosivos | 23 |
| 2.2 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H ₂ S) | 23 |
| 2.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO | 25 |
| 2.3.1 Reações relacionadas à fragilização por hidrogênio | 26 |
| 2.3.2 Mecanismos de fragilização por hidrogênio | 27 |
| 2.4 PRINCIPAIS DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO | 30 |
| 2.4.1 Empolamento por hidrogênio (HB) | 31 |
| 2.4.2 Trincamento induzido por hidrogênio (HIC) | 32 |
| 2.4.2.1 Fatores que promovem o fenômeno de HIC | 33 |
| 2.4.2.2 Medidas para a prevenção de HIC no aço | 34 |
| 2.4.2.3 Controle da morfologia de inclusões no aço | 34 |
| 2.4.2.4 Orientação cristalográfica favorável no aço | 35 |
| 2.4.3 Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão (SOHIC) | 36 |
| 2.4.4 Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC) | 37 |
| 2.4.4.1 Principais fatores que afetam o SSC | 39 |
| 2.4.4.1.1 Fatores ambientais | 40 |
| 2.4.4.1.2 Material - Fatores metalúrgicos que afetam o SSC | 41 |
| 2.4.4.1.3 Níveis de tensão | 42 |
| 2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO | 42 |
| 2.5.1 Potencial de circuito aberto | 42 |
| 2.5.2 Curvas de polarização | 44 |
| 2.5.3 Permeação de hidrogênio | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 2.6 AÇOS ARBL | 46 |
| 2.6.1 Influência dos principais elementos na composição química dos aços API 5L | 46 |
| 2.6.2 Especificação e classificação dos aços ARBL conforme norma API 5L | 48 |
| 2.6.3 Processo de laminação controlada de aços ARBL | 51 |
| 2.6.4 Laminação controlada com resfriamento acelerado | 53 |
| 2.7 RESUMO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TUBOS “U-O-E” SAW-L..... | 56 |
| 3 OBJETIVOS | 60 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL..... | 60 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 60 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 61 |
| 4.1 MATERIAL UTILIZADO..... | 61 |
| 4.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA | 61 |
| 4.3 ENSAIOS MECÂNICOS | 63 |
| 4.3.1 Ensaio de tração..... | 63 |
| 4.3.2 Ensaio de dureza | 65 |
| 4.3.3 Ensaio de impacto Charpy | 66 |
| 4.4 ANÁLISE QUÍMICA..... | 68 |
| 4.5 ANÁLISE METALOGRAFICA | 69 |
| 4.5.1 Micrografia | 69 |
| 4.5.2 Microscopia | 69 |
| 4.6 ENSAIOS DE CORROSÃO POR H ₂ S | 69 |
| 4.6.1 Ensaio de HIC | 69 |
| 4.6.1.1 Preparação dos corpos de prova de HIC | 70 |
| 4.6.1.2 Sequência do ensaio de HIC | 71 |
| 4.6.1.3 Avaliação dos corpos de prova de HIC | 73 |
| 4.6.1.4 Critério de aceitação para ensaio de HIC | 75 |
| 4.6.2 Ensaio de SSC | 75 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| 4.6.2.1 | Preparação dos corpos de prova de FPBT | 76 |
| 4.6.2.2 | Sequência do ensaio de FPBT | 77 |
| 4.6.2.3 | Avaliação dos corpos de prova de FPBT | 80 |
| 4.7 | ENSAIOS ELETROQUÍMICOS | 81 |
| 4.7.1 | OCP e curvas de polarização | 81 |
| 4.7.2 | Preparação dos eletrodos de trabalho para OCP e curvas de polarização | 83 |
| 4.7.3 | Permeação de hidrogênio | 84 |
| 4.8 | SOLUÇÕES DE ENSAIO..... | 85 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 88 |
| 5.1 | ENSAIOS MECÂNICOS | 88 |
| 5.1.1 | Ensaio de tração..... | 88 |
| 5.1.2 | Ensaio de dureza | 89 |
| 5.1.3 | Ensaio de impacto Charpy..... | 89 |
| 5.2 | ANÁLISE QUÍMICA..... | 90 |
| 5.3 | ANÁLISE METALOGRÁFICA | 92 |
| 5.3.1 | Micrografia | 92 |
| 5.4 | ENSAIOS DE CORROSÃO POR H ₂ S | 93 |
| 5.4.1 | Ensaio de HIC | 93 |
| 5.4.2 | Ensaio de SSC | 98 |
| 5.5 | ENSAIOS ELETROQUÍMICOS | 103 |
| 5.5.1 | Potencial em circuito aberto | 103 |
| 5.5.2 | Curvas de polarização potenciodinâmica..... | 106 |
| 5.5.3 | Permeação de hidrogênio..... | 110 |
| 6 | CONCLUSÃO | 112 |
| 7 | TRABALHOS FUTUROS | 113 |
| REFERÊNCIAS | | 114 |

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria em geral e de acordo com o Instituto de Metais Não Ferrosos, ICZ (2013), um estudo da empresa norte-americana CCTechnologies apontou que as perdas relacionadas à corrosão geram um gasto de cerca de 1% a 5% do Produto Interno Bruto (PIB) dos países. No Brasil, esses custos representam cerca de 4% do PIB.

A indústria de petróleo e gás é a maior responsável pelos gastos relacionados à corrosão, sendo que os elevados custos dos processos corrosivos estão relacionados à exposição a ambientes hostis, que aceleram a degradação dos equipamentos favorecendo o aumento de manutenções preventivas ou corretivas, reposição ou parada de equipamentos, utilização de maiores coeficientes de segurança (superdimensionamento de projetos) e a utilização de materiais mais resistentes (DUTRA; NUNES, 2011).

De acordo com Ladino e Falleiros (2015), com o contínuo crescimento da indústria de óleo e gás, as empresas do setor movidas pela crescente demanda energética, iniciaram o processamento de petróleo mais pesado em locais cada vez mais distantes da costa e em águas ultraprofundas. Tais ambientes apresentam condições cada vez mais agressivas devido à forte presença de gases corrosivos como o dióxido de carbono (CO_2), compostos nitrogenados e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Ambientes onde o sulfeto de hidrogênio está presente são comumente chamados de *sour service* (serviço ácido).

O processamento de petróleo pesado pode causar sérios problemas relacionados à deterioração dos materiais metálicos, como a que ocorre pela interação entre o hidrogênio e a parede metálica dos dutos e equipamentos utilizados. A presença do H_2S no meio promove a produção de hidrogênio tornando possível a sua difusão através da parede metálica do aço. Devido ao seu pequeno volume atômico, o hidrogênio difunde-se rapidamente pelos sítios intersticiais e descontinuidades da rede cristalina do aço como: inclusões, micro-vazios, vacâncias, zonas segregadas e microestruturas bandeadas (MOHTADI-BONAB; SZPUNAR; RAZAVI-TOUSI, 2013).

De acordo com Singh *et al.* (2019), quando o acúmulo de hidrogênio atinge uma quantidade crítica, as trincas se iniciam no aço, mesmo sem a presença de tensões externas. Este processo é conhecido por fragilização por hidrogênio e pode ser considerado como um dos mais catastróficos dentre os processos corrosivos, devido à dificuldade de detecção, já que sua ocorrência se dá de forma rápida e repentina, causando uma perda econômica considerável à indústria do petróleo.

Dentre os principais tipos de danos relacionados ao hidrogênio estão: empolamento por hidrogênio (*Hydrogen Blistering* - HB), trincamento induzido por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC), trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão (*Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking* - SOHIC) e trincamento sob tensão por sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC) que é um tipo de corrosão sob tensão (ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2, 2015).

A susceptibilidade dos aços aos fenômenos de SSC e HIC, que serão estudados neste trabalho, depende principalmente de fatores ambientais do meio como: temperatura, pressão parcial de H₂S (pH₂S) e pH da solução, além de fatores metalúrgicos do aço tais como: microestrutura e propriedades mecânicas de dureza e resistência. O HIC pode ocorrer apenas pela ação do hidrogênio sem qualquer tensão aplicada. Por outro lado, o SSC além dos fatores ambientais e metalúrgicos envolvidos, tem o agravante de tensões externas aplicadas, o que o torna extremamente severo (CHENG, 2013; STRIDSKLEV, 2013; IANNUZZI, 2016; MASOUMI *et al.*, 2017).

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) ou também conhecidos como aços microligados, a exemplo dos aços da classe API (*American Petroleum Institute*), por apresentarem elevada resistência mecânica, tenacidade à fratura e soldabilidade, são habitualmente empregados na fabricação de dutos, para a indústria de petróleo e transporte de minério (GODEFROID *et al.*, 2014).

No caso dos dutos que serão aplicados em ambientes *sour service*, o aço para fabricação dos tubos precisa ser especificado com requisitos adicionais, que garantam propriedades específicas de corrosão, devido à presença de H₂S. Esses aços são produzidos a partir do processo de laminação controlada com resfriamento acelerado, que de uma forma simplificada, consiste basicamente em laminar o aço a quente com passes controlados de redução de espessura, seguidos de resfriamento acelerado com água (SCHRÖDER; SCHWINN; LIESSEM, 2016).

Embora ainda em muitos casos, aplicações de aços até o API 5L grau X65 sejam tecnicamente justificáveis, com a exploração de petróleo e gás em ambientes *sour* cada vez mais complexos, tem-se observado uma crescente demanda por aços de mais alta resistência, como o API 5L X70MS, na fabricação dos tubos, onde o intuito é aumentar as propriedades mecânicas sem a necessidade de aumento da espessura da parede do tubo (SCHRUFF; KALWA; HILLENBRAND, 2017).

No entanto, para Batista *et al.* (2016), o grande desafio em se utilizar tubos de aço com maior grau de resistência (como o API 5L X70 ou graus superiores) está no fato de que o

processo de fabricação se torna mais complexo e esse aumento de resistência implica em redução das propriedades de corrosão por H_2S , ficando o aço mais susceptível a fenômenos como HIC e SSC. Dessa forma, faz-se necessário aliar uma composição química, microestrutura e parâmetros de laminação que resultem simultaneamente em maior resistência mecânica, assim como resistência à corrosão.

Nessa perspectiva, é evidente a necessidade de se concentrar esforços no intuito de desenvolver e aperfeiçoar métodos e critérios para a seleção de aços API de mais alta resistência que também sejam resistentes à corrosão sulfídrica (por H_2S), a exemplo dos aços API 5L X70MS, objeto de estudo deste trabalho, onde serão avaliadas suas propriedades mecânicas, microestruturais e principalmente sua susceptibilidade à fragilização por hidrogênio quando submetido a diferentes ambientes de ensaio.

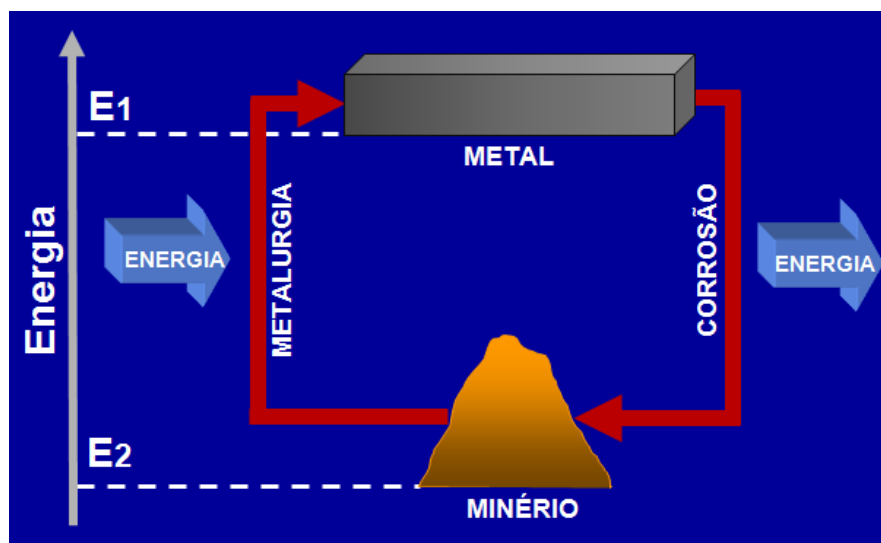
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO

De acordo com Gentil (2011), a corrosão é mais comumente definida como um ataque destrutivo que causa a deterioração de um material, seja por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos, começando ordinariamente pela superfície, causando no material a tendência de reverter ao seu estado original de mais baixa energia livre, ou seja, na forma de óxidos.

A corrosão também ocorre em materiais não metálicos como madeira, concreto e polímeros, apesar de estar diretamente associada a metais. Na Figura 1 é mostrado o ciclo básico de energia dos metais.

Figura 1 - Ciclo de energia dos metais



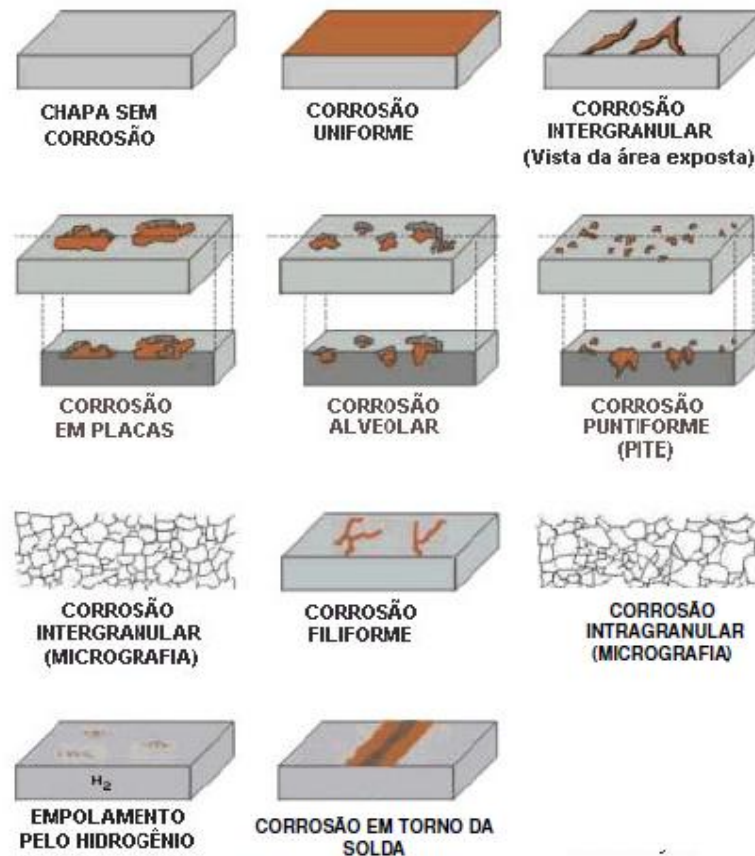
Fonte: Adaptado de Dutra e Nunes (2011).

A conformação, os tratamentos térmicos, usinagem e demais processos utilizados tanto na obtenção da matéria prima, quanto na fabricação do produto final (chapas, tarugos, peças e componentes mecânicos) tendem a aumentar a energia interna do material influenciando diretamente nas propriedades de corrosão. A corrosão pode afetar severamente algumas funções dos componentes metálicos de instalações e equipamentos como: redução da resistência mecânica, perda da integridade dimensional, além de perda de impermeabilidade e contaminação de produtos (AHMAD, 2006).

De acordo com Gentil (2011), os processos de corrosão podem ser classificados

segundo alguns aspectos principais como a morfologia, fatores mecânicos (sob tensão, sob fadiga, atrito e erosão), mecanismos de corrosão e meios corrosivos. A classificação da corrosão de acordo com morfologia compreende alguns tipos principais conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Classificação da corrosão segundo a morfologia



Fonte: Gentil (2011).

De uma forma resumida, Gentil (2011) classifica os principais mecanismos de corrosão em:

- I. **Mecanismo eletroquímico:** onde ocorrem reações químicas entre materiais metálicos e o eletrólito onde há transferência de elétrons. O mecanismo eletroquímico envolve a presença de uma solução aquosa, que permite o movimento dos íons;
- II. **Mecanismo químico:** ocorre apenas interação química direta entre o material metálico e os meios corrosivos, não havendo geração de corrente elétrica;
- III. **Mecanismo físico:** essa classificação é normalmente dada quando ocorre a interação entre um metal no estado líquido e outro metal no estado sólido. Esse mecanismo pode acontecer por vários motivos como: transferência de massa, formação de compostos

químicos ou ligas e penetração intergranular (contornos de grãos) do metal líquido no metal sólido.

2.1.1 Meios corrosivos

Os meios nos quais os materiais estão inseridos durante seu trabalho são de extrema importância na determinação de sua susceptibilidade à corrosão. Os metais tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases do meio em que se encontram. A tendência e extensão de um processo corrosivo são determinadas pelo tipo de material, ambiente (atmosfera, águas naturais e solo) e modo (existência ou não de solicitações mecânicas) com que o material será utilizado em sua operação (AHMAD, 2006).

Os dutos e equipamentos utilizados na indústria de petróleo apresentam uma variedade de aplicações, seja em ambientes líquidos ou em contato com compostos gasosos a alta pressão. No caso da corrosão sulfídrica, os meios corrosivos de maior interesse são a água do mar que fica em contato com a parte externa dos dutos e componentes e os fluidos (óleo e gás) que ficam em contato na parte interna. Esses ambientes contêm compostos como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que devido ao contato com a água do mar, formam soluções ácidas e trazem como inconveniente um aumento nas taxas de corrosão, alterando negativamente as propriedades mecânicas dos materiais (STRIDSKLEV, 2013).

2.2 SULFETO DE HIDROGÊNIO

O sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico é um gás incolor de odor desagradável característico, extremamente tóxico, corrosivo e mais denso que o ar (34,08 g/mol para o H_2S vs 28,8 g/mol do ar). É altamente inflamável, sendo 260 °C sua temperatura de auto-ignição e quando em combustão, libera considerável quantidade de calor. Já seu limite de baixa explosividade gira em torno de 4% a 46% (em volume) no ar (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007; NACE TM0316, 2016).

O H_2S apresenta solubilidade parcial em água e forma as espécies químicas HS^- (sulfeto ácido) e S^{2-} (íon sulfeto). É solúvel em certos compostos orgânicos polares tais como: metanol, acetona, glicol, glicerol, gasolina, querosene, dissulfeto de carbono e petróleo bruto. Quando dissolvido em água, o H_2S libera íons hidrogênio (H^+) tornando-se um ácido corrosivo e fragilizante para aços (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007).

Operações envolvendo o H_2S causam a maior parte dos acidentes de intoxicação na

indústria e provocam mais acidentes fatais do que qualquer outra substância química. Em virtude disso, tais operações devem ser planejadas, executadas e monitoradas com extremo cuidado por pessoal devidamente treinado (NACE TM0316, 2016).

Na Tabela 1 são mostrados alguns dados importantes e os efeitos do H₂S no organismo humano.

Tabela 1 - Efeitos do H₂S no organismo humano

| Concentração de H₂S (ppm) | Tempo de exposição | Efeitos no organismo |
|---|---------------------------|--|
| 0,05 - 5 | 1 min | Detecção do odor característico |
| 10 - 30 | 6 - 8 h | Irritação dos olhos |
| 50 - 100 | 30 min - 1h | Conjuntivite, dificuldades de respiração |
| 150 - 200 | 2 - 15 min | Perda de olfato |
| 250 - 350 | 30 min - 1h | Inconsciência, convulsão |
| 350 - 450 | 2 - 15 min | Irritação dos olhos |
| 500 - 600 | 2 - 15 min | Problemas respiratórios e circulatórios |
| 700 - 1500 | 0 - 2 min | Morte |

Fonte: Mainier; Sandres e Tavares (2007).

Segundo Cheng (2013), a maior parte das jazidas de petróleo exploradas atualmente, principalmente as de grande profundidade, apresentam altos teores de sulfeto de hidrogênio. Em geral, o H₂S está contido no óleo cru ou no gás natural, seja como impureza ou como produto da redução iônica do sulfato (SO₄²⁻) por bactérias anaeróbicas *Desulfovibrio Desulfuricans* presentes na água do mar e é introduzido nos dutos de condução durante operação nos poços de petróleo.

De acordo com Bellarby (2009), ambientes contendo H₂S, por ser um gás tóxico e corrosivo, representam um risco para o desenvolvimento da indústria de óleo e gás, principalmente em termos de custo para a exploração nestes locais. Em geral equipamentos e técnicas de tratamento químico (uso de biocidas como hipoclorito) para remoção de H₂S do ambiente são muito caros, levando à necessidade de se desenvolver materiais especiais que resistam a esses ambientes.

2.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O hidrogênio é gerado por semi-reações catódicas e suas principais fontes geradoras, além do H_2S , são: processo de soldagem, galvanização, processos eletroquímicos de decapagem ácida, eletrodeposição e excesso de geração de corrente elétrica em sistemas de proteção catódica. A fragilização por hidrogênio pode ocorrer nos estágios iniciais da fabricação do aço ou em algum estágio posterior, como durante o processo de soldagem, tratamento térmico, galvanização e reação catódica durante a corrosão (DNVGL-ST-F101, 2017; CHENG, 2013).

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em alguns tipos de metais, principalmente o aço. A difusão dos átomos de hidrogênio no aço, através da interação hidrogênio-metal, reduz suas propriedades mecânicas, compromete sua integridade estrutural, levando-o a falhar (MOHTADI-BONAB *et al.*, 2016).

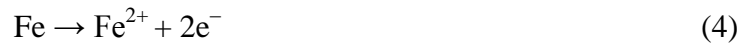
Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio se difunde em materiais metálicos sólidos à temperatura ambiente: composição química, microestrutura, imperfeições e discordâncias, taxa de deformação, além da presença de óxidos na superfície dos metais. O acúmulo do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca que, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos, mesmo sem estes estarem necessariamente submetidos a tensões externas (MOHTADI-BONAB; SZPUNAR; RAZAVI-TOUSI, 2013).

Para Leite (2010) o processo de fragilização por hidrogênio caracteriza-se principalmente pelos seguintes eventos:

- I. Diminuição da ductilidade do aço, quando submetido à tração, que é diretamente proporcional ao teor de hidrogênio contido no metal;
- II. Tendência a mudar a morfologia da fratura de dúctil para frágil no aço com consequente redução da sua tenacidade à fratura;
- III. A fragilização torna-se mais crítica em situações de baixa taxa de deformação;
- IV. Pode ocorrer na faixa de temperatura entre $-100^{\circ}C$ e $100^{\circ}C$, sendo maior em temperaturas mais próximas à ambiente;
- V. Aços de mais alta resistência mecânica apresentam maior susceptibilidade ao fenômeno de fragilização por hidrogênio.

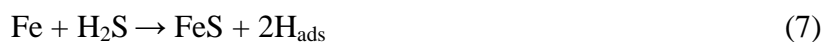
2.3.1 Reações relacionadas à fragilização por hidrogênio

O contato do aço com ambientes contendo H_2S facilita a produção de hidrogênio atômico tornando possível sua interação com a superfície e posterior difusão através da sua parede metálica. Devido ao seu pequeno volume atômico, o hidrogênio difunde-se rapidamente pelos sítios intersticiais e descontinuidades da rede cristalina do metal. De acordo com Zaferani; Miresmaeili; Pourcharmi (2017) e Ohaeri *et al.* (2018), a corrosão do aço em meio sulfídrico é caracterizada pelas equações de 1 a 5.



Na reação catódica, mostrada na Equação (1), ocorre a produção de hidrogênio atômico (H), que é adsorvido na superfície do aço e podendo se combinar e formar o hidrogênio molecular (H_2), de acordo com a Equação (2). O aumento da concentração na superfície favorece a difusão do hidrogênio para o interior do aço (H_{abs}) como pode ser visto na Equação (3), onde em pontos específicos da microestrutura, como inclusões não metálicas, podem se recombinar formando novamente o hidrogênio molecular (H_2).

Paralelamente os íons ferrosos (Fe^{2+}), oriundos da reação anódica, mostrada na Equação (4), reagem com os ânions de sulfetos ácidos (HS^-) provenientes da reação de dissociação do H_2S (Eq.(5)), além do próprio H_2S aquoso e formam a *mackinawita* ou sulfeto de ferro (FeS) como visto nas Equações (6) e (7).



O FeS formado deposita-se sobre a superfície do aço, dando origem a um filme de sulfeto muito fino e aderente. A presença de HS^- na superfície do aço inibe a formação de H_2 e favorece o aumento da concentração de hidrogênio que fica adsorvido na superfície do aço e em seguida é absorvido para sua microestrutura (ZAFERANI; MIRE SMAEILI; POURCHARMI, 2017; OHAERI *et al.*, 2018).

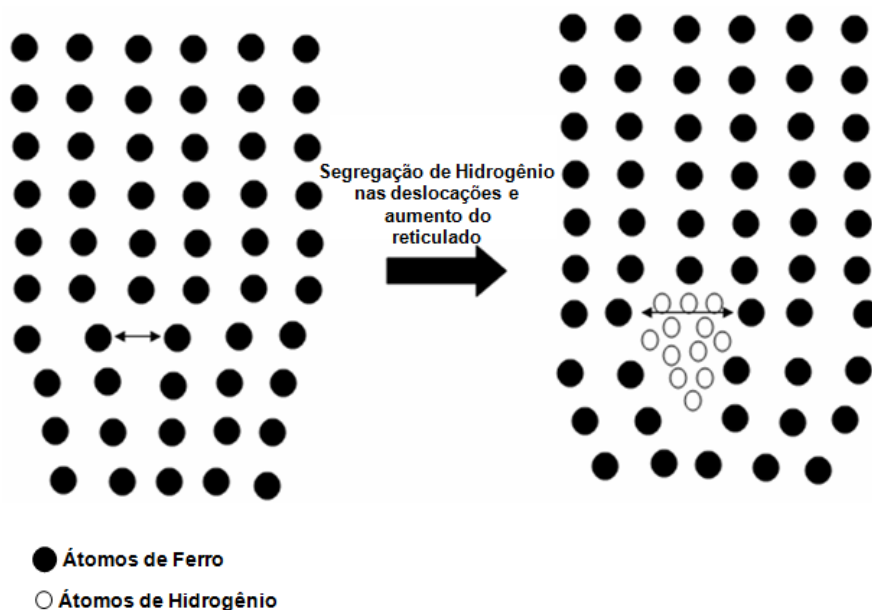
2.3.2 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Atualmente diversos estudos acerca dos mecanismos de fragilização por hidrogênio têm sido amplamente discutidos, no entanto, não há uma teoria única que possa explicar de maneira específica o fenômeno, uma vez que, diferentes mecanismos podem atuar em função do tipo de variável como: tipo de material, condições do ambiente ao qual o material está exposto e tensões presentes.

Segundo Mohtadi-Bonab *et al.* (2016), as principais teorias que explicam o mecanismo de fragilização por hidrogênio são: Teoria da decoesão de hidrogênio ou HEDE (*Hydrogen Enhanced Decohesion*), Teoria da plasticidade localizada de hidrogênio ou HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) e formação de hidretos na ponta da trinca. Outra teoria descrita por Singh *et al.* (2019) refere-se à pressão interna ocasionada pelo hidrogênio.

De acordo com Knarbak (2015), HEDE fundamenta-se na hipótese de que o hidrogênio reduz localmente a força coesiva entre os átomos em função da expansão do retículo cristalino e reduz, dessa forma, a energia necessária para que ocorra a fratura do material. Isto leva ao enfraquecimento das ligações metálicas em regiões próximas a pontas de trincas devido à alta concentração local de hidrogênio. O acúmulo de hidrogênio na matriz aumenta a distância interatômica entre os átomos de ferro, reduzindo sua resistência de coesão e favorece a propagação de trincas como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Aumento da distância e redução da força de ligação entre os átomos de ferro devido ao acúmulo de hidrogênio na matriz

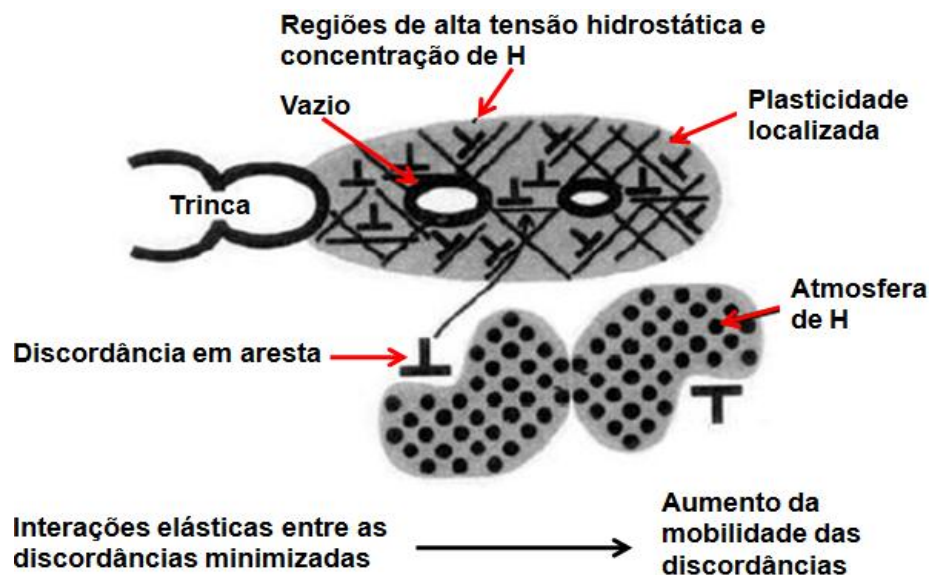


Fonte: Carvalho (2007).

O modelo HEDE propõe que deve haver uma concentração crítica de hidrogênio que pode levar à fratura frágil, no entanto, não consegue explicar trincas acompanhadas de deformação plástica.

A teoria HELP baseia-se no aumento local de plasticidade em determinadas regiões do material. A presença do hidrogênio em solução sólida irá aumentar a mobilidade e a densidade de discordâncias em pontas de trinca, o que irá criar regiões com alta deformação localizada. Esse aumento da mobilidade ocorre devido ao efeito de blindagem pelo hidrogênio nas discordâncias localizadas nas pontas de trincas e resulta em trincamento devido à coalescência de microvazios ao longo de planos cristalográficos preferenciais (KNARBAKK, 2015). No diagrama esquemático da Figura 4 é mostrado o mecanismo de HELP.

Figura 4 - Diagrama esquemático do mecanismo HELP

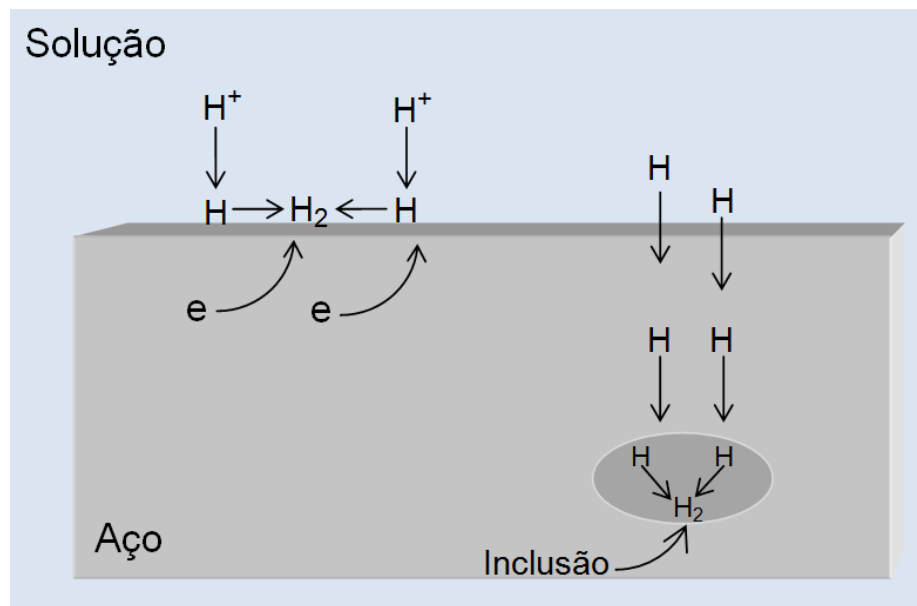


Fonte: Silva (2015).

Outra importante teoria é a formação de hidretos na ponta da trinca, como mostrado na Figura 5, que ocorre principalmente em metais de transição. Essa teoria está relacionada a temperaturas e taxas de deformação onde o hidrogênio tem tempo suficiente para se difundir para regiões à frente de pontas de trinca e em temperaturas onde a fase de hidreto formada seja estável (ROBERTSON *et al.*, 2015).

fica aprisionado em uma inclusão ou outra descontinuidade e se une a outro átomo de hidrogênio atômico, formando novamente o H_2 , que devido ao maior raio atômico não se difunde mais através do metal, ficando retido neste vazio conforme mostrado no desenho esquemático da Figura 6. Esse processo é contínuo e o aumento da concentração de H_2 cria uma pressão interna que pode causar a iniciação e posterior propagação de trincas no aço (SINGH *et al.*, 2019).

Figura 6 - Mecanismo de formação de hidrogênio molecular no interior do aço



Fonte: O autor - Baseado em Singh *et al.* (2019).

2.4 PRINCIPAIS DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO

Os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços são geralmente controlados por dois fatores: a forma do hidrogênio (atômico ou molecular) e o nível de resistência e estado de tensão do aço. Conforme visto anteriormente, de acordo com a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015), existem várias formas de ocorrência dos danos relacionados à fragilização por hidrogênio, cada qual apresenta uma particularidade e grau de severidade específico. Dentre as principais formas a norma cita:

- Empolamento por hidrogênio (HB);
- Trincamento induzido por hidrogênio (HIC);
- Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão (SOHIC);
- Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC).

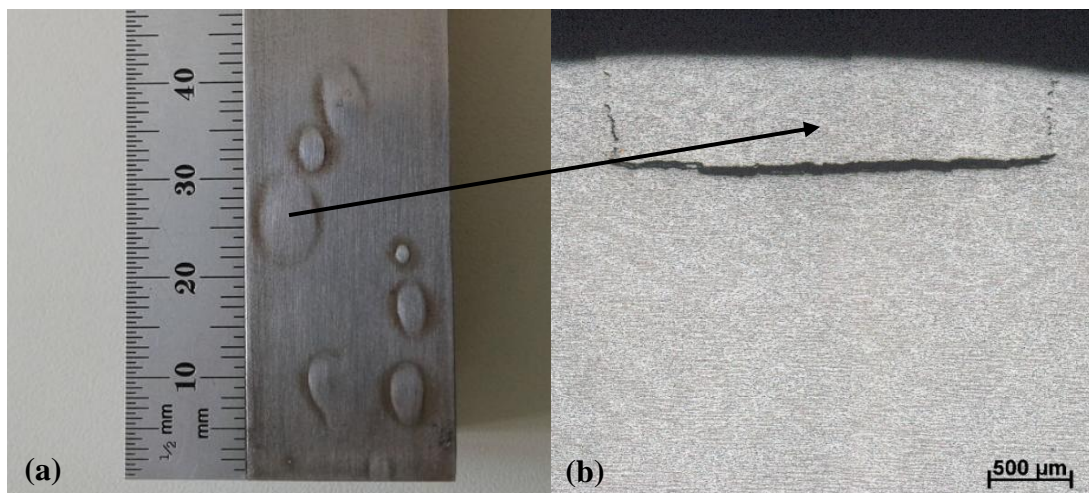
A principal diferença entre os tipos de danos, é que o SSC é um tipo de corrosão sob tensão (CST) resultante do efeito do hidrogênio atômico no metal, enquanto o HB, HIC e SOHIC envolvem uma combinação de hidrogênio atômico e hidrogênio molecular em interfaces fracas (descontinuidades) no material. Ao contrário do SSC que envolve tensão externa aplicada, o HIC pode ocorrer mesmo sem qualquer tensão, apenas pela ação do hidrogênio. O SOHIC pode ser gerado quando tensões residuais, acompanhadas ou não de carregamentos externos, estão presentes no material (STRIDSKLEV, 2013).

2.4.1 Empolamento por hidrogênio (HB)

Segundo Singh *et al.* (2019), o empolamento por hidrogênio consiste na difusão do hidrogênio atômico pelo interior do aço até encontrar uma descontinuidade, onde se combina e forma o hidrogênio molecular. A pressão do hidrogênio acumulado nessas descontinuidades é alta o suficiente para deformar o aço, mesmo sem existência de carregamento mecânico externo.

Considerando-se que o gás hidrogênio não pode difundir-se através da estrutura cristalina, seu acúmulo nessas cavidades gera elevadas pressões, ocasionando bolhas próximas à superfície do aço conforme mostrado na Figura 7-a, levando conseqüentemente à geração de trincas nesses locais como pode ser visto na Figura 7-b.

Figura 7 - (a) Empolamento (bolhas) na superfície de um aço API e (b) Micrografia da seção transversal de uma das bolhas, observada por microscopia óptica



Fonte: O autor.

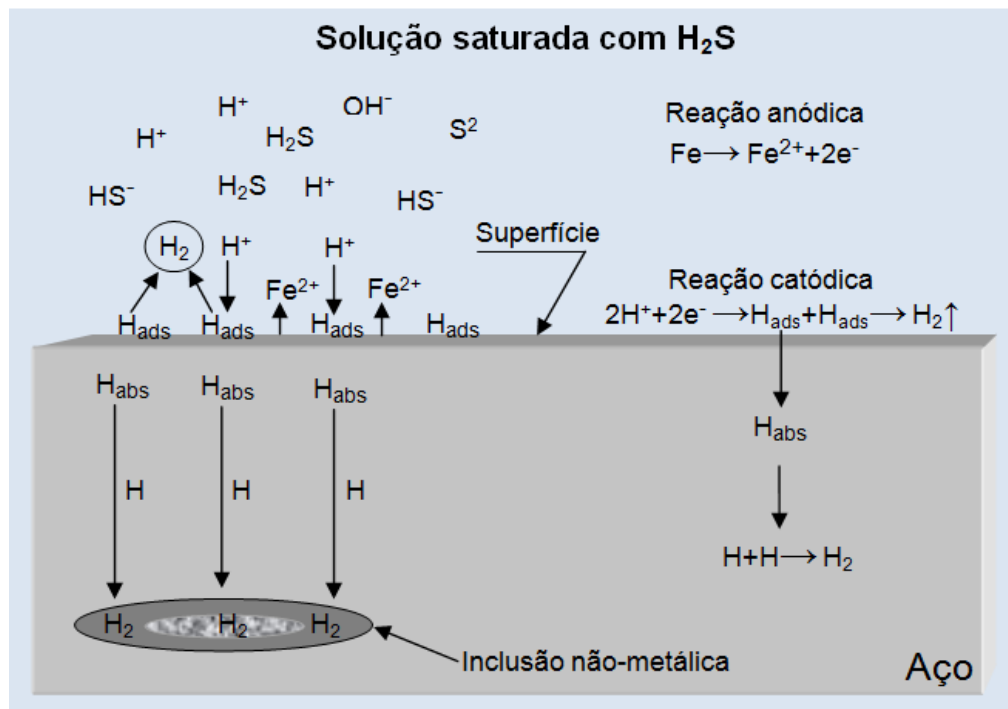
2.4.2 Trincamento induzido por hidrogênio (HIC)

De acordo com Ladino e Falleiros (2015), o trincamento induzido por hidrogênio (HIC) pode ocorrer nos dutos de condução de óleo e gás e vasos de pressão empregados na indústria de petróleo, onde estejam em contato com ambientes contendo o H_2S , que na presença de água torna-se um ácido corrosivo.

O ataque do H_2S na superfície do aço gera hidrogênio atômico, que é adsorvido pelo aço e se difunde até atingir pontos específicos da microestrutura, geralmente pontas de inclusões alongadas, tais como sulfeto de manganês (MnS). Nesses pontos os átomos de hidrogênio se recombinam formando o H_2 , que não mais se difunde pelo aço. Ocorre então acúmulo do gás nesses pontos e quando sua pressão supera o limite de resistência do aço, tem-se a formação de trincas que podem enfraquecer a parede do tubo e provocar seu rompimento, mesmo sem estar submetido a tensões mecânicas adicionais internas ou externas, ocorrendo dessa forma o fenômeno de HIC (GAN *et al.*, 2017).

Na Figura 8 é mostrada uma representação esquemática com as principais reações responsáveis pelo mecanismo de HIC no aço.

Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de HIC no aço



Fonte: O autor - Adaptado de Leite (2010).

O fenômeno de HIC é caracterizado por trincas em degraus conforme mostrado na Figura 9, onde é apresentada uma micrografia com um exemplo de trinca induzida por hidrogênio em aço API, com ataque químico de nital 3% observada no microscópio óptico com ampliação de 100X.

Figura 9 - Trinca induzida por hidrogênio em aço API



Fonte: O autor.

2.4.2.1 Fatores que promovem o fenômeno de HIC

A susceptibilidade dos metais à permeação do hidrogênio e surgimento de trincas depende tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais. Dentre os fatores metalúrgicos encontram-se a composição química inadequada, imperfeições da microestrutura do material como contornos de grãos, ilhas de martensita com elevada dureza, e principalmente segregações e inclusões não metálicas (MASOUMI *et al.*, 2017).

Dentre os fatores ambientais pode-se citar a presença do hidrogênio gerado a partir do sulfeto de hidrogênio (H_2S), a temperatura, o pH do meio e a presença de íons agressivos ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015).

Inclusões não metálicas são as principais regiões de iniciação e nucleação de trincas no aço. A presença de inclusões com formas volumosas, alongadas e alinhadas tornam-se extremamente críticas para o aço.

Já a propagação das trincas é fortemente influenciada pela microestrutura do aço, onde regiões de segregação e bandas de deformação (bainita ou martensita) oferecem um caminho

de fácil propagação para as trincas (MOHTADI-BONAB; SZPUNAR; RAZAVI-TOUSI, 2013).

2.4.2.2 Medidas para a prevenção de HIC no aço

Num projeto de fabricação que visa reduzir a susceptibilidade a trincas induzidas pelo hidrogênio no aço, algumas medidas principais devem ser levadas em consideração: redução de sítios propícios à iniciação de trincas com o controle da morfologia de inclusões não metálicas no aço, diminuição dos teores de enxofre e fósforo e adição de elementos de micro-liga, tais como titânio, nióbio e vanádio, redução das zonas de precipitação e segregação (MASOUMI; SILVA; ABREU, 2016).

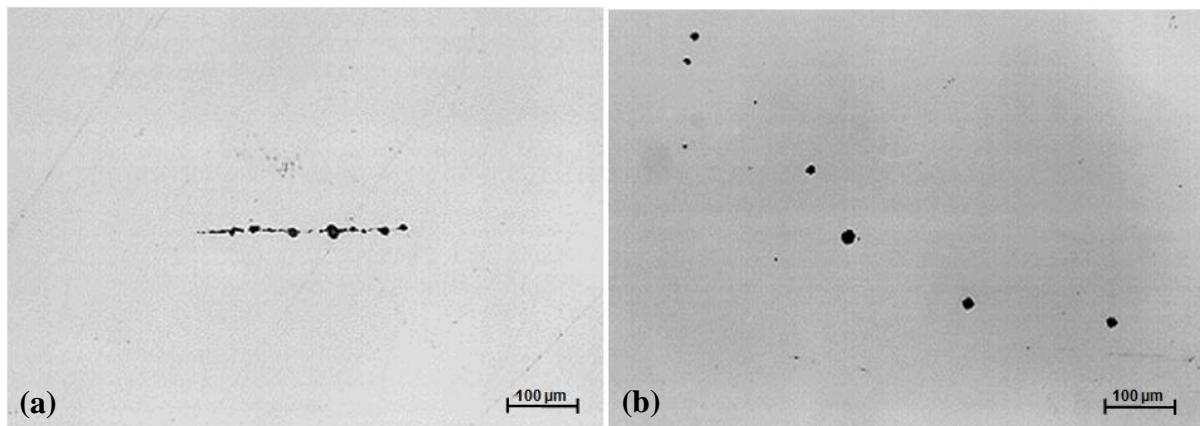
É necessário também, melhorar a resistência do aço à propagação de trincas por intermédio do processo de laminação termomecânica (laminação controlada seguida de resfriamento acelerado) descritos em 2.6.3 e 2.6.4, que visa o refino de grão, redução da dureza e obtenção de orientação cristalográfica favorável no aço (SCHRUFF; KALWA; HILLENBRAND, 2017 e MASOUMI *et al.*, 2017).

2.4.2.3 Controle da morfologia de inclusões no aço

A interface entre a matriz do aço e as inclusões não-metálicas são os mais prováveis locais para iniciação das trincas. Nesse sentido, é extremamente importante o controle da morfologia das inclusões aplicando-se o processo de globulização, onde se reduz o conteúdo de enxofre residual com a adição de cálcio e silício no processo de fabricação do aço ainda na fase de conversão na aciaria. A inclusão então formada deixa de ser do tipo maleável, alinhada e alongada (Figura 10-a) e torna-se uma inclusão com formas arredondadas não deformável (Figura 10-b), permanecendo dessa forma em toda a fase subsequente do processo de laminação (SCHRUFF; KALWA; HILLENBRAND, 2017).

De acordo com a norma API 5L (2018), para aços fabricados com nível de enxofre igual ou inferior a 0,001% ($S \leq 0,001\%$), o controle da forma das inclusões pode ser dispensado desde que acordado entre o fabricante e o comprador do aço.

Figura 10 - Morfologia de inclusões não metálicas: (a) sem tratamento com cálcio; (b) após tratamento com cálcio



Fonte: O autor.

2.4.2.4 Orientação cristalográfica favorável no aço

De acordo com Masoumi *et al.* (2017), além da composição química e microestrutura, outro fator que pode afetar a susceptibilidade dos metais ao hidrogênio, mas ainda não tem sido considerado de forma relevante na fabricação de tubos é o efeito da textura cristalográfica e orientação de contorno de grãos.

Em escala cristalográfica, os mecanismos de fragilização são descritos no item 2.3.2 deste trabalho pelas teorias de HEDE e HELP. Grãos orientados nas texturas cristalográficas preferenciais, obtidos no processo de laminação, podem influenciar favoravelmente tanto nas propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão dos aços (MASOUMI *et al.*, 2017).

Na Tabela 2 é mostrado um resumo de algumas ações recomendadas para prevenir a iniciação e conseqüente propagação de trincas induzidas por hidrogênio em tubos de aço para indústria de óleo e gás.

Tabela 2 - Resumo dos mecanismos para prevenção de HIC no aço

| Objetivo | Mecanismo |
|--------------------------------|--|
| Evitar a iniciação de trincas | <ul style="list-style-type: none"> – $S \leq 0,001\%$; – Adição de Cu (0,01% a 0,04%) e Ni no aço (para $pH > 5$); – Tratamento com Ca-Si (controle de inclusões); – $O_{total} \leq 0,002\%$. |
| Evitar a propagação de trincas | <ul style="list-style-type: none"> – $C < 0,06\%$; – Restringir níveis de Mn e P; – TMCP - Microestrutura mais refinada e sem bandeamento. |

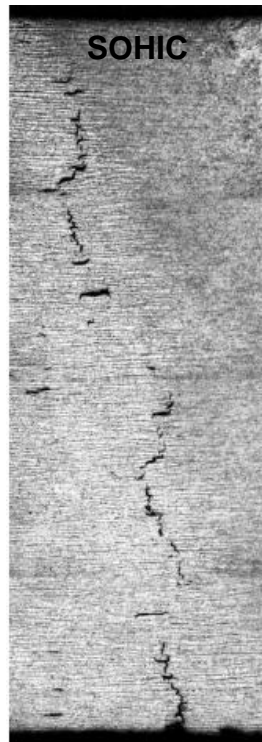
Fonte: Leite (2010).

2.4.3 Trincamento induzido por hidrogênio orientado sob tensão (SOHIC)

De acordo com a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1 (2015), o fenômeno de SOHIC é caracterizado pela formação de uma rede de pequenas trincas por hidrogênio, escalonadas e perpendiculares à direção da tensão principal aplicada. Essas pequenas fissuras podem se ligar, formando uma trinca de maior dimensão que atravessa toda a espessura da parede do metal.

O SOHIC é um fenômeno relativamente incomum e geralmente ocorre em zonas termicamente afetadas (ZTA) de solda e estão associadas a aços ferríticos e vasos de pressão de baixa resistência. Caracterizada como trinca em degraus, está diretamente relacionada com o SSC e trincas de HIC pré-existentes no aço e aparece como uma série de pequenas trincas induzidas e bolhas, normalmente perto do final de uma trinca maior (ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1, 2015). Na Figura 11 é mostrado um exemplo de SOHIC.

Figura 11 - Trinca induzida por hidrogênio orientada sob tensão

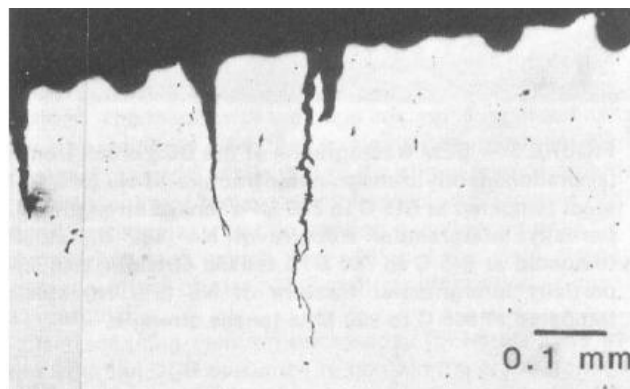


Fonte: Silva (2012).

2.4.4 Trincamento sob tensão por sulfeto (SSC)

O trincamento sob tensão por sulfeto (SSC) em aços, assim como o HIC, é um tipo de dano ocasionado pelo hidrogênio muito comum em indústrias de petróleo e gás. Na Figura 12 são evidenciadas trincas de SSC na superfície do aço.

Figura 12 - Trincamento sob tensão por sulfeto



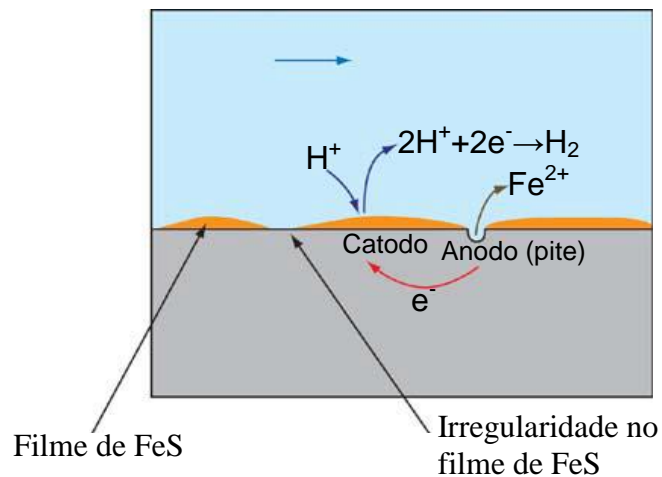
Fonte: Adaptado de Iannuzzi (2016).

O SSC é caracterizado pela nucleação de trincas sob ação conjunta de tensões de

tração e processo corrosivo do metal em ambiente com presença de água contendo H_2S , combinando mecanismos anódicos (corrosão localizada, por pites) e catódicos (fragilização por hidrogênio).

Com relação ao processo anódico no SSC, quando o aço entra em contato com o ambiente contendo água e H_2S , forma-se em sua superfície um filme fino de FeS com cobertura irregular e com pontos que permitem a exposição da matriz metálica ao ambiente corrosivo. A região de exposição do metal, em função de uma menor área em relação ao filme de FeS do entorno, torna-se anódica e dessa forma as taxas de corrosão localizada aumentam, levando à formação de pites nesses locais, como mostrado na Figura 13, que em geral são iniciadores de trinca de SSC no aço (BELLARBY, 2009).

Figura 13 - Mecanismo anódico do SSC

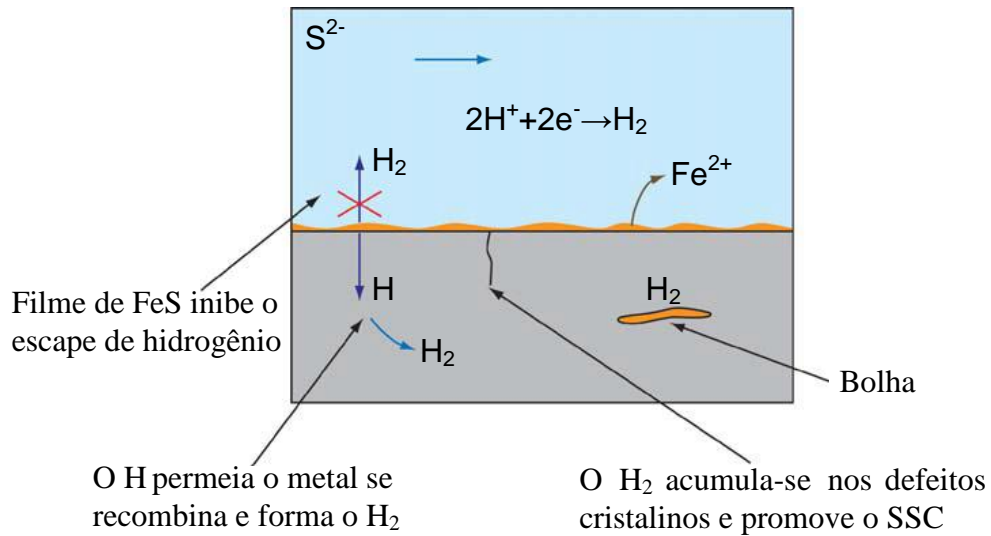


Fonte: Adaptado de Bellarby (2009).

De acordo com Huang *et al.* (2014), no processo catódico ilustrado na Figura 14, a reação de combinação do H para formar o H_2 é retardada na superfície do aço devido à presença do FeS. Dessa forma, os átomos de H têm caminho livre para permear no aço, em vez de formar moléculas de H_2 e se desprender no meio. No interior do aço, o H se difunde para regiões de alta tensão interna como contornos de grãos, inclusões e principalmente regiões de alta concentração de tensões externas aplicadas, onde ficam aprisionados e se juntam, formam novamente o H_2 que com o tempo alcança uma concentração crítica.

Os átomos de hidrogênio concentrados nessas regiões dificultam a deformação espontânea do aço, resultando em fragilização, redução das propriedades mecânicas e ruptura por fraturas frágeis (ANSI/NACE TM0177, 2016).

Figura 14 - Mecanismo catódico do SSC

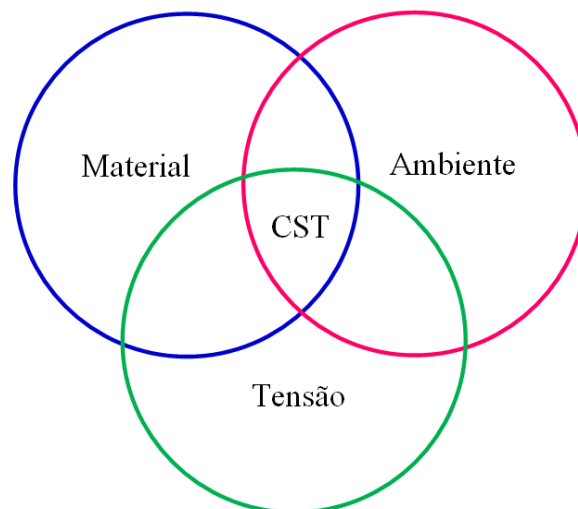


Fonte: Adaptado de Bellarby (2009).

2.4.4.1 Principais fatores que afetam o SSC

De acordo com Iannuzzi (2016), a susceptibilidade dos aços ao processo de corrosão sob tensão como o SSC, depende principalmente de três fatores conforme mostrado no diagrama de Venn da Figura 15. São eles: fatores ambientais (como temperatura, pressão parcial de H_2S (p_{H_2S}) e o pH da solução) e fatores metalúrgicos do material (como as propriedades mecânicas, tais como dureza e resistência) e os níveis de tensão (externas aplicadas e residuais) ao qual o material está exposto.

Figura 15 - Fatores que afetam o SSC



Fonte: Adaptado de Iannuzzi (2016).

2.4.4.1.1 Fatores ambientais

Segundo a norma ANSI/NACE TM0177 (2016), a temperatura de ensaio afeta diretamente a susceptibilidade do aço a trincas quando se trata de SSC. Temperaturas acima de 24 °C podem reduzir a severidade do SSC no aço, ao passo que temperaturas abaixo desse valor podem aumentar a severidade do fenômeno.

Para a norma ANSI/NACE MR0103/ISO 17945 (2015) o potencial de carga de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura desde que a fase aquosa não seja eliminada por temperatura mais elevadas, já que estas promovem maior dissociação do H₂S produzindo mais hidrogênio atômico, o que conseqüentemente aumenta as taxas de difusão desse hidrogênio nos metais. No entanto, ambas as normas (ANSI/NACE TM0177 (2016) e ANSI/NACE MR0103/ISO 17945 (2015)) são concordantes que o potencial de trincas é maximizado em temperaturas mais baixas. Essa distinção com relação à temperatura é importante, já que os metais podem se tornar carregados de hidrogênio durante a exposição a altas temperaturas e na sequência trincar durante solicitações em temperaturas mais baixas.

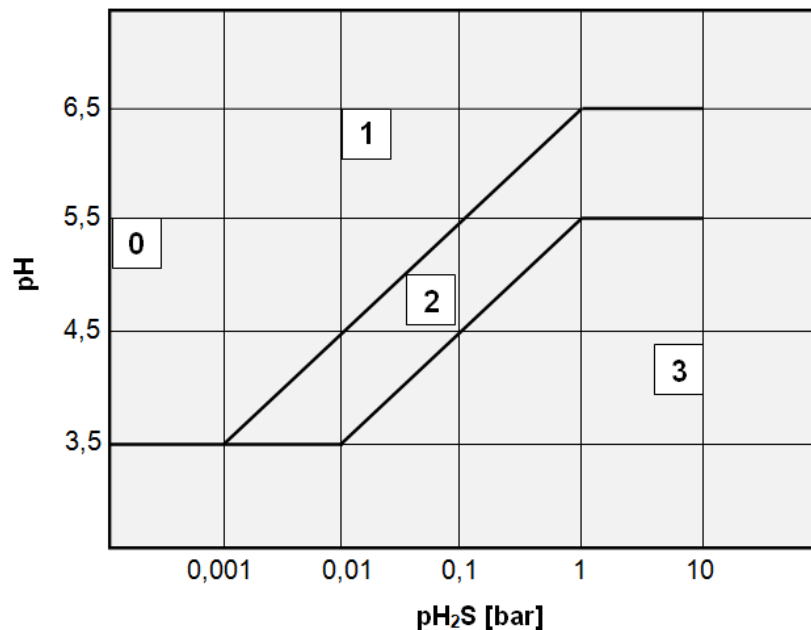
A pressão parcial do sulfeto de hidrogênio (pH₂S) é outro fator importante, onde o aumento de pH₂S no ambiente corrosivo aumentará a susceptibilidade do aço ao SSC. Com relação ao pH, é inversamente proporcional à pH₂S, já que valores de pH menores aumentam a severidade do meio e, conseqüentemente, a susceptibilidade do aço ao SSC.

O grau de severidade do pH e pH₂S está expresso no diagrama pH vs pH₂S da norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015) representado na Figura 16 e mostra que a susceptibilidade de aços carbono e baixa liga ao SSC, aumenta com a diminuição do pH e com o incremento de pH₂S.

O diagrama da Figura 16 é dividido em quatro regiões com base na severidade do ambiente a que o material será exposto. Na região 0, a menos que o aço selecionado seja extremamente susceptível ao SSC, normalmente são dispensadas as precauções para uso nessas condições (ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2, 2015).

Os parâmetros da região 1 não oferecem condições para que o SSC ocorra e pode ser referido como “corrosão doce”. A região 2 é uma zona de transição onde se faz necessário considerar os requisitos metalúrgicos para os materiais selecionados. A região 3 representa condições ambientais mais severas e propícias para que o SSC ocorra. Portanto, aços aplicados nessa região devem ser resistentes a serviços *sour* mais extremos (KITEL *et al.*, 2010).

Figura 16 - Diagrama pH vs pH_2S indicando as regiões de severidade do ambiente *sour*, para aços carbono e baixa liga, com relação ao SSC



Fonte: Adaptado da norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015).

2.4.4.1.2 Material - Fatores metalúrgicos que afetam o SSC

Para Huang *et al.* (2014), a dureza é uma das propriedades metalúrgicas mais importantes já que está relacionada com a resistência à tração, que é um fator primário quando se fala em susceptibilidade ao SSC. De acordo com ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015), em geral, os aços carbono e baixa liga (que não apresentem mais de 1% em massa de níquel em sua composição) são considerados satisfatórios se apresentarem níveis de dureza abaixo de 22 HRC (cerca de 250 HV). Um aumento do nível de dureza dos aços aumenta sua susceptibilidade ao SSC em ambientes *sour service*.

Outro fator metalúrgico de extrema importância para a susceptibilidade do aço ao SSC é a microestrutura. A susceptibilidade ao SSC aumenta pela presença de microestruturas duras, como martensita e bainita. Aços com microestrutura ferrítico-perlítica refinada, composta preferencialmente por ferrita acicular, possuem melhor resistência ao SSC (HUANG *et al.*, 2014).

Este tipo de microestrutura é comumente encontrado em aços ARBL fabricados por processos termomecânicos de laminação (laminação controlada seguida de resfriamento acelerado).

2.4.4.1.3 Níveis de tensão

De acordo Zhou *et al.* (2016), o aumento nos níveis de tensões externas aplicadas, aumentam a susceptibilidade dos metais ao SSC. Altas tensões residuais no material (associadas a soldas, ou materiais com elevada dureza, por exemplo) também contribuem para o aumento da susceptibilidade ao SSC, principalmente quando combinadas com tensões externas aplicadas. Para a norma ANSI/NACE TM0177 (2016), as trincas referentes ao SSC, podem ocorrer em tensões bem abaixo do limite de escoamento do material.

2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO

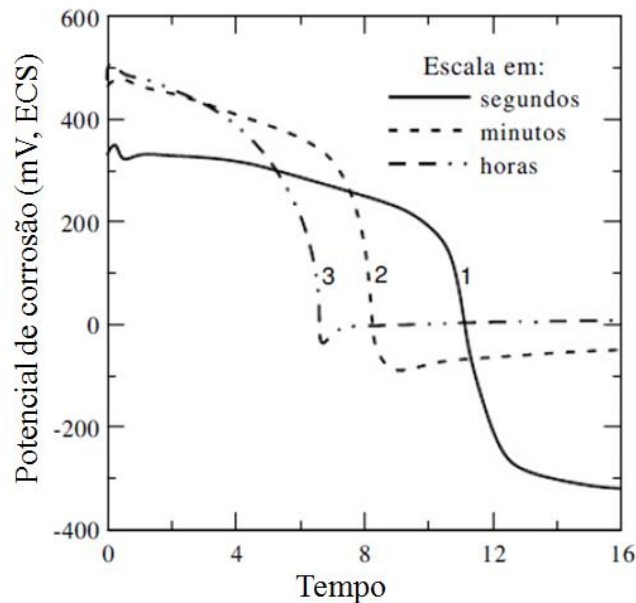
As técnicas eletroquímicas utilizadas para estudo da corrosão dos aços estudados neste trabalho foram: medidas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, além de permeação por hidrogênio. Essas técnicas serão descritas de forma sucinta a seguir.

2.5.1 Potencial de circuito aberto

De acordo com Wolyneec (2003), o potencial de corrosão é um experimento eletroquímico que apresenta entre suas características a facilidade na medição e interpretação da resposta. Como se trata de um potencial assumido pelo metal (eletrodo de trabalho), é suficiente obter a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência, geralmente de prata-cloreto de prata ($\text{Ag}|\text{AgCl}$), mercúrio-cloreto mercurioso, calomelano ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ou cobre-sulfato de cobre ($\text{Cu}|\text{CuSO}_4$). Essa medida é conhecida como potencial de circuito aberto ou *Open Circuit Potential* (OCP) em inglês. O eletrodo de trabalho (amostra metálica) e o eletrodo de referência são conectados diretamente a um potenciostato que irá registrar uma curva de variação de potencial (E) vs tempo.

A maioria dos metais, principalmente os que sofrem passivação, tem como característica uma fina película de óxido na sua superfície e quando são imersos numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Essa etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. No início, o potencial de corrosão se mantém mais elevado e, após um tempo reduz acentuadamente, conforme mostrado na Figura 17 e é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2003).

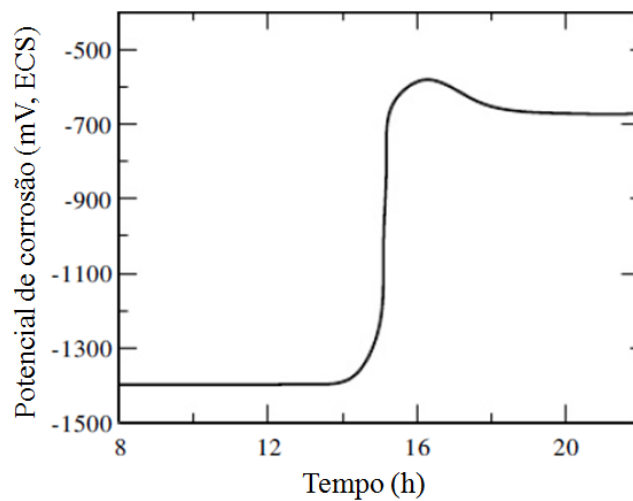
Figura 17 - Variação do potencial de corrosão vs tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de HNO_3 a 5%



Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003).

De acordo com Wolyneec (2003), pelo mecanismo de precipitação, pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudopassiva. Para a formação dessa película é necessário um tempo de imersão do metal no meio a que está exposto. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente conforme Figura 18, onde é mostrado o exemplo do zinco em solução saturada de hidróxido de cálcio.

Figura 18 - Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio



Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003).

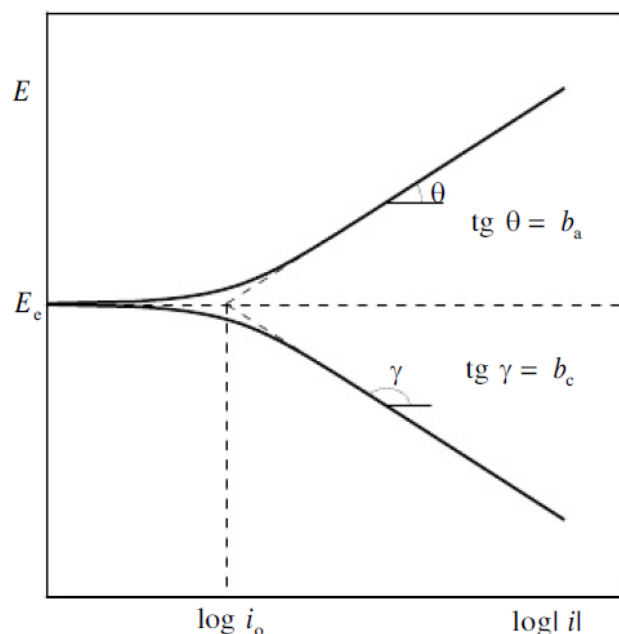
2.5.2 Curvas de polarização

As curvas de polarização são obtidas quando se varia o potencial do metal em relação a seu potencial de corrosão. Esta variação é realizada utilizando-se um potenciostato/galvanostato que imprime um potencial ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência e registra a corrente de polarização em função do potencial (WOLYNEC, 2003).

Dessa forma, obtêm-se as curvas de polarização experimentais, que mostram a relação entre o potencial aplicado e a corrente medida no potenciostato/galvanostato. Estas curvas obtidas são ferramentas utilizadas na investigação de processos corrosivos. A curva de polarização de um eletrodo representará o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente no eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Uma das principais formas de se representar as curvas de polarização é por meio de um diagrama de potencial, E , por $\log |i|$ (Figura 19). Neste diagrama também aparecem os coeficientes como os declives das retas de Tafel. O intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e é a densidade de corrente de troca i_0 .

Figura 19 - Diagrama potencial (E) vs $\log |i|$



Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003).

Por meio das curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) do diagrama apresentado na Figura 19, pode-se utilizar a técnica de extrapolação das retas de Tafel para se encontrar os valores das taxas de corrosão (corrente e potencial) no ponto de interseção das

retas anódica e catódica.

2.5.3 Permeação de hidrogênio

O método Devanathan-Stachurski pode ser usado para estudar parâmetros associados às tendências de fragilização por hidrogênio de metais e ligas. Conforme descrito na norma ASTM G148-97 (2018), a técnica envolve a colocação de uma membrana metálica (eletrodo de trabalho) entre duas células eletroquímicas, sendo uma célula de geração de hidrogênio (catódica) e outra de oxidação de hidrogênio (anódica), conforme mostrado na Figura 50.

De acordo com Leite (2010), o hidrogênio é gerado eletroquimicamente por polarização catódica e fica adsorvido em uma das superfícies da membrana metálica. Com o transcorrer do tempo esse hidrogênio se difunde através da placa metálica sendo oxidado na superfície oposta pela aplicação de polarização anódica de acordo com a Equação (8).



O potencial do eletrodo de trabalho é controlado com um potencial suficientemente positivo para garantir que a cinética da oxidação dos átomos de hidrogênio seja limitada pelo fluxo dos átomos de hidrogênio na amostra. A oxidação dos átomos de hidrogênio gera uma corrente de oxidação (também denominada corrente de permeação) que é monitorada em função do tempo (ASM Handbook, 2003).

Para Kite *et al.* (2010), considerando a difusão do hidrogênio através de uma membrana metálica de espessura conhecida, o coeficiente de difusão pode ser determinado a partir da análise dos transientes de permeação $J(t)$ e a razão entre $J(t)$ e J_{ss} (fluxo de estado estacionário) correspondente à segunda Lei de Fick, representado pela Equação (9) e depende do coeficiente de difusão D e da espessura L da membrana.

$$\frac{J(t)}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D.t}{L^2}\right) \quad (9)$$

Quando se atinge o estado estacionário, a concentração de hidrogênio na sub-superfície metálica (C_0) da amostra pode ser determinada pela primeira Lei de Fick representada pela Equação (10).

$$J_{ss} = \frac{D.C_0}{L} \quad (10)$$

2.6 AÇOS ARBL

A necessidade de redução dos custos com operação das malhas de dutos levou à produção de tubos com menores espessuras de parede e conseqüentemente mais leves e com menos solda a ser depositada, no entanto, com aumento na capacidade das pressões de operação e melhores propriedades mecânicas (resistência e tenacidade) e metalúrgicas. Tal redução de custos foi possibilitada pelo desenvolvimento e utilização de aços microligados (ou também conhecidos como Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) ou em inglês *High Strength Low Alloy Steels* (HSLA)), na fabricação de dutos (LINO, 2017).

De acordo com Ladino (2016), com a exploração de petróleo e gás em locais mais distantes e ambientes cada vez mais agressivos, além da preocupação com as propriedades mecânicas na fabricação dos aços ARBL, deve-se também despender cuidados com o ambiente onde o material será aplicado, levando fortemente em consideração suas propriedades anticorrosivas para aplicação em meios ácidos.

Os aços ARBL são produzidos com baixo teor de carbono, que somados a adição de certos elementos microligantes como nióbio, titânio e vanádio e processamento termomecânico, resultam em aços de alta resistência. Aços ARBL de qualidade superior como os da classe API, que são largamente utilizados em dutos, são obtidos a partir de algumas formas de processamento, nas quais se destacam a laminação controlada com resfriamento acelerado que serão discutidos com mais detalhes nas seções 2.6.3 e 2.6.4 (LADINO, 2016).

Os aços obtidos por laminação controlada e resfriamento acelerado possuem microestrutura constituída por grãos refinados composta por perlita e ferrita (poligonal e acicular), que é a microestrutura mais adequada para os aços destinados à fabricação de dutos de condução de petróleo (LINO, 2017).

2.6.1 Influência dos principais elementos na composição química dos aços API 5L

De acordo com Brandão (2015), a composição química dos aços ARBL baseia-se no sistema Fe-C-Mn, com pequenas adições de outros elementos, sendo os principais: o cobre, silício, molibdênio, cromo, níquel, além do sistema nióbio, vanádio e titânio (Nb-V-Ti) que foram sendo empregados ao longo do processo de evolução dos aços ARBL. Nesses aços o carbono deve apresentar em média 0,05% em massa com teor máximo de 0,08% e o teor de manganês deve ficar abaixo de 2% em massa, já a composição dos demais elementos microligantes deve ficar abaixo de 1%.

A seguir é apresentado um resumo da influência dos principais elementos químicos nos aços ARBL, principalmente em termos de fragilização por hidrogênio, de acordo com Brandão (2015).

- **Carbono:** O aumento da concentração aumenta a resistência à tração e a dureza e consequentemente a susceptibilidade do aço à corrosão. Reduz a tenacidade à fratura e a soldabilidade dos aços;
- **Manganês:** O aumento da concentração desse elemento, assim como o carbono, aumenta o limite de resistência à tração, mas também a dureza, além de ser formador de sulfetos como MnS, que é uma inclusão e atua como sítio preferencial ao acúmulo de hidrogênio no aço, sendo prejudicial para o HIC e SSC;
- **Enxofre:** Tratado como impureza do aço, para aplicações *sour* deve ser limitado a concentrações inferiores a 0,002%, já que contribui para formação de sulfeto de manganês (MnS) e consequente aumento da fragilização por hidrogênio. Além disso, contribui fortemente para a redução da tenacidade no aço;
- **Fósforo:** Tratado como impureza do aço, para aplicações *sour* deve ser limitado a concentrações inferiores a 0,015%, já que é um dos principais responsáveis pela formação da segregação no centro da espessura das chapas, o que contribui para o aumento da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio;
- **Silício:** Em concentrações entre 0,35 a 0,40%, é empregado como desoxidante do aço. Aumenta o limite de resistência à tração e reduz a tenacidade à fratura;
- **Cálcio:** Empregado para desoxidar e dessulfurar o aço e juntamente com o silício (tratamento com Ca-Si) controla a morfologia das inclusões de sulfeto de manganês (MnS);
- **Alumínio:** Em concentrações entre 0,02 a 0,05%, como o silício, também é empregado como desoxidante do aço. Aumenta a dureza e atua como refinador de grãos;
- **Níquel:** Auxilia na melhora da resistência à corrosão; aumenta o limite de resistência à tração e à tenacidade em baixas temperaturas. No entanto, aços com teores de Ni acima de 1% não são recomendados para aplicações *sour*;
- **Cromo:** Auxilia na redução da taxa de corrosão e do efeito Bauschinger durante a fabricação do tubo;
- **Cobre:** Para pH acima de 4,5, juntamente com níquel, ocupa os vazios da película de FeS e ajuda a reduzir a susceptibilidade à trincas de hidrogênio. Estabiliza a película de óxidos aumentando a resistência à corrosão atmosférica;

- **Molibdênio:** Aumenta o limite de resistência à tração;
- **Nióbio, vanádio e titânio:** São elementos precipitadores de carbonetos e nitretos aumentam as propriedades mecânicas (resistência à tração, tenacidade e resistência ao desgaste) dos aços. A adição desses elementos está diretamente relacionada com a evolução dos aços ARBL, principalmente com relação ao incremento dos processos termomecânicos na fabricação.

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

A norma API 5L (2018) especifica e classifica os aços ARBL utilizados na fabricação de tubos e acessórios em função da sua aplicação, composição química e resistência mecânica e segundo dois níveis básicos de requisitos técnicos: PSL 1 e PSL 2 (que apresentam requisitos adicionais de composição química e resistência mecânica em relação ao PSL 1). De acordo com a norma, aços com menor limite de escoamento apresentam designação de “grau A” e “grau “B” (exemplo: aço API 5L B) e para os aços de maior limite de escoamento apresentam a designação “X”. Por exemplo, o grau X70 deve ter um limite mínimo de escoamento de 70.300 psi (~ 70 ksi ou 485 MPa).

Outras designações importantes encontradas na norma API 5L (2018) são relacionadas ao tipo de fabricação do aço e o ambiente em que o mesmo vai operar, ou seja, sua condição de serviço. A identificação do tipo de fabricação do aço é representada por um sufixo que consiste em uma letra (N, Q ou M) que sucede a identificação do grau do aço. A letra “N” (*Normalizing*) na designação significa que o aço passou pelo processo de normalização em sua fabricação, a letra “Q” (*Quenched and tempered*) indica que o aço produzido passou por tratamento térmico de têmpera e revenido. Já a letra “M” (*Thermomechanical rolled*), indica que o aço foi fabricado a partir de um processo termomecânico de laminação (API 5L, 2018).

A designação que indica a condição de serviço para a qual o aço foi fabricado é representada complementarmente na norma API 5L (2018) por uma segunda letra (O ou S) que sucede a letra que representa o tipo de fabricação do aço. A letra “O” indica que o aço foi fabricado para aplicações em operações *offshore* (no mar) em geral e a letra “S” indica que o aço foi projetado para utilização em ambientes *sour service*, ou seja, ambientes *offshore* ácidos com presença de gases corrosivos como o CO₂ e principalmente o H₂S.

Em termos didáticos e utilizando o aço API 5L X70MS PSL 2 como exemplo, os termos ficariam desta forma:

- “API” (*American Petroleum Institute*) indica o órgão normativo americano que rege a fabricação e aplicação do aço para a indústria de petróleo e gás;
- A letra “L” indica a aplicação do aço para fabricação de tubos de condução (*Line Pipe*);
- Os dois dígitos numéricos após a letra “X” especificam o limite de escoamento mínimo especificado do material, neste caso, 70.300 psi (70 ksi ou 485 MPa);
- O sufixo “M” indica a condição de fabricação do produto (neste caso, aço termomecanicamente formado);
- A letra “S” significa que é um produto específico para serviços em meio ácido (*sour service*);
- PSL 2 significa nível de especificação do produto, que no caso deste exemplo apresenta critérios mais restritivos.

O Anexo H da norma API 5L (2018) trata dos requisitos exigidos para os aços usados na fabricação de tubos soldados e sem costura PSL2 MS (*sour service*). Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados, respectivamente, os requisitos para as propriedades mecânicas de tração à temperatura ambiente e composição química desses aços (do grau B até X70).

Tabela 3 - Requisitos das propriedades de tração para tubos soldados PSL2 MS

| Grau | Limite de Escoamento, LE (MPa) | | Limite de Resistência, LR (MPa) | | LE/LR | Alongamento (%) |
|------|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------|--------|-----------------|
| | Mínimo | Máximo | Mínimo | Máximo | Máximo | Mínimo |
| B | 245 | 450 | 415 | 655 | 0,93 | a |
| X42 | 290 | 495 | 415 | 655 | 0,93 | a |
| X46 | 320 | 525 | 435 | 655 | 0,93 | a |
| X52 | 360 | 530 | 460 | 760 | 0,93 | a |
| X56 | 390 | 545 | 490 | 760 | 0,93 | a |
| X60 | 415 | 565 | 520 | 760 | 0,93 | a |
| X65 | 450 | 600 | 535 | 760 | 0,93 | a |
| X70 | 485 | 635 | 570 | 760 | 0,93 | a |

a É o alongamento mínimo especificado, A_f em 50 mm ou 2” expresso em porcentagem e arredondado para a porcentagem mais próxima, determinado usando a Equação (11):

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}} \quad (11)$$

Onde:

C é 1940 para cálculos usando o Sistema Internacional de Unidades (SI) e 625000 para cálculos usando o sistema de unidades USC (United States Customary);

A_{xc} é a área de seção transversal do corpo de prova de tração, expresso em mm² (e pol²);

U é o limite de resistência à tração mínimo especificado, expressado em MPa.

Fonte: Norma API 5L (2018) - Modificado

Tabela 4 - Requisitos de composição química dos aços para tubos soldados PSL2 MS

| Grau | Composição química (máximo % em massa) | | | | | | | | | |
|------|--|------|-----------------|-------|----------------|------|------|------|---------------------|-----------------|
| | C ^a | Si | Mn ^a | P | S ^b | V | Nb | Ti | Outros ^c | CE ^g |
| B | 0,10 | 0,40 | 1,25 | 0,020 | 0,002 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | - | 0,19 |
| X42 | 0,10 | 0,40 | 1,25 | 0,020 | 0,002 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | - | 0,19 |
| X46 | 0,10 | 0,45 | 1,35 | 0,020 | 0,002 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | - | 0,20 |
| X52 | 0,10 | 0,45 | 1,45 | 0,020 | 0,002 | 0,05 | 0,06 | 0,04 | - | 0,20 |
| X56 | 0,10 | 0,45 | 1,45 | 0,020 | 0,002 | 0,06 | 0,08 | 0,04 | d | 0,21 |
| X60 | 0,10 | 0,45 | 1,45 | 0,020 | 0,002 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | d,e | 0,21 |
| X65 | 0,10 | 0,45 | 1,60 | 0,020 | 0,002 | 0,10 | 0,08 | 0,06 | d,e,f | 0,22 |
| X70 | 0,10 | 0,45 | 1,60 | 0,020 | 0,002 | 0,10 | 0,08 | 0,06 | d,e,f | 0,22 |

a Para cada redução de 0,01 % abaixo do valor máximo especificado de C, um aumento de 0,05% acima do valor máximo de Mn é permitido até um máximo de 0,20%

b Se acordado pode S ≤ 0,006 % para tubos soldados. Para estes níveis altos de S em tubos soldados, razões mais baixas de Ca/S podem ser acordadas

c Al_{total} ≤ 0,060%; N ≤ 0,012%; Cu ≤ 0,35 % (se acordado, Cu ≤ 0,10 %); Ni ≤ 0,30 %; Cr ≤ 0,30 %; Mo ≤ 0,15 %; B ≤ 0,0005%

d Nb + V + Ti ≤ 0,15 %

e Se acordado, Mo ≤ 0,35 %

f Se acordado, Cr ≤ 0,45 %

g CE_{pcm} = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Ni/60 + Mo/15 + V/10 + 5B

Fonte: Norma API 5L (2018) - Modificado

Para o ensaio de impacto Charpy a norma API 5L (2018) especifica que a média mínima da energia absorvida (de um conjunto de três corpos de prova) deve ser conforme a Tabela 5, baseando-se em corpos de prova de tamanho natural (*full-size*) e temperaturas de ensaio de 0 °C. No entanto, se acordado, o ensaio pode ser realizado a temperaturas de ensaio mais baixas, desde que cumpra outras propriedades requeridas nesta temperatura. Os valores individuais de energia absorvida para cada corpo de prova devem ser ≥ 75 % da média mínima necessária (de um conjunto de três corpos de prova).

Na Tabela 5 são apresentados os requisitos de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy chanfro-V *full-size* para metal de base da norma API 5L (2018) a 0 °C.

Tabela 5 - Requisitos para ensaio de impacto Charpy de metal de base para tubos PSL2

| Diâmetro externo do tubo D (mm) | Energia absorvida (J) | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Grau | | | | | | |
| | \leq X60 | $>$ X60 a \leq X65 | $>$ X65 a \leq X70 | $>$ X70 a \leq X80 | $>$ X80 a \leq X90 | $>$ X90 a \leq X100 | $>$ X100 a \leq X120 |
| ≤ 508 | 27 | 27 | 27 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| > 508 e ≤ 762 | 27 | 27 | 27 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| > 762 e ≤ 914 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 54 | 54 |
| > 914 e ≤ 1219 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 54 | 68 |
| > 1219 e ≤ 1422 | 40 | 54 | 54 | 54 | 54 | 68 | 81 |
| > 1422 e ≤ 2134 | 40 | 54 | 68 | 68 | 81 | 95 | 108 |

Fonte: Norma API 5L (2018) - Modificado

Para o ensaio de dureza, a norma API 5L (2018) especifica o valor máximo de 250 HV (~22 HRC) para aços *sour service*, assim como a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015).

Para o ensaio de HIC, a API 5L (2018) indica a norma ANSI/NACE TM0284 (2016) como metodologia de ensaio e especifica os mesmos critérios de aceitação da norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015), sendo $CSR \leq 2\%$, $CLR \leq 15\%$ e $CTR \leq 5\%$. No caso do SSC, os critérios de avaliação e aceitação da API 5L (2018) são os mesmos da norma ANSI/NACE TM0177 (2016).

2.6.3 Processo de laminação controlada de aços ARBL

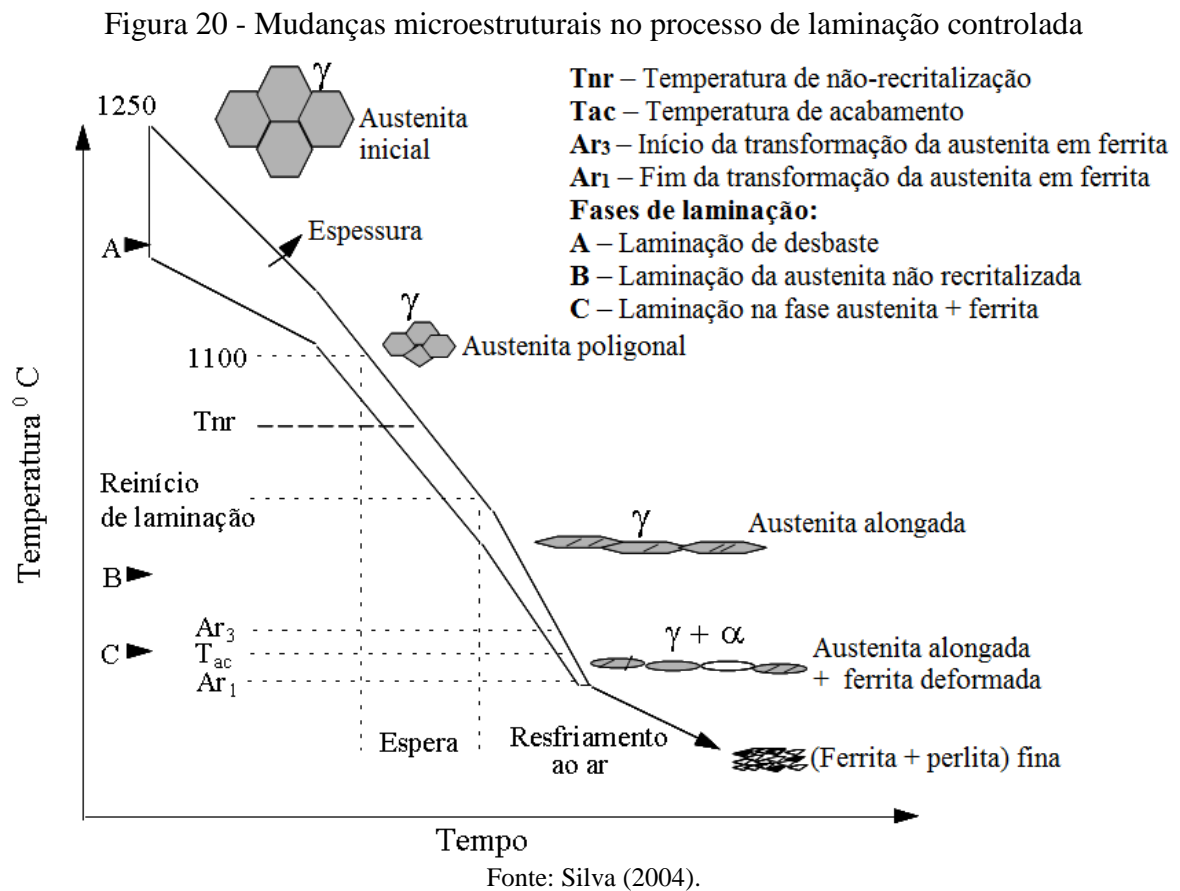
Os aços utilizados para aplicações *sour service* como o API 5L X70MS utilizado como base deste trabalho, são produzidos a partir do processo termomecânico de fabricação, que consiste em laminar o aço a quente com passes controlados de redução de espessura seguido de resfriamento acelerado. O resfriamento é feito com água, seguido de ar em taxas de resfriamento controladas (SCHRÖDER; SCHWINN; LIESSEM, 2016).

A laminação controlada ou laminação termomecânica foi desenvolvida no início da década de 60, tendo como principal objetivo produzir aços ARBL com resistência mecânica e soldabilidade superiores aos aços existentes até então. A laminação controlada permite reduzir o tamanho de grão austenítico, promover o refinamento dos grãos ferríticos, reduzir o carbono equivalente e uma considerável redução no percentual dos elementos de liga. O tamanho de grão ferrítico influencia fortemente nas propriedades mecânicas (tração e tenacidade), onde

quanto menor o tamanho de grão, melhores serão estas propriedades (LINO, 2017).

Na laminação convencional, as transformações na austenita se dão entre as faixas de temperaturas acima da temperatura de não recristalização (T_{nr}) e $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (faixa A da Figura 20), onde ocorre o processo de recristalização no aço e conseqüentemente a redução no tamanho de grão de ferrita não se consolida, sendo possível obter apenas grãos maiores, na ordem de $5\text{ }\mu\text{m}$ a $10\text{ }\mu\text{m}$, ou ASTM entre 10 e 12 (LEITE, 2010).

De acordo com Salani (2011), quando se objetiva a obtenção de menor tamanho de grão ferrítico, adota-se como prática laminar ao máximo a austenita de forma controlada em temperaturas de não recristalização, ou seja, deforma-se sucessivamente a austenita sem que esta se recristalize. Localizando a T_{nr} na Figura 20, é possível dizer que varia em temperaturas em torno de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ até início da transformação da austenita em ferrita (Ar_3). Em temperaturas inferiores a Ar_3 , o processo de transformação da austenita em ferrita cessa e, dessa forma, como não há tempo hábil para recristalização entre passes consegue-se obter no final, grãos menores de ferrita e perlita (entre $3\text{ }\mu\text{m}$ a $6\text{ }\mu\text{m}$).

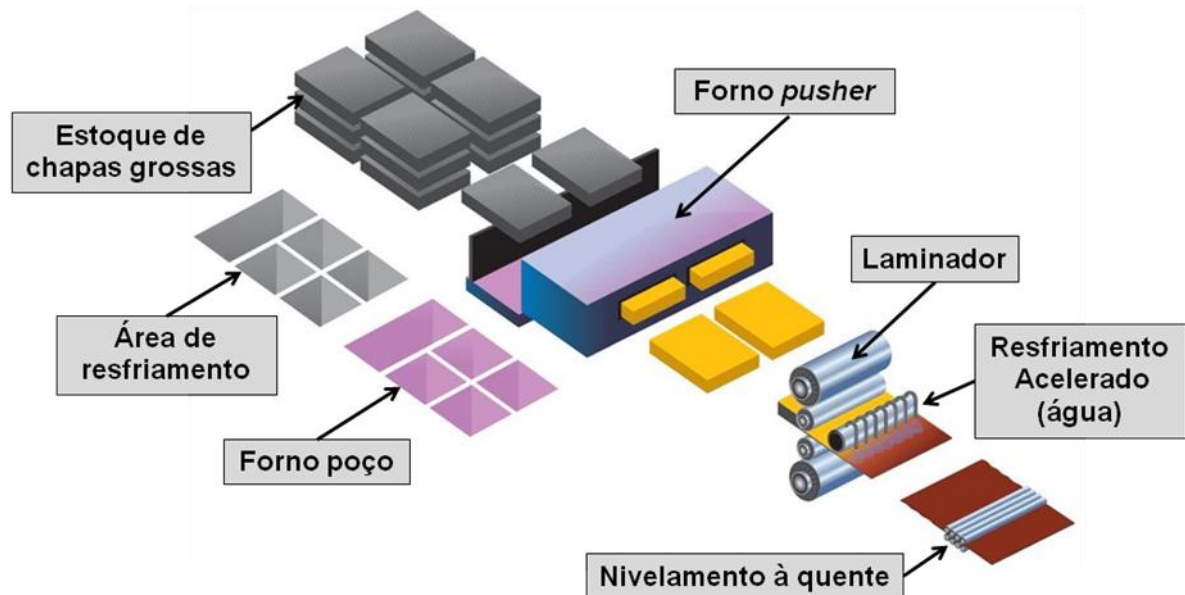


2.6.4 Laminação controlada com resfriamento acelerado

Com o intuito de se obter propriedades mecânicas, microestruturais e propriedades anticorrosivas superiores em comparação aos aços produzidos apenas por laminação controlada, a partir da década de 1980 foi introduzido como etapa adicional o processo de resfriamento acelerado com aplicação de água (LADINO, 2016).

O processo de laminação controlada e resfriamento acelerado ou comumente chamado de TMCP, sigla que advém do termo em inglês *Thermo-Mechanical Control Process* ou controle termomecânico de processo e tem como objetivo a obtenção de aços ARBL com alta limpidez e microestrutura refinada. Esses aços alcançam, com a adição de pequenas quantidades de elementos de liga, excelentes propriedades mecânicas (alta resistência e tenacidade), boa soldabilidade em função do baixo teor de carbono, além de apresentar excelentes propriedades anticorrosivas em ambientes *sour service* (SCHRÖDER; SCHWINN; LIESSEM, 2016). Uma representação esquemática básica do processo de resfriamento acelerado na usina é exibida na Figura 21.

Figura 21 - Representação esquemática do processo de resfriamento acelerado



Fonte: Adaptado de Voestalpine (2018).

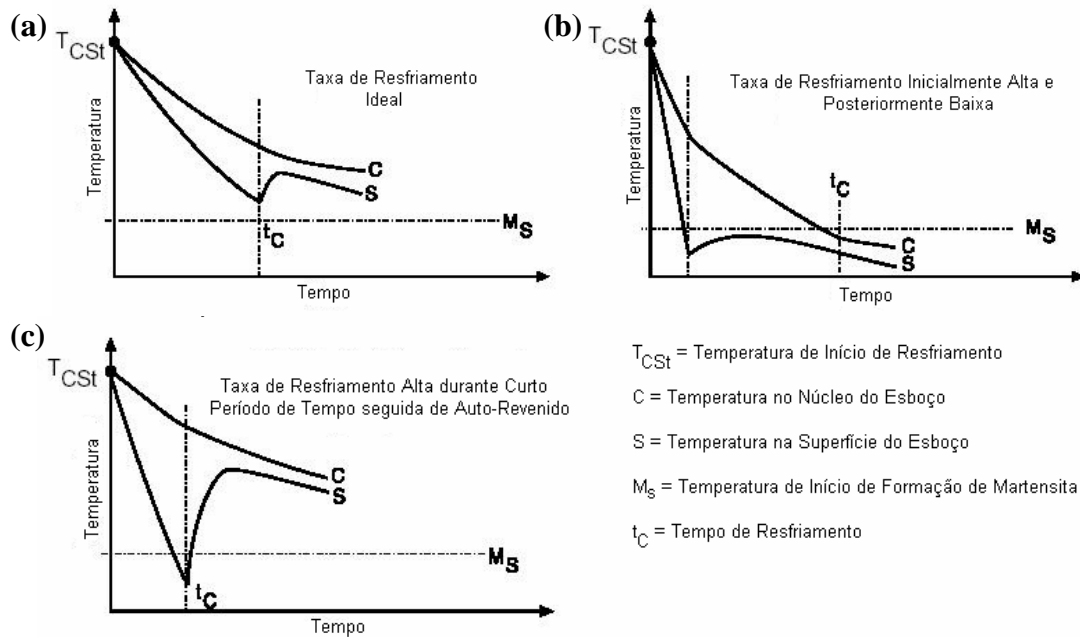
O processo de laminação controlada seguida de resfriamento acelerado impacta diretamente na resistência do aço ao trincamento induzido por hidrogênio, pois propicia a formação de uma microestrutura favorável ao material e, além disso, reduz o tempo disponível para a difusão do carbono durante a transformação da austenita, evitando assim a segregação desse elemento para a parte central da chapa, minimizando a formação de microconstituintes duros (carbonetos) que são muito susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio em dutos que conduzem óleo e gás com alto teor de H₂S ou de alguma forma estão expostos a esses ambientes (LADINO, 2016).

De acordo com Gorni e Silveira (2008), o processo de resfriamento acelerado apresenta algumas variantes, como descrito a seguir:

- **Resfriamento acelerado interrompido:** É o caso mais comum de resfriamento acelerado e inicia-se logo após o término da laminação em temperaturas próximas a 800 °C e termina em uma temperatura intermediária em torno de 500 °C e segue com o resfriamento ao ar a taxas entre 5 e 80 °C/s. O emprego desse processo em um aço ao Nióbio-Vanádio, ao invés de tratamento de normalização, permitiu a redução do tamanho de grão de 8/9 para 10/11 unidades ASTM, com a microestrutura passando de ferrita e perlita para ferrita, perlita e bainita;
- **Têmpera direta:** Neste processo, como o objetivo é também obter microestruturas martensíticas, o resfriamento acelerado ocorre de maneira mais rápida e num intervalo de temperatura maior (em geral entre 900 °C e 200 °C sob taxas de resfriamento entre 5 e 60 °C/s). O uso de têmpera direta reduziu, ainda mais o tamanho de grão, passando de 8/9 para 11/12 ASTM;
- **Têmpera direta seguida de auto-revenido:** Esta técnica aproveita a recalcência (elevação súbita e espontânea durante o resfriamento) da chapa que se dá pelo seu núcleo ainda aquecido promovendo um tratamento de revenido direto ao produto.

Na Figura 22 é possível observar os gráficos com as variantes do processo de resfriamento acelerado.

Figura 22 - Variantes do processo de resfriamento acelerado: (a) resfriamento acelerado interrompido; (b) têmpera direta e (c) têmpera direta com auto-revenido

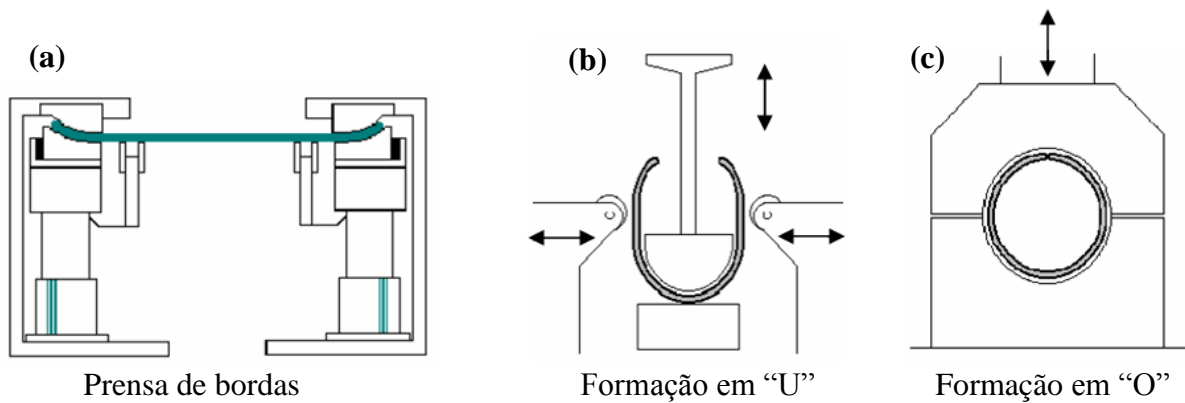


Fonte: Adaptado de Gorni e Silveira (2008).

O aumento da taxa de resfriamento resulta na redução das temperaturas de transformação e no aumento da fração de constituintes formados em temperaturas mais baixas. Controlando-se a taxa de resfriamento e as temperaturas de início e final de laminação é possível selecionar os constituintes que serão formados e, conseqüentemente, obter as propriedades mecânicas e anticorrosivas desejadas.

O processo de resfriamento acelerado conduz a uma microestrutura mais homogênea com tamanhos de grãos tipicamente abaixo de 10 μm , resultando em aumento da resistência à fragilização por hidrogênio, onde a microestrutura ferrítica-perlítica é substituída por uma microestrutura mais refinada ferrítica-bainítica no final do processo, como pode ser visto na Figura 23 (SCHRUFF; KALWA; HILLENBRAND, 2017).

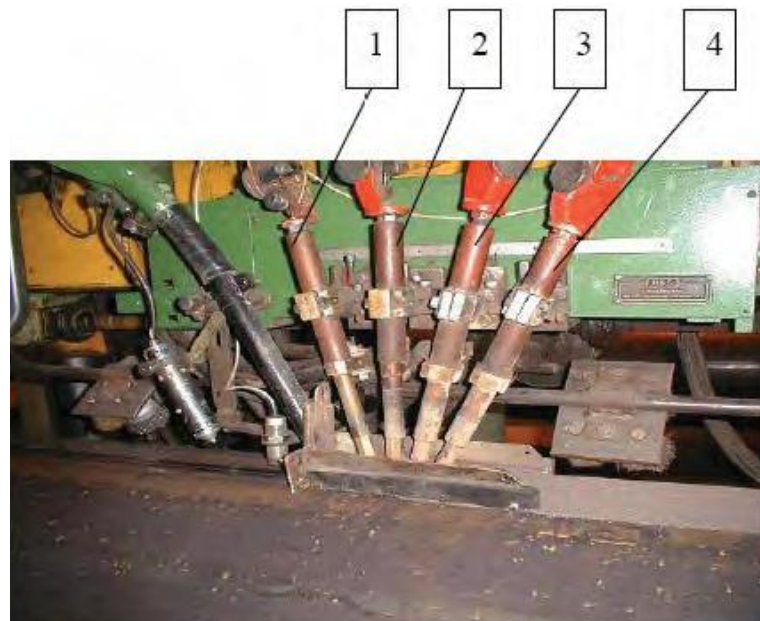
Figura 24 - (a) Representação esquemática da prensa de bordas da chapa; (b) formação em “U” e (c) formação em “O” para tubos de aço



Fonte: Adaptado de Herynk *et al.* (2007).

De acordo com Salani (2011), a etapa posterior é o selamento (soldagem provisória) por processo GMAW (*Gas Metal Arc Welding*) automático, para que não ocorra desalinhamento de bordas. Em seguida, inicia-se a soldagem na parte interna do tubo, seguida pela soldagem na parte externa, ambas pelo processo automático SAW-L. A soldagem de selamento é totalmente incorporada à soldagem SAW, já que ambas devem ter a mesma composição química. Na Figura 25 é mostrado parcialmente o processo de soldagem SAW-L com 4 arames eletrodos na parte externa do tubo.

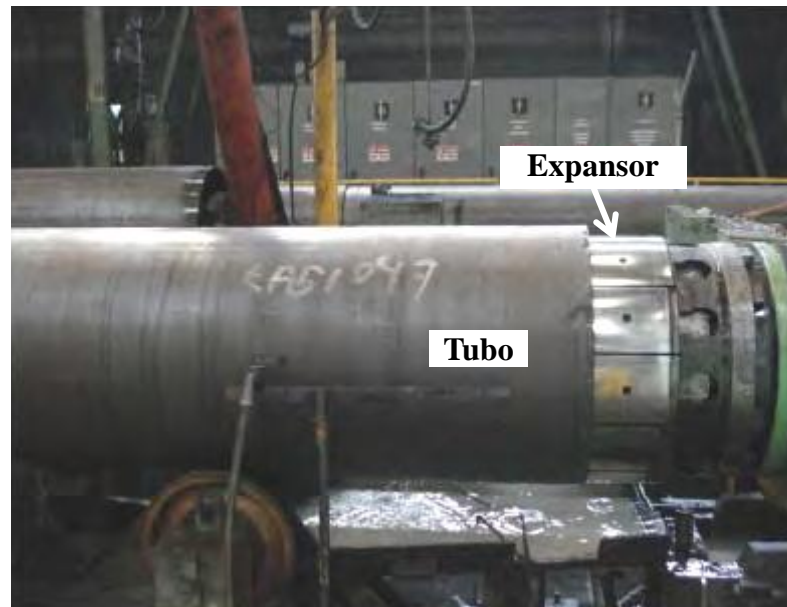
Figura 25 - Processo SAW-L do tubo com 4 eletrodos



Fonte: Salani (2011).

Na última etapa de conformação é realizada a expansão mecânica a frio (“E”) no tubo já soldado. Esta expansão visa principalmente realizar os ajustes dimensionais do tubo (diâmetro, ovalização e retilidade) e pode variar entre 0,3% a 1,5% em relação à dimensão inicial do tubo. Em geral, trabalha-se com expansões na faixa de 1,1 a 1,2% para tubos até o grau API 5L X70, e na faixa de 0,8 a 0,9% para graus API 5L X80 e maiores (SALANI, 2011). Na Figura 26 é mostrado o processo de expansão mecânica a frio de um tubo soldado por processo SAW-L.

Figura 26 - Processo de expansão mecânica a frio de tubo soldado



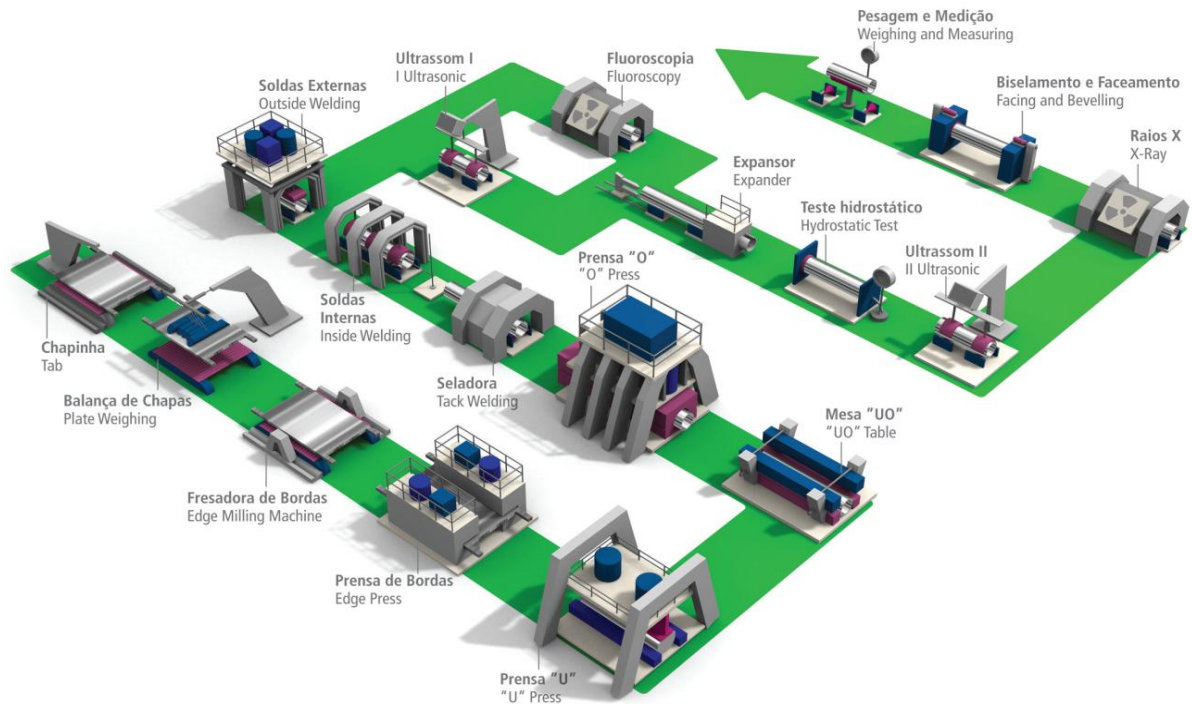
Fonte: Salani (2011).

Durante a etapa de fabricação dos tubos, são realizados testes hidrostáticos, ensaios dimensionais e não destrutivos como: inspeção visual, ensaios de fluoroscopia, ensaio por ultrassom automático e manual em toda a extensão da solda, ultrassom circunferencial nas extremidades do tubo, ensaio de raios-X nas extremidades da solda, teste hidrostático e ensaio de partículas magnéticas (quando especificado) na solda ou nas extremidades do tubo. Além disso, também são retiradas amostras dos tubos para realização de ensaios destrutivos de laboratório como: ensaios mecânicos (tração, impacto Charpy, dobramento guiado, *Drop Weight*, dureza, etc.), análise química, além de ensaios de corrosão como HIC e SSC (LEITE, 2010).

Outros ensaios podem ser realizados de acordo com a aplicação dos tubos ou da norma aplicada ao projeto. A frequência e critérios de aceitação das inspeções e ensaios realizados durante a fabricação são realizados conforme normas ou especificações do cliente.

Na Figura 27 é mostrada uma representação esquemática completa das etapas de formação “U-O-E” e soldagem SAW-L, desde a entrada da chapa plana até dimensionamento do tubo.

Figura 27 - Representação esquemática da fabricação de tubos de aço pelo processo de formação “U-O-E” e SAW-L



Fonte: Tenaris (2019).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades mecânicas e microestrutura do aço API 5L X70MS e aço API 5L X70MO (utilizado nesse trabalho como comparativo ao aço API 5L X70MS), bem como avaliar a susceptibilidade desses aços à fragilização por hidrogênio, quando expostos a diferentes ambientes contendo H₂S.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Estudar as propriedades mecânicas do material, por meio dos ensaios de tração, dureza e impacto Charpy;
- II. Realizar análise química e microestrutural dos aços estudados;
- III. Avaliar a susceptibilidade dos aços ao processo de fragilização por hidrogênio submetendo-os aos ensaios de HIC (trincamento induzido por hidrogênio) e SSC-FPBT (dobramento quatro pontos) em diferentes soluções;
- IV. Estudar o comportamento eletroquímico da corrosão do material com base nas análises de potencial em circuito aberto em função do tempo, curvas de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL UTILIZADO

Neste trabalho foram utilizados para os ensaios, dois tipos de aço para fabricação de tubos, um API 5L no grau X70MS (utilizado para aplicações em dutos que serão expostos a ambientes *sour service*) e outro comparativo API 5L no grau X70MO (utilizado para aplicações *off-shore*).

Os tubos foram fabricados pelo processo de formação “U-O-E” e soldagem SAW-L (conforme descrito no item 2.7) a partir de chapas grossas fabricadas pelo processo termomecânico de laminação. Na Tabela 6 é apresentado um resumo das características dimensionais dos tubos utilizados.

Tabela 6 - Características dos tubos utilizados para os ensaios

| Grau | Dimensões do tubo | |
|--------------|-------------------|--------------------|
| | Diâmetro | Espessura |
| X70MS | 22” (~558,8 mm) | 1,25” (~31,75 mm) |
| X70MO | 22” (~558,8 mm) | 1,125” (~28,57 mm) |

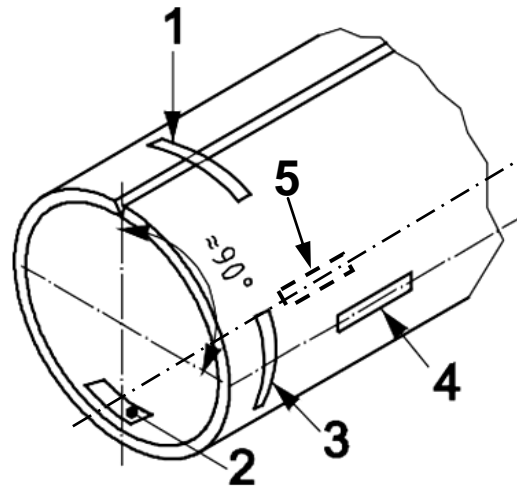
Fonte: O autor.

4.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As amostras utilizadas para preparação dos corpos de prova dos ensaios deste trabalho foram extraídas apenas de regiões do metal de base tubos SAW-L, por corte a plasma, conforme mostrado no croqui da Figura 28.

Na Tabela 7 é apresentado um plano resumido por tipo de ensaio, indicando as dimensões, sentido, posição de retirada e quantidade de corpos de prova por tubo. Os corpos de prova foram preparados por processos de usinagem, definidos conforme particularidades de cada ensaio.

Figura 28 - Posição de retirada de amostras em tubos SAW-L



Legenda: 1 - amostra de solda transversal ao sentido de laminação (não utilizada); 2 - amostra de metal base transversal a 180° da solda; 3 - amostra de metal base transversal a 90° da solda; 4 - amostra de metal base longitudinal a 90° da solda; 5 - amostra de metal base longitudinal a 180° da solda.

Fonte: Norma API 5L (2018) - Modificado

Tabela 7 - Plano de retirada de corpos de prova por tipo de ensaio

| Ensaio | Dimensão do corpo de prova (mm) | Sentido de retirada em relação à laminação | Posição de retirada em relação à solda | Quantidade de corpos de prova por tubo |
|---------------------------|---------------------------------|--|--|--|
| Tração | 400 x 50 | Longitudinal | 90° (4) 180° (5) | 6 |
| Dureza/ Metalográficos | 70 x 25 | Transversal | 90° (3) 180° (2) | 6 |
| Charpy | 55 x 10 x 10 | Transversal | 90° (3) 180° (2) | 6 |
| Análise Química | 50 x 50 | Transversal | 90° (3) | 1 |
| HIC | 100 x 20 | Longitudinal | 90° (4) 180° (5) | 18 |
| SSC - FPBT | 130 x 15 x 5 | Longitudinal | 90° (4) 180° (5) | 18 |
| Ensaio eletroquímicos | 20 x 20 x 5 | Longitudinal | 90° (4) | 16 ^a 6 ^b |

a OCP e polarização
b Permeação de hidrogênio

Fonte: O autor.

4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

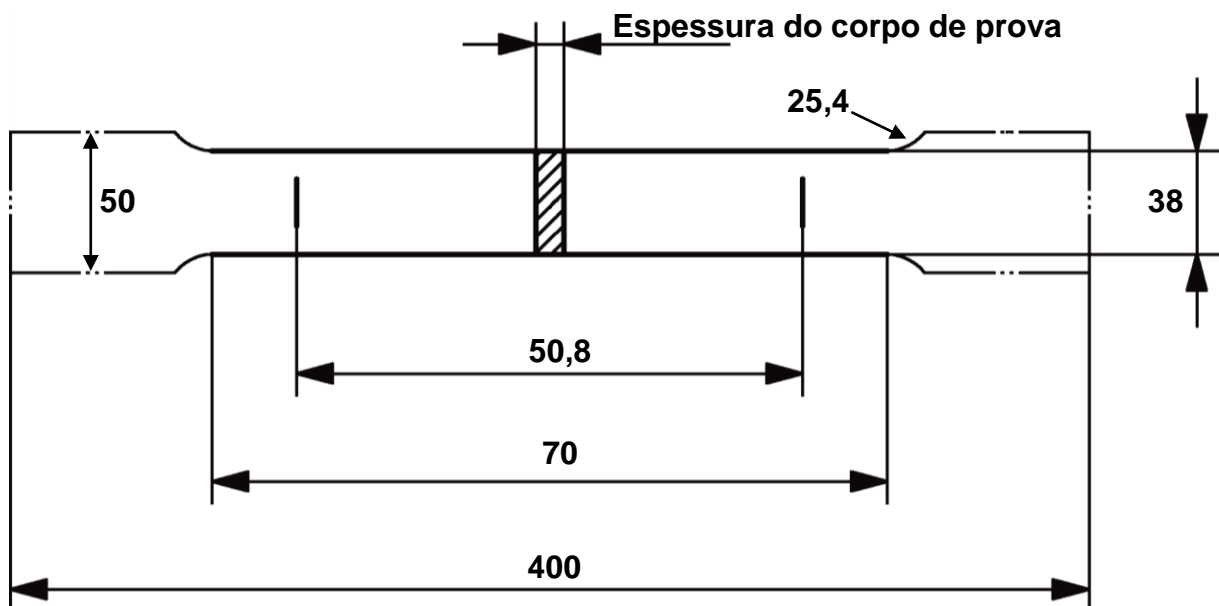
4.3.1 Ensaio de tração

O limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), alongamento (ϵ) e módulo de elasticidade (E) dos aços foram determinados por ensaio de tração uniaxial em corpo de prova prismático (retangular) longitudinal conforme norma ISO 6892-1 (2019).

Os corpos de prova de tração foram retirados nas posições 90° e 180° da solda no sentido longitudinal do tubo, sendo 3 em cada posição, perfazendo um total de 6 corpos de prova por tubo. Os valores do limite de escoamento real (A_{YS}) utilizados no ensaio de FPBT foram obtidos com base na média dos resultados de três corpos de prova da mesma posição.

As dimensões aproximadas (em mm) do corpo de prova prismático são apresentadas no desenho esquemático da Figura 29 e na Figura 30 são mostrados exemplos dos corpos de prova reais utilizados no ensaio.

Figura 29 - Dimensões (em mm) do corpo de prova prismático para ensaio de tração



Fonte: Adaptado das normas ISO 6892-1 (2019) e API 5L (2018).

Figura 30 - Corpos de prova prismáticos para ensaio de tração



Fonte: O autor.

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente em uma máquina hidráulica da marca Zwick-Roell com 1500 kN de força, equipada com *software* TestXpert II como mostrado na Figura 31.

Figura 31 - Máquina de tração Zwick-Roell



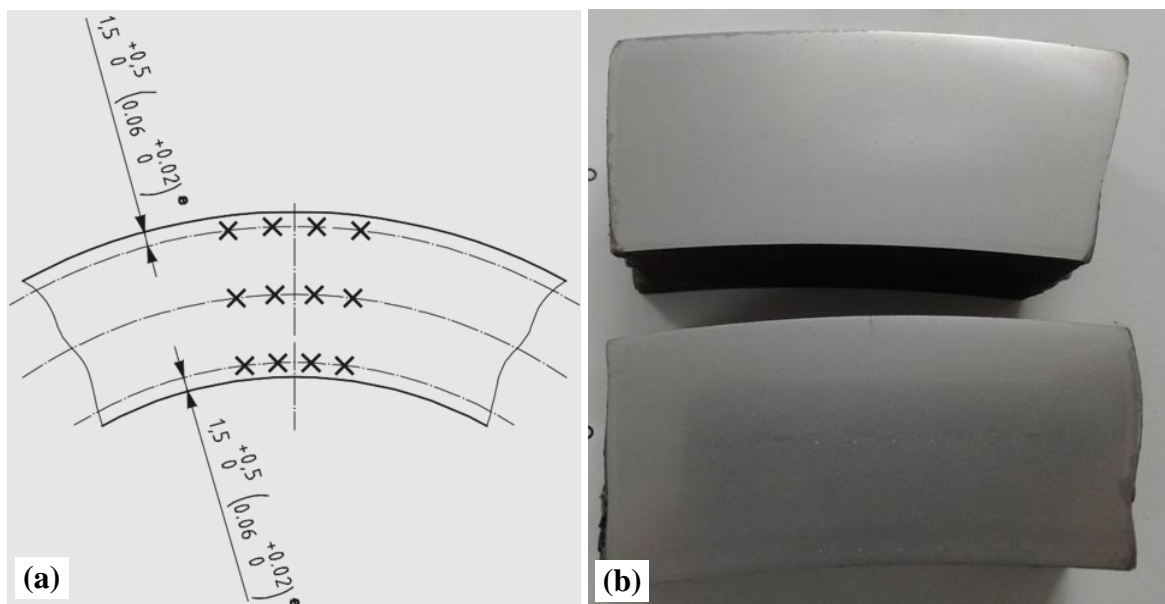
Fonte: O autor.

4.3.2 Ensaio de dureza

A dureza do metal de base dos tubos foi medida de acordo a norma ISO 6507-1 (2018), na escala Vickers HV10 (carga de 10 kgf). Os corpos de prova de dureza foram retirados nas posições 90° e 180° da solda no sentido transversal do tubo, sendo um em cada posição, perfazendo um total de 2 corpos de prova por tubo com dimensões aproximadas de 70 mm de comprimento por 25 mm de espessura. Para preparação após o corte com serra de fita, foi feita a fresagem, retífica e em seguida lixamento utilizando-se lixas d'água com granulometria de 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh e processo de polimento com pasta de diamante na sequência de 6, 3 e 1 μm , finalizando com ataque químico em solução de nital 3% (proporção de 30 mL de ácido nítrico para 970 mL de álcool etílico).

As endentações do metal de base do tubo foram realizadas seguindo o croqui da norma API 5L (2018) como mostrado na Figura 32-a e na Figura 32-b são mostradas imagens dos corpos de prova ensaiados.

Figura 32 - (a) Croqui e (b) corpos de prova de dureza Vickers do metal de base do tubo



Fonte: (a) norma API 5L (2018); (b) O autor.

O ensaio de dureza do tubo foi realizado à temperatura ambiente em um durômetro Vickers automático da marca EMCOTEST, equipado com *software* Ecos Workflow conforme mostrado na Figura 33.

Figura 33 - Máquina de dureza Vickers EMCOTEST



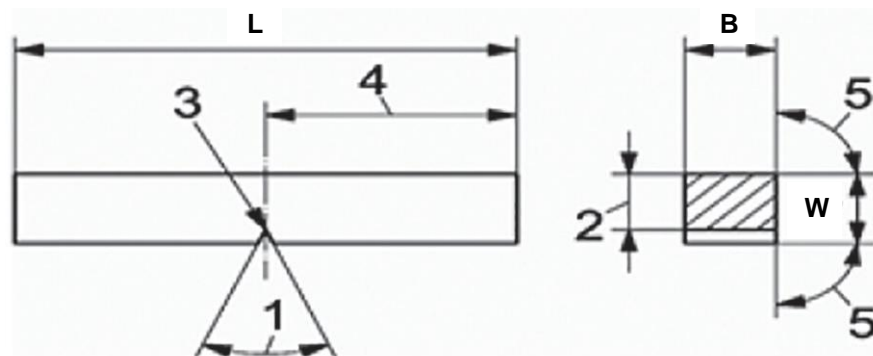
Fonte: O autor.

4.3.3 Ensaio de impacto Charpy

A energia absorvida pelo material foi determinada por ensaio de impacto tipo Charpy chanfro-V conforme requisitos da norma ISO 148-1 (2016). Os corpos de prova de Charpy foram retirados nas posições 90° e 180° da solda no sentido transversal do tubo conforme mostrado na Figura 28, sendo 3 em cada posição de onde foi retirada a média dos resultados, perfazendo um total de 6 corpos de prova por tubo.

Na Figura 34 é mostrado o desenho esquemático do corpo de prova *full-size* de Charpy e na Tabela 8 são mostradas as dimensões dos corpos de prova.

Figura 34 - Desenho esquemático do corpo de prova *full-size* de Charpy



Fonte: Norma ISO 148-1 (2016).

Tabela 8 - Dimensões do corpo de prova de Charpy chanfro-V

| Identificação | Propriedade | Dimensão nominal |
|---------------|---|------------------|
| 1 | Ângulo de entalhe | 45° |
| 2 | Ligamento | 8 mm |
| 3 | Raio do entalhe | 0,25 mm |
| 4 | Posição do entalhe | 27,5 mm |
| 5 | Ângulo entre faces adjacentes do corpo de prova | 90° |
| L | Comprimento do corpo de prova | 55 mm |
| B e W | Largura do corpo de prova | 10 mm |

Fonte: Adaptado da norma ISO 148-1 (2016).

O ensaio de impacto Charpy do tubo foi realizado à temperatura de 0 °C em uma máquina Zwick-Roell com capacidade de 750 J de energia potencial, equipada com *software* TestXpert II como mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Máquina de ensaio de Charpy Zwick-Roell



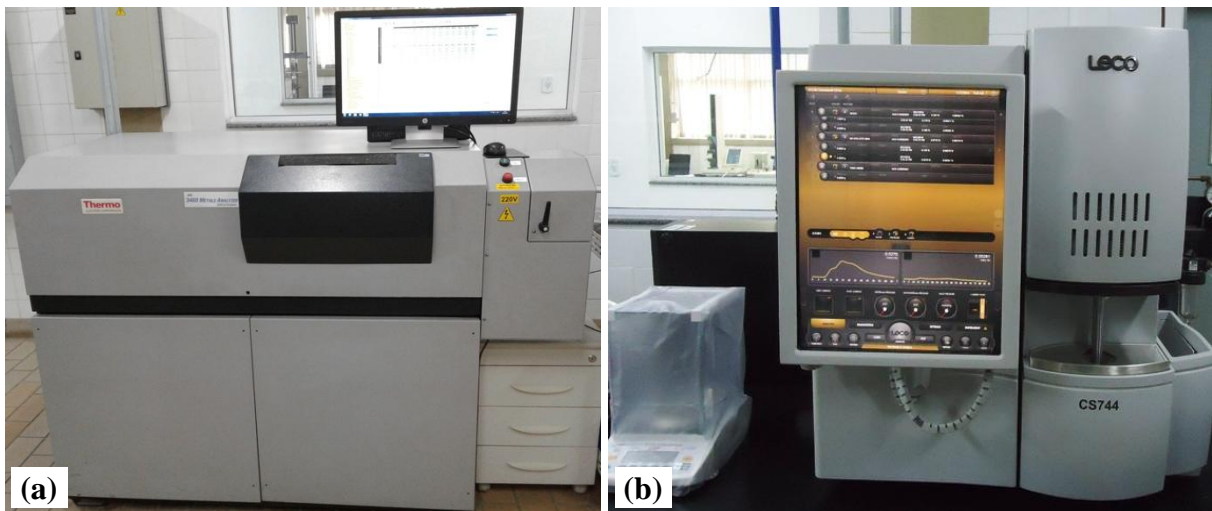
Fonte: O autor.

4.4 ANÁLISE QUÍMICA

A análise da composição química dos aços utilizados foi efetuada por meio de espectrometria de emissão atômica a vácuo, de acordo com a norma ASTM E415 (2017). O espectrômetro utilizado foi um Thermo ARL 3460 (Figura 36-a), equipado com *software* OXSAS e os principais elementos determinados por essa técnica foram: Mn, P, Cu, Ni, Cr, Si, Mo, Nb, V, B e Ca.

Para completar a análise, o teor de carbono (C) e enxofre (S) foi obtido por análise gasométrica utilizando-se a técnica de combustão conforme norma ASTM E1019 (2018) num determinador LECO CS744 equipado com *software* Cornerstone, conforme mostrado na Figura 36-b. Para análise da composição química utilizou-se 3 amostras de metal de base de corridas diferentes de cada aço, retiradas no sentido transversal do tubo. Como os resultados das três corridas ensaiadas não apresentaram diferenças significativas, utilizou-se a média dos resultados obtidos para cada aço.

Figura 36 - (a) Espectrômetro de emissão atômica Thermo ARL 3460; (b) Determinador de carbono e enxofre - LECO CS 744



Fonte: O autor.

4.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA

4.5.1 Micrografia

Na preparação dos corpos de prova para micrografia e análise de trincas de HIC, após o corte com serra de fita refrigerada, os corpos de prova foram fresados e seguiram para lixamento utilizando-se lixas d'água de carbetto de silício com granulometria de 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, seguido de polimento com pasta de diamante na sequência de 6 µm, 3 µm e 1 µm, finalizando com ataque químico em solução de nital 3%, para evidenciar a microestrutura dos aços utilizados.

4.5.2 Microscopia

A análise da microestrutura, medição de trincas de HIC dos aços estudados foi realizada utilizando-se um microscópio óptico invertido com sistema de aquisição de imagens automático (movimentação nos eixos X e Y para obtenção de mosaicos) Zeiss Observer Z1M com ampliação para até 1000X equipado com *software* de análise de imagens AxioVision.

A análise das inclusões do material foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol 6350 e sua composição determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com uso de uma sonda Thermo C10015 (acoplada ao MEV) e *software* Noran System Six.

4.6 ENSAIOS DE CORROSÃO POR H₂S

4.6.1 Ensaio de HIC

Para se determinar a susceptibilidade do aço API 5L X70 aos danos causados por hidrogênio, um dos principais ensaios realizados foi o de HIC, que consiste em avaliar a presença de trincas induzidas por hidrogênio no aço após imersão em meio sulfídrico.

Os corpos de prova para ensaio de HIC foram preparados conforme norma ANSI/NACE TM0284 (2016), que especifica a retirada de um corpo de prova em cada posição (a 90°, 180° da solda, além da região soldada). No caso deste trabalho não se utilizou a região soldada, portanto foram utilizadas 3 amostras de metal de base para cada posição (90° e 180° da solda) perfazendo um total de 18 amostras (6 amostras para cada solução de ensaio

utilizada: A e B da norma ANSI/NACE TM0177 e B da ANSI/NACE TM0284, retiradas na posição longitudinal do tubo conforme mostrado na Figura 28.

4.6.1.1 Preparação dos corpos de prova de HIC

Os corpos de prova de HIC tiveram as quatro faces preparadas por usinagem (fresamento seguido de retífica). Em seguida foram finalizados com lixa de cinta de carbeto de silício de 320 mesh conforme recomenda a norma ANSI/NACE TM0284 (2016). A rugosidade média dos corpos de prova apresentou valores de $Ra \leq 0,80 \mu\text{m}$.

As dimensões finais dos corpos de prova segundo a norma devem ser de $100 \pm 1 \text{ mm}$ de comprimento por $20 \pm 1 \text{ mm}$ de largura pela espessura do tubo. Na Figura 37 são mostrados os corpos de prova de HIC após lixamento com lixa 320, aptos para ensaio de corrosão.

Figura 37 - Corpos de prova para ensaio de HIC após lixamento

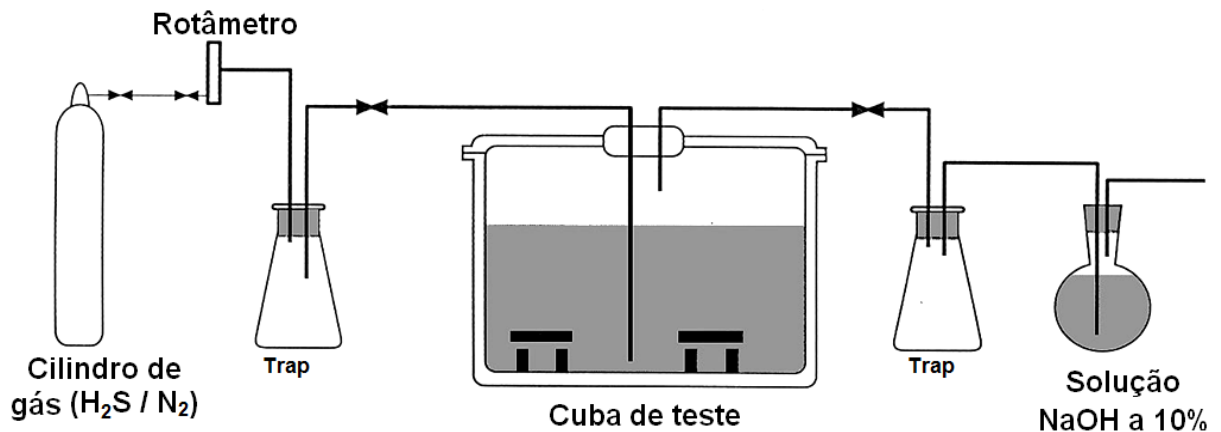


Fonte: O autor.

4.6.1.2 Sequência do ensaio de HIC

Para realização dos ensaios de HIC, utilizou-se a metodologia indicada pela norma ANSI/NACE TM0284 (2016). Na Figura 38 é mostrada uma representação esquemática simplificada de como deve ser o aparato para realização ensaio de HIC no laboratório.

Figura 38 - Representação esquemática do aparato para realização do ensaio de HIC



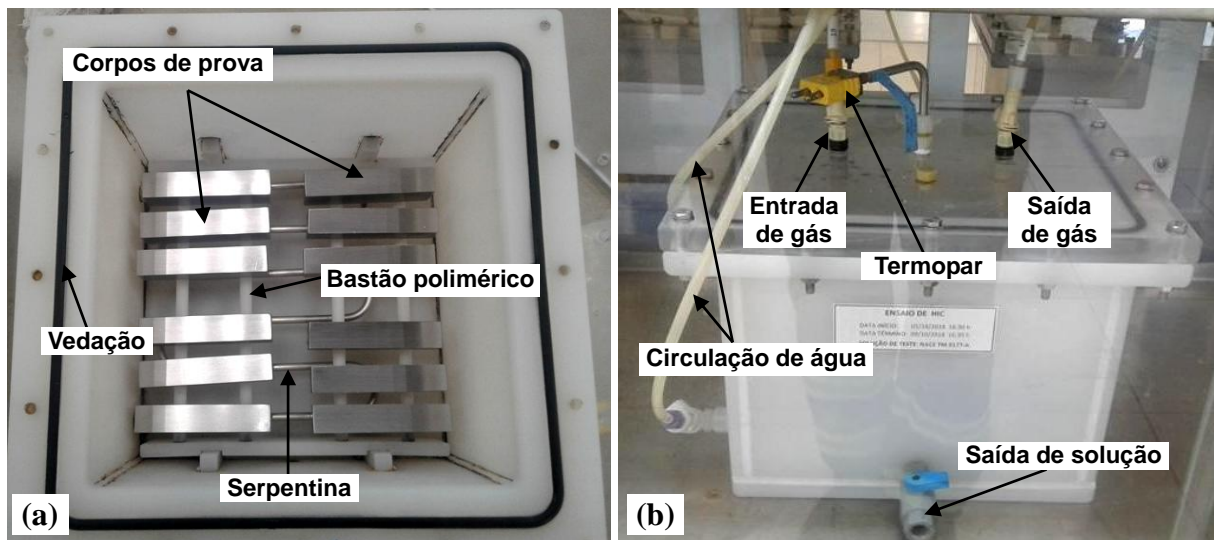
Fonte: Adaptado da norma ANSI/NACE TM0284 (2016).

Os corpos de prova foram desengraxados com detergente, lavados com água deionizada em abundância, seguido de enxágue com acetona. A eficiência do processo de limpeza foi verificada pelo método do atomizador de água, conforme recomendações da norma ASTM F21 (2014) e não foram identificados filmes hidrofóbicos na superfície dos corpos de prova, o que comprovou um bom processo de limpeza. A partir desse processo os corpos de prova foram manuseados apenas com pinças e luvas apropriadas, para evitar contaminações da superfície e consequentemente possíveis alterações no ensaio.

Após o processo de limpeza os corpos de prova foram colocados numa cuba de ensaio com capacidade de 12 L e separados entre si e do fundo da cuba por bastões poliméricos de 6 mm de diâmetro conforme mostrado na Figura 39-a.

Em seguida, a cuba de ensaio foi hermeticamente fechada com tampa de acrílico, apertada em toda sua extensão por parafusos e as mangueiras de entrada, saída de gás e circulação de água (serpentina) foram conectadas por engates rápidos conforme mostrado na Figura 39-b.

Figura 39 - (a) Corpos de prova de HIC dentro da cuba de ensaio; (b) Cuba fechada hermeticamente com mangueiras conectadas.



Fonte: O autor.

Após o fechamento, as cubas foram purgadas a seco (sem a solução) com gás inerte ($N_{2(g)}$ com pureza de 99,999%) por 1 h. As soluções de ensaio, que serão descritas no item 4.8, devem ser preparadas e mantidas separadas num recipiente selado que é desaerado, para remoção do oxigênio dissolvido, com $N_{2(g)}$ 99,999%, por pelo menos 1 h, a uma taxa de 100 mL/min/L de solução de ensaio antes da transferência, que é feita por pressão, para a cuba de ensaio.

O volume de solução utilizado nos ensaios de HIC foi em média 5 L, calculado com base no somatório das áreas de superfície dos corpos de prova (mínimo de 3 mL/cm²) que devem ficar totalmente submersos.

Após a transferência da solução de ensaio para a cuba, foi realizada a purga com $N_{2(g)}$ por cerca de 1 h a uma taxa de 100 mL/min/L de solução. Em seguida, iniciou-se a saturação da solução com $H_{2S(g)}$ (pureza de 99,9%) a uma taxa de borbulhamento de 200 mL/min/L de solução durante pelo menos 1 h.

Após a saturação, foi efetuada a medição do pH e concentração de H_{2S} (mg/L) na solução e a partir desse momento o ensaio foi considerado iniciado. O fluxo de $H_{2S(g)}$ foi mantido constante em algumas bolhas por minuto ao longo do ensaio. Este fluxo é utilizado para manter a solução saturada e com uma leve pressão positiva, visando evitar a entrada de ar atmosférico na cuba através de pequenos vazamentos.

Os ensaios de HIC tiveram duração de 96 h e foram conduzidos à temperatura controlada de 25 ± 3 °C, sendo esta verificada por meio de um termopar acoplado na tampa da

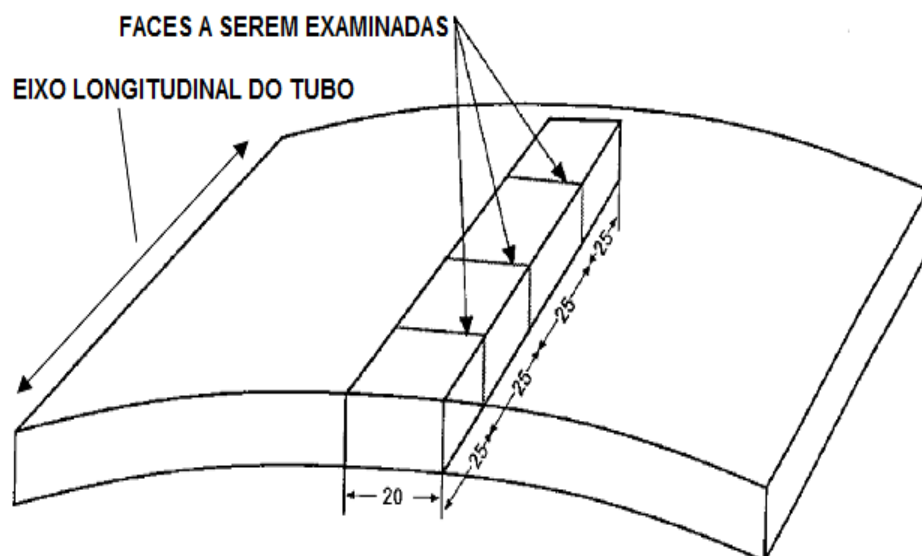
cuba (Figura 39-b) e imerso na solução de ensaio. Após o término do ensaio, foi medido o pH e concentração final das soluções de teste. Os corpos de prova foram limpos com uma escova para retirada do excesso dos produtos de corrosão, enxaguados com água e acetona, foram secos e seguiram para análise metalográfica.

4.6.1.3 Avaliação dos corpos de prova de HIC

A norma ANSI/NACE TM0284 (2016) prevê que os corpos de prova testados após as 96 horas de imersão em meio sulfídrico sejam avaliados utilizando-se ensaio não-destrutivo de ultrassom por imersão automatizado (não mandatório) ou técnicas metalográficas, que foram utilizadas no caso deste trabalho.

Para essa operação, cada corpo de prova de HIC foi seccionado e cortado em três partes equidistantes utilizando-se serra de fita. Após seccionamento foram geradas quatro seções sendo uma descartada, restando 3 seções com comprimento de 25 mm e largura de 20 mm cada, conforme pode ser visto na Figura 40, que também mostra a orientação das faces a serem examinadas nos corpos de prova seccionados.

Figura 40 - Dimensão das seções dos corpos de prova de HIC e orientação das faces a serem examinadas



Fonte: Adaptado da norma ANSI/NACE TM0284 (2016).

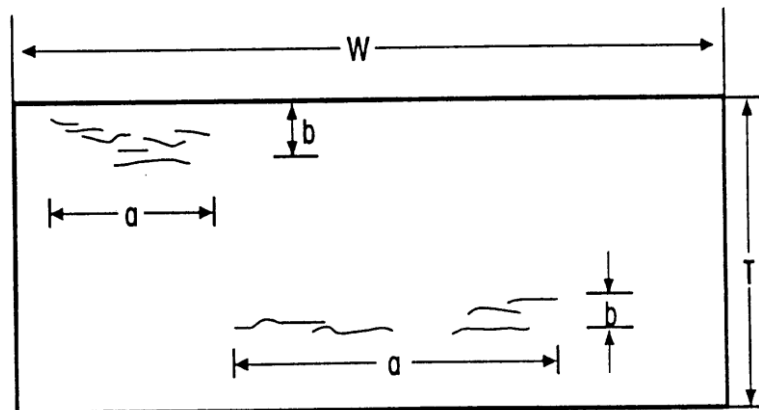
Posteriormente ao seccionamento, os corpos de prova tiveram suas faces retificadas e lixadas utilizando-se uma sequência de lixas d'água com granulometria de 180, 220, 320, 400,

600 e 1200 mesh, seguido de processo de polimento metalográfico com pasta de diamante na sequência de 6 μm , 3 μm e 1 μm .

Para detecção da ocorrência ou não de trincas, os corpos de prova foram observados no microscópio óptico, utilizando-se uma ampliação de 100X conforme especificado pela norma ANSI/NACE TM0284 (2016). Nos casos, onde houve dificuldade de detecção ou medição das trincas no aço, foi utilizado um leve ataque químico com solução de Nital 3%.

Nas seções onde se evidenciou a presença de trincas, foi realizada a medição do comprimento e espessura das mesmas com o auxílio das ferramentas do *software* AxioVision do microscópio. O esquema de medição e dimensionamento das trincas provenientes do ensaio de HIC é apresentado na Figura 41.

Figura 41 - Esquema de dimensionamento de HIC



Fonte: Norma ANSI/NACE TM0284 (2016).

Os valores medidos encontrados foram substituídos nas equações da norma ANSI/NACE TM0284 (2016) para executar o cálculo percentual das taxas de trincas: CLR taxas de comprimento da trinca (Equação (12)); CTR ou taxa de espessura da trinca (Equação (13)) e CSR que são as taxas de sensibilidade à trinca (Equação (14)).

$$\text{CLR} = \frac{\sum a}{W} \cdot 100\% \quad (12)$$

$$\text{CTR} = \frac{\sum b}{T} \cdot 100\% \quad (13)$$

$$\text{CSR} = \frac{\sum (a \cdot b)}{(W \cdot T)} \cdot 100\% \quad (14)$$

Onde:

a = Comprimento da trinca (mm);

b = Espessura da trinca (mm);

W = Largura da seção do corpo de prova (mm);

T = Espessura da seção do corpo de prova (mm).

Seguindo as recomendações da ANSI/NACE TM0284 (2016), todas as trincas possíveis de serem observadas com ampliação de 100X foram medidas e incluídas nos cálculos, exceto aquelas que estavam totalmente dentro de 1,0 mm da superfície interna ou externa do corpo de prova. Trincas separadas por menos que 0,5 mm no comprimento (a) e espessura (b) são consideradas como uma única trinca. No cálculo final de CLR, CTR e CSR (em %), utilizou-se a média das medidas de trincas das 3 seções dos 3 corpos de prova utilizados (90° e 180° da solda).

4.6.1.4 Critério de aceitação para ensaio de HIC

A norma ANSI/NACE TM0284 (2016) cita a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015) que define critérios de aceitação para as taxas de trincas do aço. Para ensaios utilizando a solução A da norma ANSI/NACE TM0177 os critérios são: $CLR \leq 15\%$; $CTR \leq 5\%$ e $CSR \leq 2\%$. Já para a solução B da mesma norma, a menos que acordado, não pode haver a ocorrência de trincas e esse mesmo critério foi utilizado para a solução B da norma ANSI/NACE TM0284 (2016).

4.6.2 Ensaio de SSC

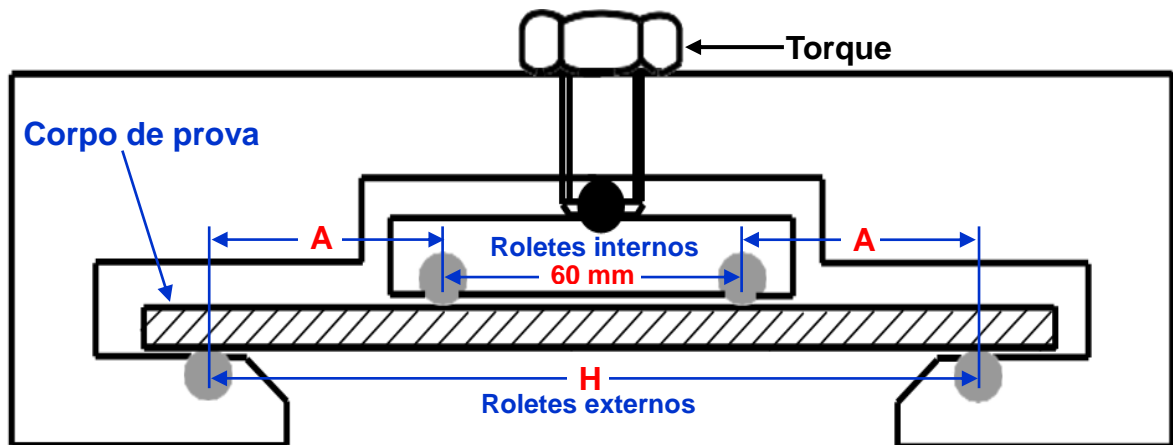
Neste trabalho além do ensaio de HIC e ensaios eletroquímicos, utilizou também o ensaio de trincamento sob tensão por sulfeto (SSC) para se determinar a susceptibilidade dos aços API 5L X70 utilizados ao hidrogênio. Para simular o fenômeno de SSC que, conforme visto na seção 2.4.4, é uma ação conjunta de tensões trativas e processo corrosivo em meio sulfídrico, foi utilizado o método FPBT (*Four Point Bend Test*) ou dobramento quatro pontos, tomando-se como referência a norma NACE TM0316 (2016).

O ensaio de FPBT é frequentemente utilizado na indústria de petrolífera para avaliar a resistência dos metais ao SSC. Trata-se de um ensaio de deslocamento constante, onde se apoia uma amostra plana em dois roletes e é aplicada uma carga por meio de outros dois

roletes de modo que uma face da amostra esteja em tensão (e uniformemente tensionada entre os roletes externos) e a outra face esteja em compressão (NACE TM0316, 2016).

A superfície da amostra a ser exposta ao ambiente em serviço, ou seja, que ficará em contato com o fluido contendo H_2S é flexionada em tensão e a outra comprimida. Na Figura 42 é mostrado o desenho esquemático do dispositivo de FPBT, onde o espaçamento (centro a centro) entre roletes internos deve ser de 40 a 60 mm e externos de 90 a 130 mm. Os roletes devem ser fabricados preferencialmente em cerâmica, vidro ou polímero de alta resistência como o Peek (polieteretercetona) e seu diâmetro deve estar entre 5 a 10 mm.

Figura 42 - Desenho esquemático do dispositivo de FPBT



Fonte: O autor - Adaptado da norma NACE TM0316 (2016).

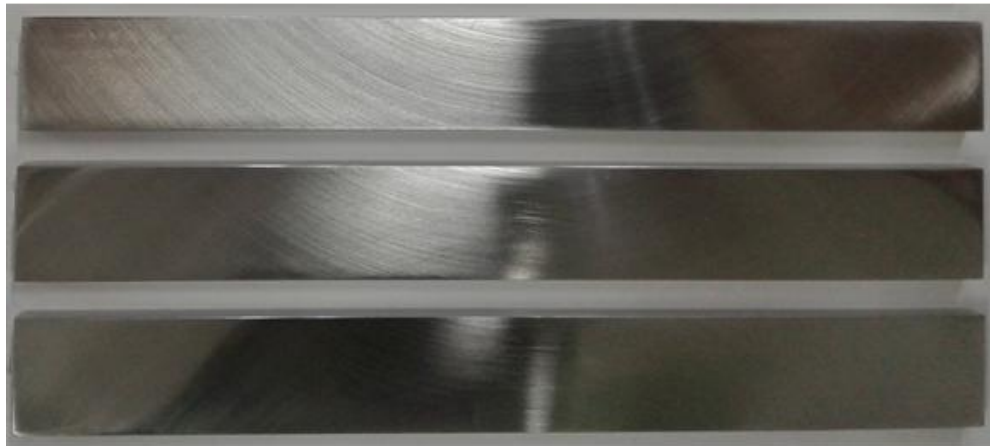
4.6.2.1 Preparação dos corpos de prova de FPBT

Os corpos de prova para ensaio de FPBT de metal de base devem ser planos, de seção transversal retangular e espessura uniforme ao longo de todo o comprimento. As quatro faces foram do corpo de prova preparadas por usinagem (fresamento seguido de retífica), em seguida foram finalizados com lixa d'água de 400 mesh. A rugosidade média dos corpos de prova ficou com valor de $Ra \leq 0,10 \mu m$, ou seja, inferior (melhor) que os $0,25 \mu m$ que especifica a norma NACE TM0316 (2016) para metal de base.

Os corpos de prova de FPBT utilizados neste trabalho foram retirados no sentido longitudinal do tubo a 90° e 180° da solda, conforme mostrado na Figura 28. Assim como no HIC, foram extraídas 3 amostras de metal de base para cada posição (90° e 180° da solda) perfazendo um total de 18 amostras (6 para cada solução de teste utilizada, A e B da norma ANSI/NACE TM0177 e B da ANSI/NACE TM0284).

As dimensões dos corpos de prova de FPBT utilizados foram: 130 mm de comprimento por 20 ± 1 mm de largura por $5 \pm 0,05$ mm de espessura. Na Figura 43 são mostrados exemplos dos corpos de prova de FPBT após acabamento com lixa d'água 400 mesh, aptos para sequência do ensaio.

Figura 43 - Corpos de prova de SSC-FPBT após lixamento



Fonte: O autor.

4.6.2.2 Sequência do ensaio de FPBT

Após o a etapa de lixamento, os corpos de prova foram desengraxados com detergente, lavados com água deionizada em abundância, seguido de enxágue com acetona. A eficiência do processo de limpeza foi verificada pelo método do atomizador de água, conforme norma ASTM F21 (2014) e não foram identificados filmes hidrofóbicos na superfície dos corpos de prova, o que comprovou um bom processo de limpeza. A partir desse processo os corpos de prova só foram manuseados com pinças e luvas apropriadas, para evitar contaminações da superfície e possíveis alterações no ensaio.

Na sequência foi calculada a taxa de deformação (deflexão), onde o objetivo é atingir um valor específico de deflexão no centro da face em tensão dos corpos de prova. Para cálculo da deflexão utilizou-se a Equação (15) fornecida pela norma NACE TM0316 (2016).

$$y = \frac{\sigma(3H^2 - 4A^2)}{12Et} \quad (15)$$

Onde:

y = deflexão aplicada (mm);

σ = tensão aplicada (MPa);

A = distância entre os suportes internos (mm);

H = distância entre os suportes externos (mm);

E = módulo de elasticidade (GPa);

t = espessura do corpo de prova (mm).

A tensão (σ) utilizada para cálculo da deflexão (y) dos corpos de prova de FPBT foi obtida por meio do *AYS* que é determinado no ensaio de tração dos aços estudados, assim como o módulo de elasticidade (E) real. Os valores de *AYS* utilizados foram obtidos com base na média dos resultados de três corpos de prova da mesma posição (90° e 180° da solda).

De acordo com a NACE TM0316 (2016), a Equação (15) pode ser usada para tensões abaixo do limite elástico do aço, portanto utilizou-se o valor de 90% do *AYS* para cálculo da deflexão. Na Tabela 9 são apresentados os dados reais utilizados para cálculo da deflexão dos corpos de prova de FPBT.

Tabela 9 - Dados utilizados para cálculo da deflexão do FPBT

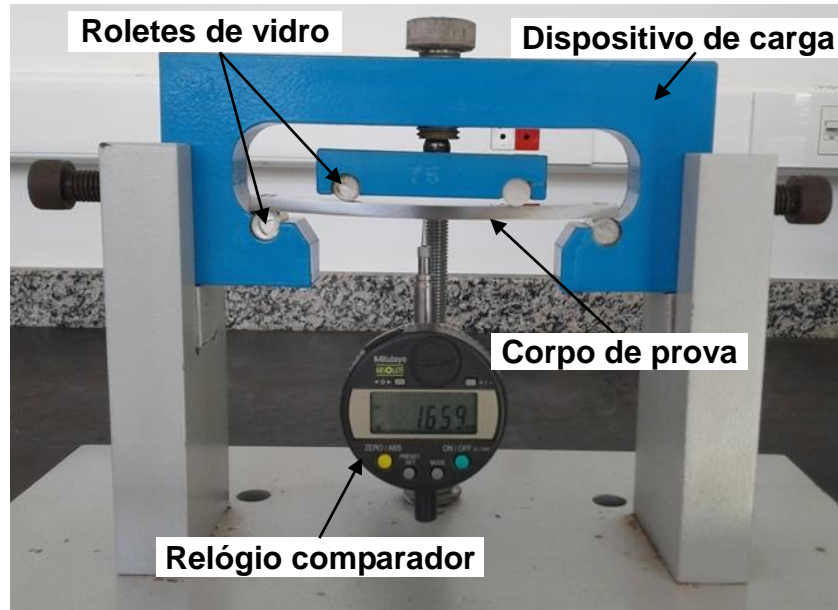
| Aço | Posição | y (mm) | <i>AYS</i> (MPa) | σ (MPa) | E (GPa) | H^a (mm) | A^a (mm) | t (mm) |
|-------|---------|-------------|---------------------|-------------------|--------------|---------------|---------------|-------------|
| X70MS | 90° | 1,61 | 525 | 473 | 194 | 120 | 30 | 5,0 |
| | 180° | 1,66 | 542 | 488 | 190 | 120 | 30 | 5,0 |
| X70MO | 90° | 1,45 | 499 | 449 | 205 | 120 | 30 | 5,0 |
| | 180° | 1,49 | 504 | 454 | 201 | 120 | 30 | 5,0 |

a - Detalhe da posição na Figura 42

Fonte: O autor.

A deflexão dos corpos de provas de FPBT foi aplicada com torque manual e medida utilizando-se um relógio comparador digital com precisão milesimal fixado ao conjunto de carga e com a ponteira sob o corpo de prova. Na Figura 44 é mostrado o aparato completo montado para aplicação de carga de corpos de prova de FPBT, com o dispositivo (*jig*) de carga (fabricado em aço inoxidável e pintado com tinta epóxi em pó, com parafuso de torque e esfera em aço inoxidável e roletes de apoio feitos de vidro), corpo de prova flexionado e o relógio comparador indicando a deflexão aplicada em mm.

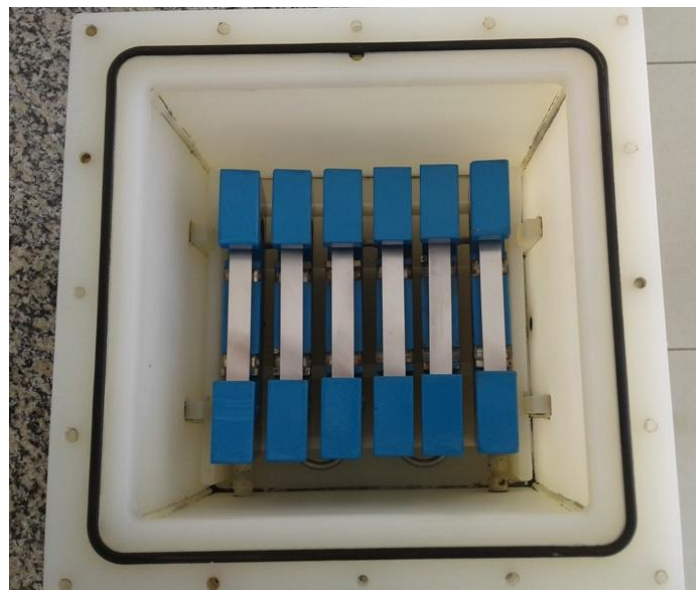
Figura 44 - Aparato para aplicação de carga em corpos de prova de FPBT



Fonte: O autor.

Após a aplicação de carga os dispositivos com corpos de prova flexionados foram colocados na cuba de ensaio (mesma utilizada para o ensaio de HIC) conforme mostrado na Figura 45. Em seguida a cuba de teste foi hermeticamente fechada com tampa de acrílico, apertada em toda sua extensão por parafusos e as mangueiras de entrada, saída de gás e circulação de água (serpentina) foram conectadas assim como mostrado anteriormente na Figura 39-b.

Figura 45 - Dispositivos com os corpos de prova de FPBT dentro da cuba de ensaio



Fonte: O autor.

Após o fechamento, as cubas foram purgadas a seco (sem a solução) com $N_{2(g)}$ 99,999% por 1 h. As soluções de ensaio, que serão descritas no item 4.8, devem ser preparadas e mantidas separadas num recipiente selado que é desaerado para remoção do oxigênio dissolvido, com $N_{2(g)}$ por pelo menos 1 h a uma taxa de 100 mL/min/L de solução antes da transferência, que é feita por pressão positiva, para a cuba de ensaio. O volume de solução utilizado nos ensaios foi em média 8 L, calculado com base no somatório das áreas de superfície dos corpos de prova ($30 \pm 10 \text{ mL/cm}^2$, conforme ANSI/NACE TM0177 (2016)) que devem ficar totalmente submersos.

Após a transferência da solução de ensaio para a cuba, foi realizada a purga com $N_{2(g)}$ por cerca de 1 h a uma taxa de 100 mL/min/L de solução. Em seguida iniciou a saturação da solução com $H_2S_{(g)}$ com pureza de 99,9% a uma taxa de borbulhamento de 200 mL/min/L de solução durante pelo menos 1 h.

Após a saturação, foi efetuada a medição do pH e concentração de H_2S e a partir desse momento o ensaio é considerado iniciado. O fluxo de H_2S é mantido constante em algumas bolhas por minuto ao longo do ensaio.

Os ensaios de SSC tiveram duração de 720 h (30 dias) e foram conduzidos à temperatura controlada de $24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo esta verificada por um termopar acoplado na tampa da cuba (ver exemplo na Figura 39-b) e imerso na solução de teste. Após o término do ensaio, foi medido o pH e concentração final das soluções de teste. A medição da concentração de oxigênio dissolvido na solução também foi feita através de um processo de validação no início do ensaio e ficou abaixo de 50 ppb (partes por bilhão), que é o recomendado pela norma NACE TM0316 (2016) para aços ARBL com resistência abaixo de 80 ksi (552 MPa).

Após a abertura da cuba, o conjunto (dispositivo + corpo de prova) foi desmontado e os corpos de prova de FPBT foram limpos com uma escova para retirada do excesso dos produtos de corrosão, enxaguados com água e acetona e seguiram para análise.

4.6.2.3 Avaliação dos corpos de prova de FPBT

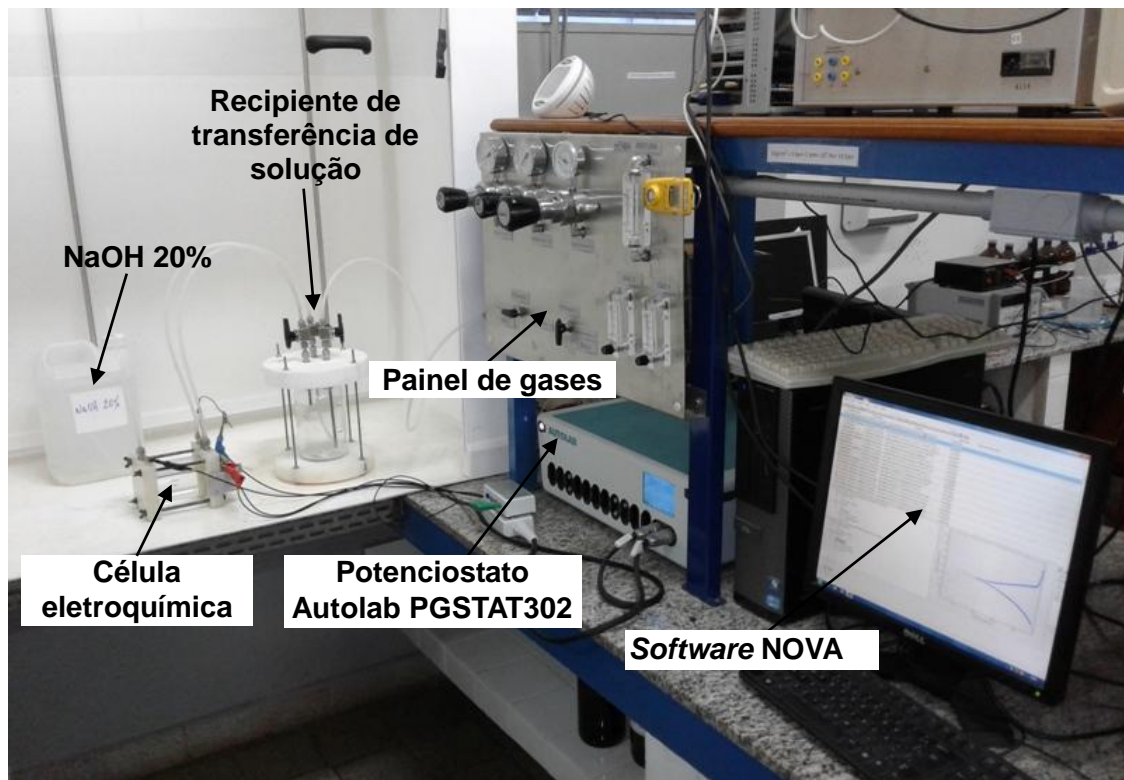
Logo após o término das 720 h do ensaio de FPBT no laboratório de corrosão, os corpos de prova já limpos e sem produtos de corrosão, foram avaliados visualmente. A norma NACE TM0316 (2016) prevê que se não é possível evidenciar com clareza a presença de trincas na superfície, uma avaliação mais detalhada poderá ser utilizada como: avaliação da superfície com ampliação de 10X ou uso de técnicas metalográficas com corte e avaliação em

100X. No caso dos aços estudados neste trabalho, os corpos de prova foram avaliados visualmente e com ampliação 10X em um estereomicroscópio Olympus SZ 61.

4.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os estudos eletroquímicos de corrosão foram realizados a partir da análise das medidas de potencial em circuito aberto em função do tempo (OCP), curvas de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio. Os ensaios eletroquímicos foram realizados no laboratório de Eletroquímica e Corrosão da FEG-UNESP e uma perspectiva parcial da seção do laboratório destinada à corrosão sulfídrica é mostrada na Figura 46.

Figura 46 - Perspectiva parcial do laboratório de corrosão da FEG-UNESP



Fonte: O autor.

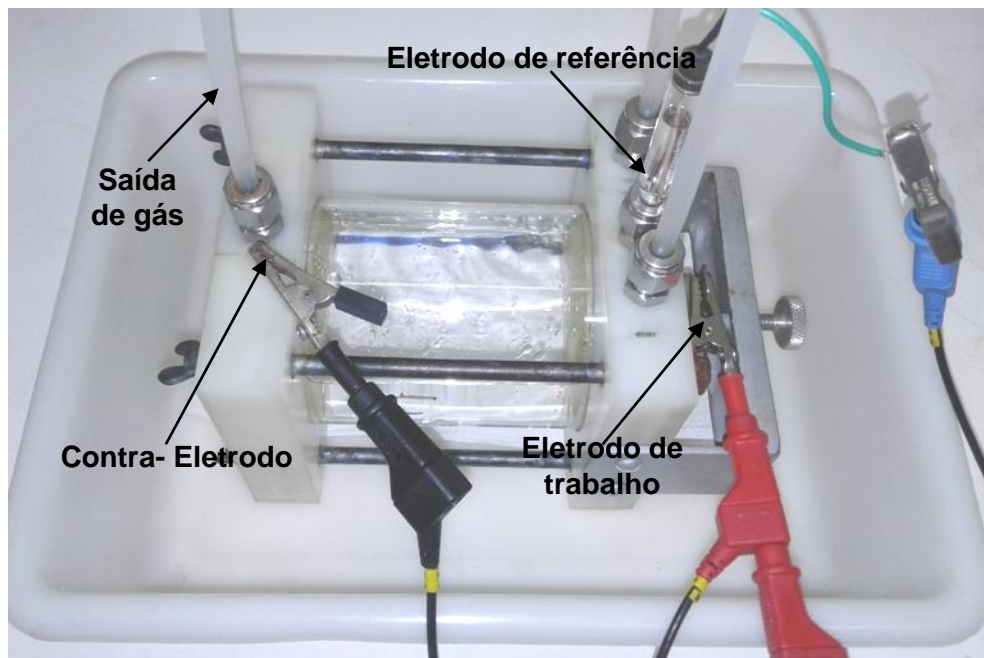
4.7.1 OCP e curvas de polarização

As medidas de OCP e curvas de polarização foram realizadas nos dois aços sob estudo (API 5L X70MS e MO) utilizando-se como eletrólito as soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016). Os ensaios foram conduzidos para os aços em duas condições:

- I. Na primeira condição de ensaio, utilizou-se apenas $N_{2(g)}$ com pureza de 99,999%, onde 400 mL da solução utilizada foram desaerados por cerca de 1 h num recipiente de vidro hermético e em seguida transferidos por pressão positiva de N_2 para uma célula eletroquímica tipo *flat*, com capacidade para 400 mL úteis, como mostrada em detalhe na Figura 47;
- II. Na segunda condição de ensaio, o mesmo volume de solução foi desaerado com $N_{2(g)}$ por 1 h e posteriormente saturado com $H_{2S(g)}$ 99,5% de pureza por cerca de 40 min e transferido para a célula de corrosão.

A célula eletroquímica tipo *flat* é composta basicamente de um compartimento de vidro borossilicato, fechado nas extremidades por placas de poliacetal (Delrin[®]), nos quais foram adaptados o eletrodo de trabalho (amostra de aço) centralizado em um orifício de $1,0\text{ cm}^2$ de área e conectado pelo terminal vermelho do potenciostato; eletrodo de referência Ag|AgCl (KCl saturado) conectado ao terminal azul do potenciostato e eletrodo auxiliar de platina (contra-eletrodo) em forma de espiral e conectado ao terminal preto do potenciostato. A Figura 47 mostra a célula eletroquímica e seus componentes.

Figura 47 - Célula eletroquímica tipo *flat* montada



Fonte: O autor.

As medidas eletroquímicas de OCP e curvas de polarização foram realizadas conforme norma ASTM G5 (2014) em um potenciostato/galvanostato da marca Metrohm Autolab modelo PGSTAT302 (Figura 48), equipado com *software* Autolab NOVA 1.10.

Figura 48 - Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302



Fonte: O autor.

Primeiramente foi verificado o comportamento do material em circuito aberto por um período de 3 h, a fim de monitorar as oscilações do potencial dos aços estudados nas soluções de ensaio, sendo o valor obtido ao final deste período tomado como referência para as medidas de polarização potenciodinâmica. Na sequência foi realizada varredura das curvas de polarização, por cerca de 1 h, visando determinar o comportamento anódico/catódico dos aços utilizados a uma velocidade de varredura de $0,16 \text{ mVs}^{-1}$, iniciando-se a -300 mV do OCP e seguindo de forma contínua até finalizar com $+400 \text{ mV}$ do OCP. Os gráficos dos ensaios eletroquímicos foram construídos utilizando-se o *software* Origin 6.0 Professional.

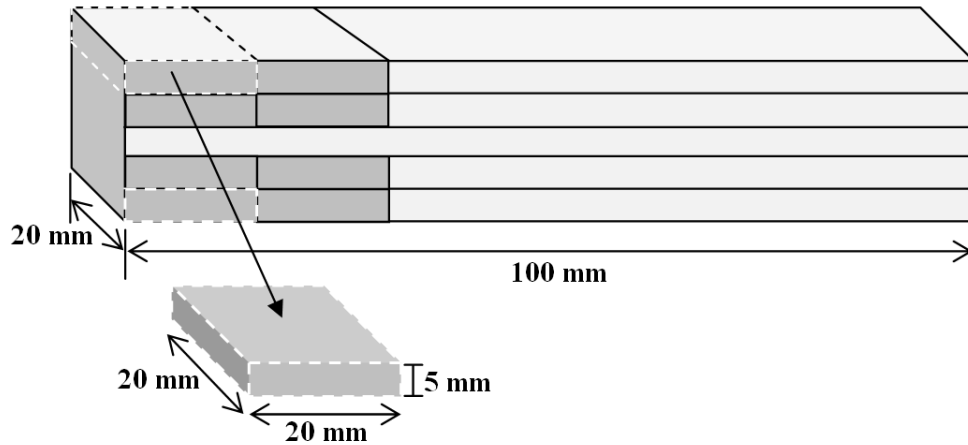
4.7.2 Preparação dos eletrodos de trabalho para OCP e curvas de polarização

Os eletrodos de trabalho (corpos de prova) para os ensaios de OCP e curvas de polarização do metal de base foram cortados e usinados com dimensão de $20 \times 20 \text{ mm}$ e espessura de 5 mm , posteriormente lixados utilizando-se uma sequência de lixas d'água com granulometria de 220, 320, 400 e 600 mesh, lavados com água destilada, enxaguados com álcool isopropílico e secos com jato de ar quente.

No total utilizou-se 2 corpos de prova para cada aço (duplicata) para cada solução de ensaio, ensaiados nas seguintes condições: apenas desaerada com N_2 por 60 min e desaerada com N_2 por 60 min e saturada com H_2S por 40 min, perfazendo um total de 16 corpos de prova (8 para cada aço estudado). Os corpos de prova foram retirados no sentido longitudinal do tubo na posição 90° da solda (ver Figura 28), a partir de um corpo de prova nas dimensões

do HIC, conforme mostrado na Figura 49.

Figura 49 - Dimensões do eletrodo de trabalho para OCP e curvas de polarização



Fonte: O autor.

4.7.3 Permeação de hidrogênio

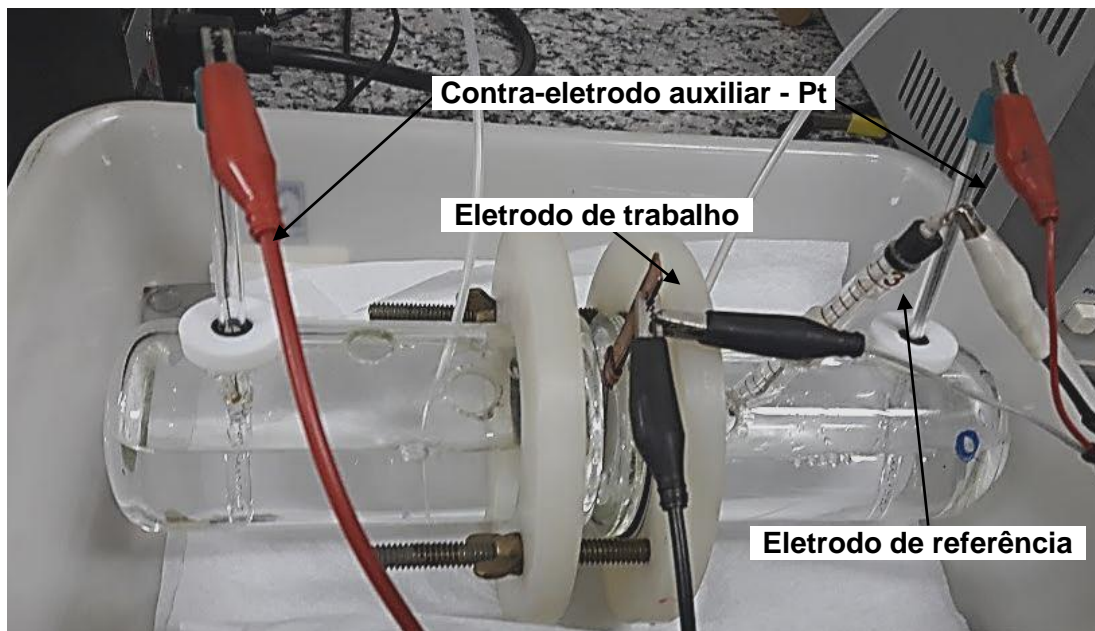
O ensaio de permeação de hidrogênio foi realizado em uma célula do tipo Devanathan-Stachurski tomando-se como referência a norma ASTM G148-97 (2018). A célula é composta por dois compartimentos de vidro com capacidade para aproximadamente 120 mL de solução cada. Um dos compartimentos da célula, chamado de catódico, é responsável geração de hidrogênio e o outro que promove a oxidação de hidrogênio é chamado de anódico. O compartimento de geração é composto por um contra-eletrodo de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho (corpo de prova). O compartimento de detecção consiste em um sistema de três eletrodos: referência de Ag|AgCl (KCl saturado), contra-eletrodo de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho (corpo de prova) que é comum aos dois compartimentos e tem 1 cm^2 de área exposta à solução de ensaio.

Inicialmente, os ensaios foram realizados transferindo-se a solução de H_2SO_4 0,05 mol/L + NH_4SCN 3,0 g/L, desaerada por meio de borbulhamento de $\text{N}_{2(\text{g})}$ durante 60 min para o compartimento de geração de hidrogênio. Posteriormente, o ensaio foi realizado nas mesmas condições, com a solução desaerada por 40 minutos com $\text{N}_{2(\text{g})}$ e saturada com H_2S por 60 min. Todos os ensaios foram realizados à temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A densidade de corrente aplicada entre a o eletrodo de trabalho e a espiral de platina (compartimento de geração de hidrogênio) foi de -5 mA/cm^2 , por uma fonte de tensão e

corrente contínua da marca Agilent, modelo 3616A e o hidrogênio foi oxidado em potencial constante de +250 mV vs. Ag|AgCl (KCl saturado) no lado oposto ao da geração de hidrogênio, contendo solução de NaOH 0,1 mol/L, desaerada com N₂. No lado da detecção utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Microquímica modelo MQPG02. A célula eletroquímica empregada no ensaio de permeação de hidrogênio é mostrada na Figura 50.

Figura 50 - Aparato experimental para ensaio de permeação de hidrogênio.



Fonte: O autor

Os corpos de prova para o ensaio de permeação, dos aços em estudo, foram usinados na dimensão de 20 mm x 20 mm e 1 mm de espessura. Posteriormente foram lixados utilizando-se uma sequência de lixas d'água com granulometria de 220, 320, 400 e 600 mesh, lavados com água destilada, enxaguados com álcool isopropílico e secos com jato de ar quente. Visando mitigar os efeitos da oxidação no corpo de prova, o mesmo passou por processo de eletrodeposição de níquel em uma das suas faces (lado da detecção). A solução utilizada para eletrodeposição apresenta pH igual a 7,5 e é composta por 22,1 g/L de NiSO₄.6H₂O, 16,7 g/L de (NH₄)₂.SO₄ e 4,5 mL/L de NH₃.

4.8 SOLUÇÕES DE ENSAIO

Para realização dos ensaios de HIC e FPBT foram utilizadas como meio corrosivo as soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016), além da solução B da norma ANSI/NACE TM0284 (2016). Para os ensaios eletroquímicos de OCP e curvas de polarização

utilizou-se como eletrólito as soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016). Já para o ensaio de permeação de hidrogênio a solução utilizada foi composta por H_2SO_4 0,05 mol/L + NH_4SCN 3,0 g/L, com pH em torno de 1,0.

A solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) consiste em um meio salino aquoso acidificado e saturado com H_2S . É composta de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 5,0 %, em massa, e de ácido acético glacial (CH_3COOH) 0,5 %, em massa, dissolvidos em água deionizada. Por exemplo, 50,0 g de NaCl e 5,0 g (4,8 mL) de ácido acético glacial dissolvido em 945 g de água deionizada. O pH inicial e após saturação com H_2S é esperado entre 2,6 e 2,8 e durante o ensaio pode aumentar, no entanto não pode exceder a 4,0. Caso isto ocorra, o ensaio deve ser invalidado.

A solução de teste B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) é formada por uma solução tampão ácido acético - acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$) em meio salino, saturado com H_2S . Consiste de NaCl 5,0 %, em massa, ácido acético glacial 2,5 %, em massa, e acetato de sódio 0,41 %, em massa, dissolvidos em água deionizada. Por exemplo, 50,0 g de NaCl , 25 g (23,8 mL) de ácido acético glacial e 4,1 g de acetato de sódio dissolvidos em 921 g de água deionizada. O pH inicial e após saturação com H_2S deve estar entre 3,4 e 3,6 e durante o ensaio pode aumentar, no entanto não pode exceder a 4,0. Se isto ocorrer, o ensaio deve ser invalidado.

A solução B da norma ANSI/NACE TM0284 (2016) deve consistir de água do mar sintética preparada conforme norma ASTM D1141 - 98 (2013) que deve ser preparada da seguinte forma: Para preparar 1,0 L de água do mar sintética, devem ser dissolvidos, em água destilada ou deionizada, 24,53 g de NaCl e 4,09 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) em 0,8 L a 0,9 L de água destilada ou deionizada. Adicionar lentamente 20 mL da solução estoque nº 1 sob agitação e, em seguida, 10 mL da solução estoque nº 2.

Solução estoque nº 1 - Dissolver 555,6 g de cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 57,9 g de cloreto de cálcio anidro (CaCl_2); 2,1 g de cloreto de estrôncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 1 L de água deionizada;

Solução estoque nº 2 - Dissolver 69,5 g de cloreto de potássio (KCl); 20,1 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3); 10,0 g de brometo de potássio (KBr); 2,7 g de ácido bórico (H_3BO_3) e 0,3 g de fluoreto de sódio (NaF) em 1 L de água deionizada. A faixa de pH inicial da solução B da norma ANSI/NACE TM0284 deve estar dentro de um intervalo de 8,1 a 8,3 e o pH após a saturação deve estar entre 4,8 e 5,4.

Para preparo das soluções de ensaio, utilizou-se reagentes com grau analítico (P.A.), que foram pesados em balança analítica com precisão de 0,0001 g. A sequência de preparo

consistiu em solubilizar os reagentes, primeiro os sólidos e depois os líquidos, em água deionizada, com uso de agitador magnético. Em seguida foi verificado o pH, com um pHmetro Thermo Scientific Orion Star A121, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0. A concentração de H₂S nas soluções de ensaio de HIC e SSC foi determinada por titulação iodométrica (Figura 51) no início (após saturação com H₂S) e no final do ensaio.

Figura 51 - Processo de titulação iodométrica



Fonte: O autor.

Na Tabela 10 é apresentado um resumo dos parâmetros de pH e concentração de H₂S das soluções de teste conforme descritos anteriormente.

Tabela 10 - Parâmetros das soluções de ensaio

| Solução | pH | | Concentração de H ₂ S (mg/L) | pH ₂ S (bar) |
|-----------------|-----------|-----------|---|-------------------------|
| | Inicial | Final | | |
| A - NACE TM0177 | 2,6 a 2,8 | < 4 | > 2300 | 1 |
| B - NACE TM0177 | 3,4 a 3,6 | < 4 | > 2300 | 1 |
| B - NACE TM0284 | 8,1 a 8,3 | 4,8 a 5,4 | > 2300 | 1 |

Fonte: Norma ANSI/NACE TM0284 (2016) e ANSI/NACE TM0177 (2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS MECÂNICOS

5.1.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração uniaxial dos aços estudados foram realizados em corpos de prova prismáticos à temperatura ambiente, retirados no sentido longitudinal do tubo a 90° e 180° da solda e os resultados do Limite de Escoamento (LE), Limite de Resistência a tração (LR) e alongamento (ϵ) dos aços API 5L X70MS e API 5L X70MO são apresentados na Tabela 11. Os resultados representam a média de três corpos de prova de tração na mesma posição.

Tabela 11 - Resultados do ensaio de tração dos aços API 5L X70MS e X70MO

| Aço | Posição | Largura (mm) | Espessura (mm) | LE (MPa) | LR (MPa) | ϵ (%) |
|-------|---------|-----------------|-------------------|-------------|-------------|-------------------|
| X70MS | 90° | 38 | 31,7 | 525 | 581 | 50 |
| | 180° | 38 | 31,7 | 534 | 592 | 51 |
| X70MO | 90° | 38 | 28,6 | 499 | 577 | 48 |
| | 180° | 38 | 28,6 | 504 | 583 | 47 |

Fonte: O autor.

Os resultados de tração apresentados mostraram que o aço API 5L X70MS obteve um limite de escoamento ligeiramente superior ao API 5L X70MO e os limites de resistência à tração ficaram bem próximos. Para aços com grau X70 usados em meio ácido (*sour service*), como mostrado na Tabela 3 deste trabalho, a norma API 5L (2018) especifica para LE um valor mínimo de 485 MPa e máximo de 635 MPa, já para o LR é especificado mínimo de 570 MPa e máximo de 760 MPa. Para o X70MO, a norma especifica para LE, um valor mínimo de 485 MPa e máximo de 605 MPa, já para o LR é especificado um valor mínimo de 570 MPa e máximo de 760 MPa.

O alongamento mínimo, calculado com base na Equação (11) da Tabela 3, ficou na média em torno de 23 % para ambos os aços. Portanto, analisando os resultados apresentados na Tabela 11, é possível verificar que as propriedades de tração dos aços estudados ficaram dentro do especificado pela norma API 5L (2018).

5.1.2 Ensaio de dureza

A dureza do metal de base dos tubos foi medida na escala Vickers HV10 (carga de 10 kgf). Os corpos de prova foram retirados no sentido transversal dos tubos nas posições 90° e 180° da solda. Na Tabela 12 são apresentados os resultados do ensaio de dureza de metal base dos aços API 5L X70MS e API 5L X70MO.

Tabela 12 - Resultados de dureza HV10 dos aços API 5L X70MS e X70MO

| Aço | Posição | Linha | Coluna | | | | Média |
|-------|---------|-------|--------|-----|-----|-----|---------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| X70MS | 90° | 1 | 224 | 221 | 227 | 219 | 223 ± 4 |
| | | 2 | 192 | 196 | 197 | 195 | 195 ± 2 |
| | | 3 | 223 | 224 | 232 | 223 | 226 ± 4 |
| | 180° | 1 | 220 | 222 | 214 | 218 | 219 ± 3 |
| | | 2 | 208 | 207 | 206 | 204 | 206 ± 2 |
| | | 3 | 230 | 237 | 226 | 231 | 231 ± 5 |
| X70MO | 90° | 1 | 206 | 224 | 220 | 212 | 216 ± 8 |
| | | 2 | 203 | 210 | 208 | 204 | 206 ± 3 |
| | | 3 | 232 | 217 | 220 | 217 | 222 ± 7 |
| | 180° | 1 | 224 | 227 | 219 | 219 | 222 ± 4 |
| | | 2 | 206 | 212 | 210 | 202 | 208 ± 4 |
| | | 3 | 216 | 227 | 234 | 215 | 223 ± 9 |

Fonte: O autor.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, é possível verificar que a dureza dos aços API 5L X70MS e API 5L X70MO ficaram abaixo de 250 HV (22 HRC), que é o valor máximo especificado pelas normas ANSI/NACE MR0175/ISO 15156 (2015) e API 5L (2018) para aços carbono e baixa liga *sour service*. Portanto, de acordo com as normas consultadas e tomadas como referência, ambos os aços apresentaram resultados de dureza satisfatórios.

5.1.3 Ensaio de impacto Charpy

A energia absorvida dos aços estudados foi determinada por ensaio de impacto Charpy chanfro-V, onde os corpos de prova foram retirados nas posições 90° e 180° da solda no sentido transversal do tubo e ensaiados na temperatura de 0 °C e os resultados de energia (E) obtidos em 3 corpos de prova iguais dos aços testados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de Charpy dos aços API 5L X70MS e X70MO

| Aço | Posição | Espessura (mm) | E1 (J) | E2 (J) | E3 (J) | E média (J) |
|--------------|---------|----------------|--------|--------|--------|-------------|
| X70MS | 90° | 10 | 400 | 362 | 383 | 382 ± 19 |
| | 180° | 10 | 389 | 360 | 354 | 368 ± 19 |
| X70MO | 90° | 10 | 225 | 242 | 238 | 235 ± 9 |
| | 180° | 10 | 231 | 240 | 217 | 229 ± 12 |

Fonte: O autor.

A energia média absorvida obtida no ensaio de impacto Charpy ficou em torno de 62 % superior no API 5L X70MS, indicando maior tenacidade à fratura a baixas temperaturas para esse aço em relação API 5L X70MO.

Comparando-se os resultados obtidos com os da norma API 5L (2018), que especifica para o metal de base de aços API 5L X70 PSL2 (Tabela 5 desse trabalho) um valor mínimo de energia de 27 J a 0 °C, os aços em estudo apresentaram resultados muito superiores de energia absorvida, chegando a valores da ordem de 14 vezes maior, no caso do aço API 5L X70MS.

5.2 ANÁLISE QUÍMICA

Para análise da composição química utilizou-se 3 amostras de metal de base de corridas diferentes de cada aço, retiradas no sentido transversal do tubo. A Tabela 14 mostra a composição química dos principais elementos dos aços API 5L X70MS e API 5L X70MO em percentual de massa.

Tabela 14 - Composição química dos aços API 5L X70MS e X70MO

| Aço | Composição química (máximo % de massa) | | | | | | | | | | | |
|--------------|--|--------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | C | S | Mn | P | Si | Al | Ni | Cr | Cu | Mo | Ti | Outros |
| X70MS | 0,028 | 0,0006 | 1,29 | 0,011 | 0,30 | 0,02 | 0,17 | 0,18 | 0,15 | 0,14 | 0,008 | a |
| X70MO | 0,096 | 0,0015 | 1,62 | 0,018 | 0,28 | 0,03 | 0,014 | 0,027 | 0,016 | 0,004 | 0,014 | b |

a Nb=0,034%; V= 0,05%; Ca=0,002%
b Nb=0,044%; V= 0,003%; Ca=0,0015%

Fonte: O autor.

Os resultados da composição química mostraram que os aços foram fabricados com baixos teores de carbono, que de acordo com Brandão (2015) é um dos elementos

responsáveis pelo aumento do processo corrosivo. Comparando-se os valores de carbono obtidos nos aços com a norma API 5L (2018), o aço API 5L X70MS está muito abaixo do especificado (que é 0,10%), já o aço API 5L X70MO também está abaixo, porém no limite (*borderline*). No entanto para Leite (2010), para se evitar a propagação de trincas no aço, o teor de carbono deve estar abaixo de 0,06% e nesse caso apenas o API 5L X70MS atenderia.

Com relação ao enxofre, no aço API 5L X70MS procurou-se trabalhar com baixíssimos teores, já que de acordo com Brandão (2015) e Schruoff; Kalwa; Hillenbrand (2017) esse elemento que contribui fortemente para formação de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) que é extremamente prejudicial ao aço.

Comparando-se os valores do enxofre obtidos nos aços com a norma API 5L (2018), o aço API 5L X70MS apresentou valor muito abaixo do especificado (0,002%). Já o aço API 5L X70MO também se manteve abaixo, porém no limite superior. Este fato pode ter sido responsável pela formação de inclusões alongadas de MnS, que serão mostradas a seguir no item 5.4 pela análise de EDS do material. Para Batista *et al.* (2016), o teor de enxofre dos aços de alta resistência mecânica e à corrosão deve ficar abaixo de 0,001%, cuja composição foi observada apenas para aço API 5L X70MS.

A formação de inclusões alongadas de MnS no aço API 5L X70MO, provavelmente, foi aumentada pelo teor de manganês um pouco acima do que especifica a norma API 5L (2018) para X70 *sour* que é 1,60 % (apesar desse limite poder ser compensado com a redução da porcentagem de carbono).

Já, no aço API 5L X70MS, visando eliminar a possibilidade de formação de MnS o fabricante procurou trabalhar com teor mais baixo de manganês (1,29 %). Para compensar uma possível redução das propriedades mecânicas (devido à diminuição do teor manganês) foram adicionados elementos de liga que ajudam no aumento da resistência como níquel, molibdênio e vanádio. Além disso, esse aço foi produzido por meio de um eficiente processo de laminação controlada com resfriamento acelerado e tratado com Ca-Si, que de acordo com Mohtadi-Bonab; Szpunar; Razavi-Tousi (2013) tem como objetivo reduzir os níveis ou modificar a morfologia das inclusões não metálicas no aço.

O fósforo é outro elemento que se busca obter menor concentração possível no aço, já que junto com o enxofre é um dos principais responsáveis pelo processo de segregação com consequente iniciação e propagação de trincas no aço (MASOUMI; SILVA; ABREU, 2016 e BRANDÃO, 2015). Os níveis de fósforo nos dois aços estudados se mantiveram abaixo de 0,02 %, que é o especificado pela norma API 5L (2018), estando o aço X70MS numa concentração bastante segura e o X70MO novamente em *borderline*, o que, provavelmente,

contribuiu para a segregação observada em sua microestrutura. De acordo com Brandão (2015), para aplicações *sour*, o fósforo no aço deve ser limitado à máxima concentração de 0,015 % e neste cenário se enquadraria apenas o aço API 5L X70MS que apresentou 0,011 % de fósforo.

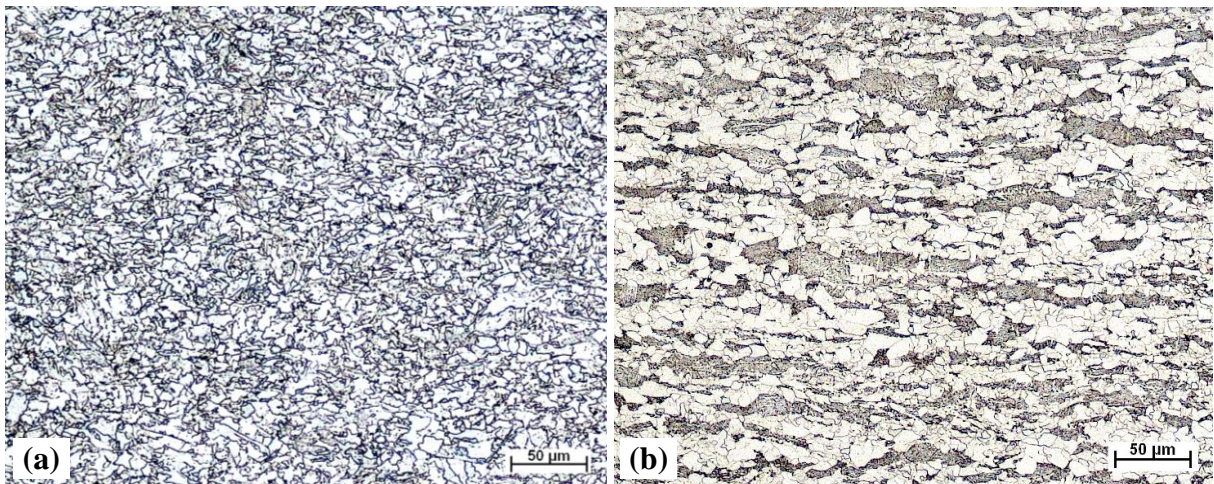
Outro ponto importante que vale ressaltar, foi a adição de níquel, cromo e cobre ao aço API 5L X70MS. Esses elementos combinados são empregados para melhorar as propriedades de corrosão do aço (BRANDÃO, 2015) e certamente contribuíram para o bom desempenho desse aço nos ensaios de HIC, SSC e ensaios de corrosão eletroquímica.

5.3 ANÁLISE METALOGRAFICA

5.3.1 Micrografia

Na Figura 52-a está ilustrada a microestrutura do aço API 5L X70MS e a Figura 52-b representa a microestrutura do aço API 5L X70MO. As micrografias foram obtidas por microscopia óptica com ampliação de 200X e ataque químico com Nital 3%.

Figura 52 - (a) Microestutura do aço API 5L X70MS e (b) API 5L X70MO



Fonte: O autor

Para o aço API 5L X70MS, os resultados revelaram uma microestrutura composta matriz ferrítica apresentando grãos aleatórios e regiões com porção de perlita. A ferrita corresponde às regiões mais claras e predominantes, enquanto a perlita é representada pela parte mais escura da microestrutura.

Outra característica importante a se observar na microestrutura do aço API 5L X70MS é o alto refinamento dos grãos e alta limpidez, que é resultado do baixo teor de carbono, processo de duplo refino e efeito de um tratamento termomecânico eficiente (laminação controlada com passes mais numerosos e precisos, além de maiores taxas de resfriamento acelerado), fato que faz com que a morfologia da microestrutura desse aço seja a mais indicada para a fabricação de dutos que serão aplicados em ambientes *sour service* (LINO, 2017; BATISTA *et al.*, 2016).

Já o aço API 5L X70MO, também apresentou matriz ferrítico-perlítica, no entanto, diferentemente do aço API 5L X70MS, apresentou bandeamento (faixas mais escuras) e grãos mais grosseiros principalmente na região central que também se apresentou segregada. Esses são efeitos prováveis de maiores teores de fósforo, manganês e enxofre no aço que em conjunto com outros fatores como processo de laminação controlada com menos passes e resfriamento mais lento. Microestruturas como essas do aço API 5L X70MO são propícias para a iniciação e propagação de trincas de hidrogênio (MOHTADI-BONAB; SZPUNAR; RAZAVI-TOUSI, 2013; LEITE, 2010).

5.4 ENSAIOS DE CORROSÃO POR H₂S

5.4.1 Ensaio de HIC

O ensaio de HIC foi realizado com intuito de avaliar a susceptibilidade dos aços em estudo à trincas induzidas por hidrogênio nas três diferentes soluções de ensaio: soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) e solução B da norma ANSI/NACE TM0284 (2016).

Na Tabela 15 são apresentados os resultados dos ensaios de HIC dos aços API 5L X70MS e API 5L X70MO em todas as soluções em que foram testados. Para os valores de CLR, CTR e CSR (em %), utilizou-se a média das medidas de trincas dos 3 corpos de prova utilizados em cada posição (a 90° e 180° da solda).

Tabela 15 - Resultados do ensaio de HIC dos aços API 5L X70MS e X70MO

| Aço | Solução | Posição | CLR (%) | CTR (%) | CSR (%) |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| X 70MS | A 0177 | 90° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 180° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | B 0177 | 90° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 180° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | B 0284 | 180° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 90° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| X 70MO | A 0177 | 90° | 37,0 | 2,8 | 1,3 |
| | | 180° | 64,9 | 1,7 | 1,6 |
| | B 0177 | 90° | 24,0 | 1,7 | 0,5 |
| | | 180° | 15,5 | 0,9 | 0,2 |
| | B 0284 | 90° | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 180° | 8,4 | 0,3 | 0,1 |

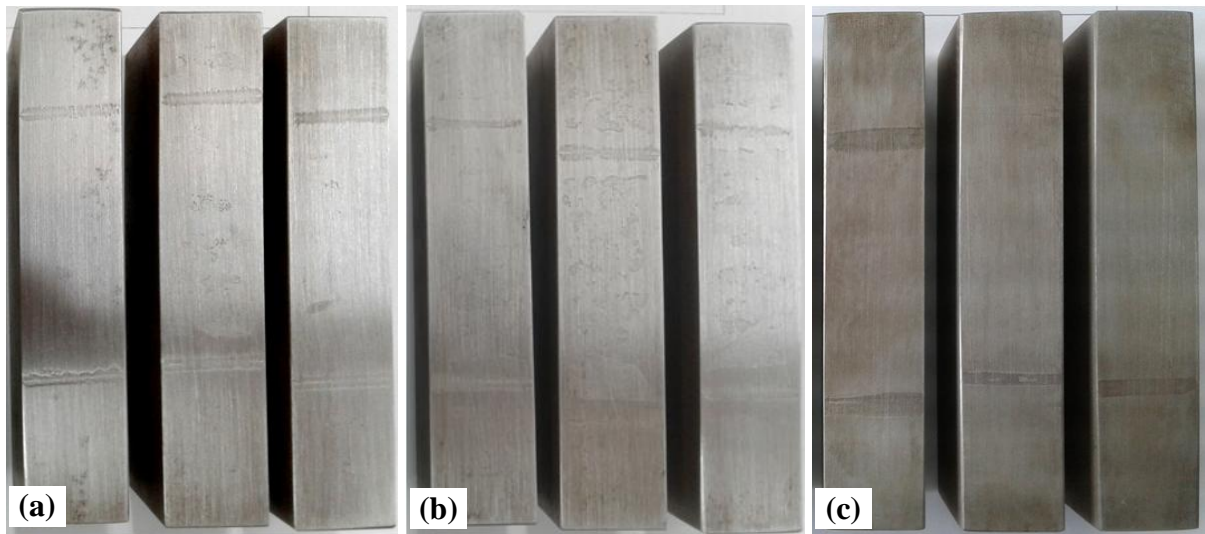
Fonte: O autor.

Os resultados do ensaio de HIC mostraram que o aço API 5L X70MS não apresentou trincas em nenhuma das soluções em que foi testado. Esse comportamento é resultado do seu processo de fabricação específico para aços *sour service* que se mostrou mais eficiente quando comparado com o aço API 5L X70MO, resultando numa composição química e microestrutural adequada conforme discutido anteriormente em 5.2 e 5.3.

Além disso, não se observou a presença de bolhas na superfície do aço API 5L X70MS, conforme pode ser evidenciado na Figura 53, onde é mostrada a análise visual dos corpos de prova de HIC logo após a retirada do ensaio de corrosão realizado nas soluções A (Figura 53-a) e B (Figura 53-b) da norma ANSI/NACE TM0177 e solução B da norma ANSI/NACE TM0284 (Figura 53-c).

Analisando os resultados do aço API 5L X70MO (não *sour*), como esperado (em função de suas características de composição química e microestrutura, descritas anteriormente), constatou-se que esse material apresentou trincas em todas as soluções em que foi testado, sendo que os maiores percentuais de CLR, CTR e CSR foram observados na solução A da ANSI/NACE TM0177, que é a condição mais severa, decrescendo para a solução B da mesma norma. Na solução B da norma ANSI/NACE TM0284, que foi o meio menos agressivo, o percentual de trincas de HIC apresentado foi mais baixo.

Figura 53 - Corpos de prova de HIC do aço API 5L X70MS nas soluções NACE: (a) 0177-A, (b) 0177-B e (c) 0284-B



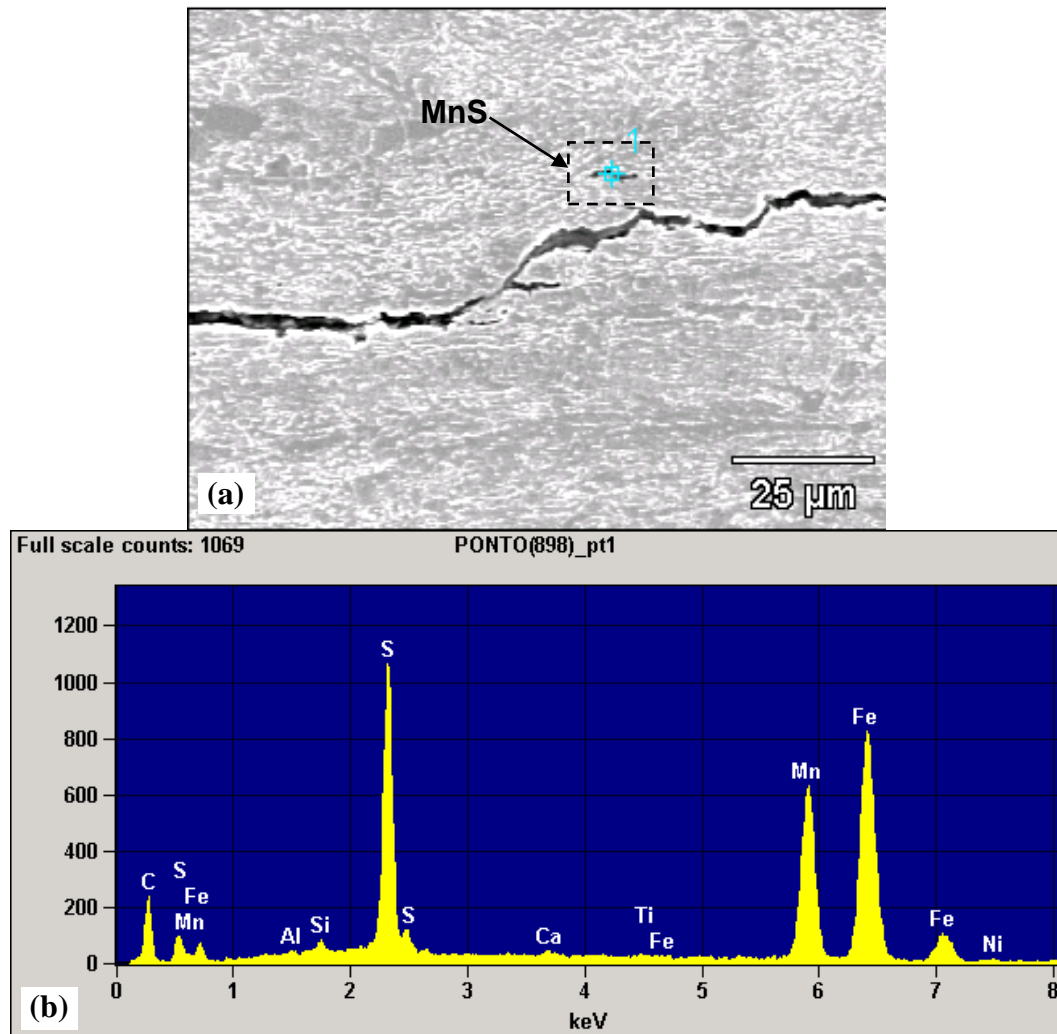
Fonte: O autor.

Com base nos critérios de aceitação definidos pela ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 (2015) que é: $CLR \leq 15\%$; $CTR \leq 5\%$ e $CSR \leq 2\%$ para solução A da ANSI/NACE TM0177 e não ocorrência de trincas para as demais soluções testadas, o aço API 5L X70MO apresentou valores acima (fora) do especificado, nas taxas de comprimento de trincas (CLR) quando testado na solução A da ANSI/NACE TM0177 e apresentou taxas de trincas nas demais soluções, fato que também o mantém fora dos critérios especificados, apesar das taxas de trinca, quando ensaiado na solução B da norma ANSI/NACE TM0284, terem sido extremamente baixas.

A grande maioria das trincas de HIC observadas no aço API 5L X70MO se concentraram na região central da espessura do tubo, onde esse material apresentou forte bandeamento, segregação e inclusões alongadas de MnS, que por sua vez foram as responsáveis pela iniciação de trincas neste aço.

Nas Figuras 54-a e 54-b são mostrados, respectivamente, uma inclusão de MnS próximo a uma trinca de hidrogênio (vista no MEV) e a análise de EDS mostrando o espectro com picos de S e Mn no aço API 5L X70MO.

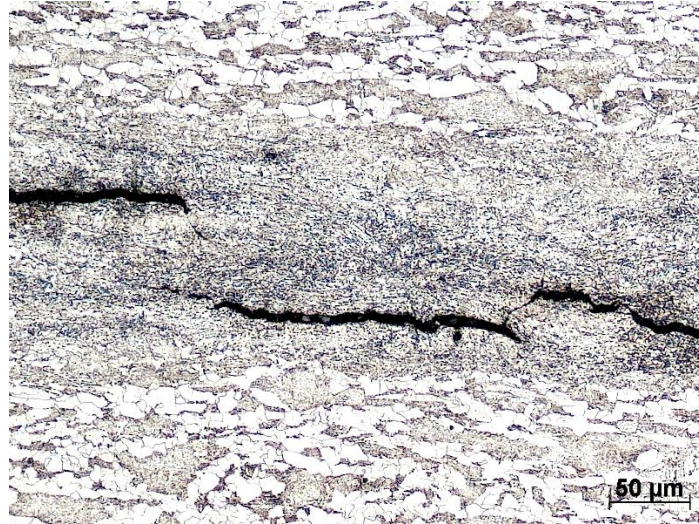
Figura 54 - (a) Inclusão de MnS com ampliação de 1000 X no MEV e (b) Espectro de EDS da inclusão no aço API 5L X70MO



Fonte: O autor.

Regiões de segregação, principalmente no centro da espessura, são extremamente propícias para a propagação de trincas no aço. Na Figura 55 é mostrada a microestrutura dessa região no aço API 5L X70MO, apresentando trincas de HIC fotografadas em microscópio óptico com ampliação de 200X.

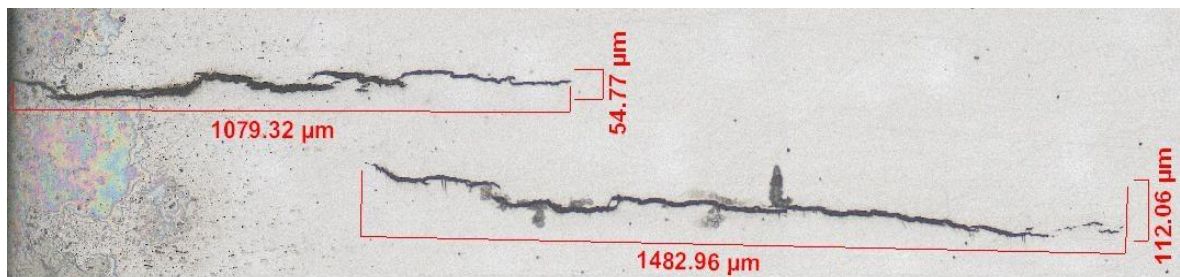
Figura 55 - Trinca de HIC na segregação central do aço API 5L X70MO



Fonte: O autor

Na Figura 56 tem-se um exemplo da medição das dimensões (comprimento e espessura) de uma das trincas apresentadas pelo aço API 5L X70MO.

Figura 56 - Trinca de HIC no aço API 5L X70MO

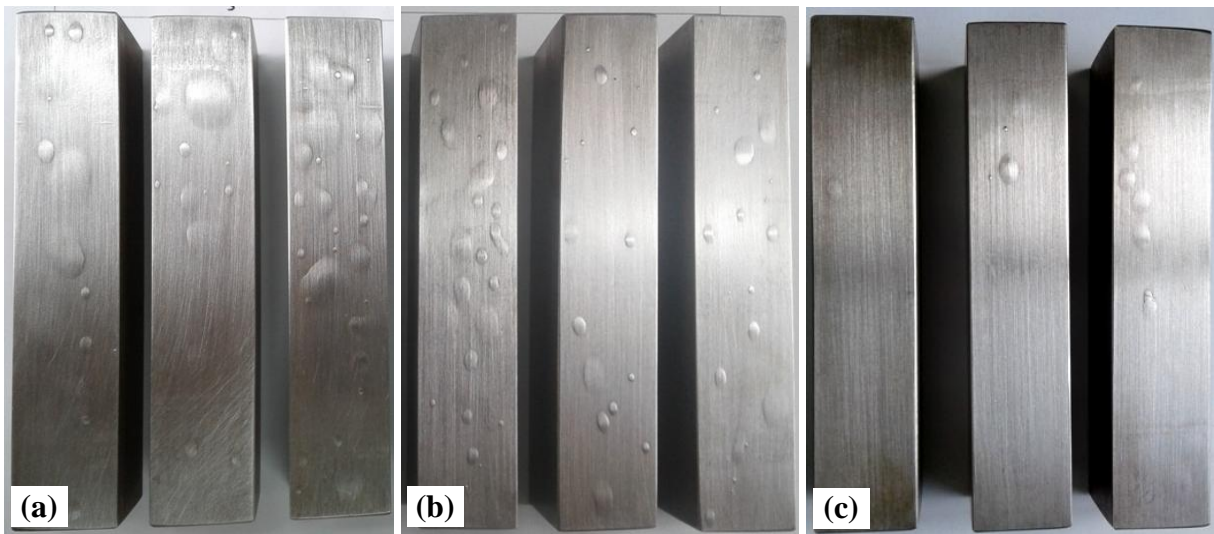


Fonte: O autor.

Além das trincas de HIC, também foi possível observar uma grande incidência de bolhas na superfície do aço API 5L X70MO, que apesar de na maioria dos casos não serem contabilizados como trinca (pois devem estar a uma distância de mais de 1 mm da superfície de acordo com ANSI/NACE TM0284 (2016)), já é um indício da susceptibilidade do material à fragilização pelo hidrogênio.

Conforme mostrado na Figura 57-a, os corpos de prova de HIC ensaiados na solução A da ANSI/NACE TM0177 (mais severa) apresentaram maior incidência de bolhas, seguidos da solução B da mesma norma, como mostrado na Figura 57-b. Já os corpos de prova ensaiados na solução B da ANSI/NACE TM0284 apresentaram menor incidência desse tipo de dano, conforme evidenciado na Figura 57-c.

Figura 57 - Corpos de prova de HIC do aço API 5L X70MO nas soluções NACE: (a) 0177-A, (b) 0177-B e (c) 0284-B



Fonte: O autor.

5.4.2 Ensaio de SSC

O ensaio de SSC foi realizado para avaliação da susceptibilidade dos aços em estudo à corrosão sob tensão em 3 diferentes soluções de teste: solução A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) e solução B da norma ANSI/NACE TM0284 (2016). Após o término do ensaio de SSC no laboratório de corrosão, todos os corpos de prova de FPBT foram avaliados visualmente e a 10X, conforme norma NACE TM0316 (2016). Não houve rompimento total (quebra) de nenhum corpo de prova dos 2 aços testados.

Pela análise dos corpos de prova de FPBT do aço API 5L X70MS ensaiados na solução A da ANSI/NACE TM0177 (2016), não evidenciou a presença de trincas e bolhas na região sob tensão (Figura 58-a) e laterais dos corpos de prova (58-b). O único dano observado foi apenas um processo de corrosão superficial dos corpos de prova, isso em função do pH mais baixo da solução de ensaio. Os corpos de prova desse aço não apresentaram deformação plástica nessa solução.

Figura 58 - FPBT do aço API 5L X70MS - Solução 0177-A



Fonte: O autor.

Na avaliação dos corpos de prova de FPBT do aço API 5L X70MS ensaiados na solução B da ANSI/NACE TM0177 (2016), também não se evidenciou a presença de trincas e bolhas na região sob tensão (Figura 59-a). Apenas pequenos pites e pontos de corrosão foram observados nesta condição e os corpos de prova não apresentaram deformação plástica (empenamento) conforme pode ser visto na Figura 59-b.

Figura 59 - FPBT do aço API 5L X70MS - Solução 0177-B



Fonte: O autor.

Com relação aos corpos de prova de FPBT do aço API 5L X70MS ensaiados na solução, menos crítica, B da norma ANSI/NACE TM0284 (2016), obteve-se resultados extremamente satisfatórios.

Por ser uma solução menos crítica em termos de pH (8,1 a 8,3), não se observou processo corrosivo superficial representativo, bem como discontinuidades conforme pode ser visto na Figura 60-a. Também não se evidenciou deformação plástica nos corpos de prova conforme mostrado na vista lateral da Figura 60-b.

Figura 60 - FPBT do aço API 5L X70MS - Solução 0284-B

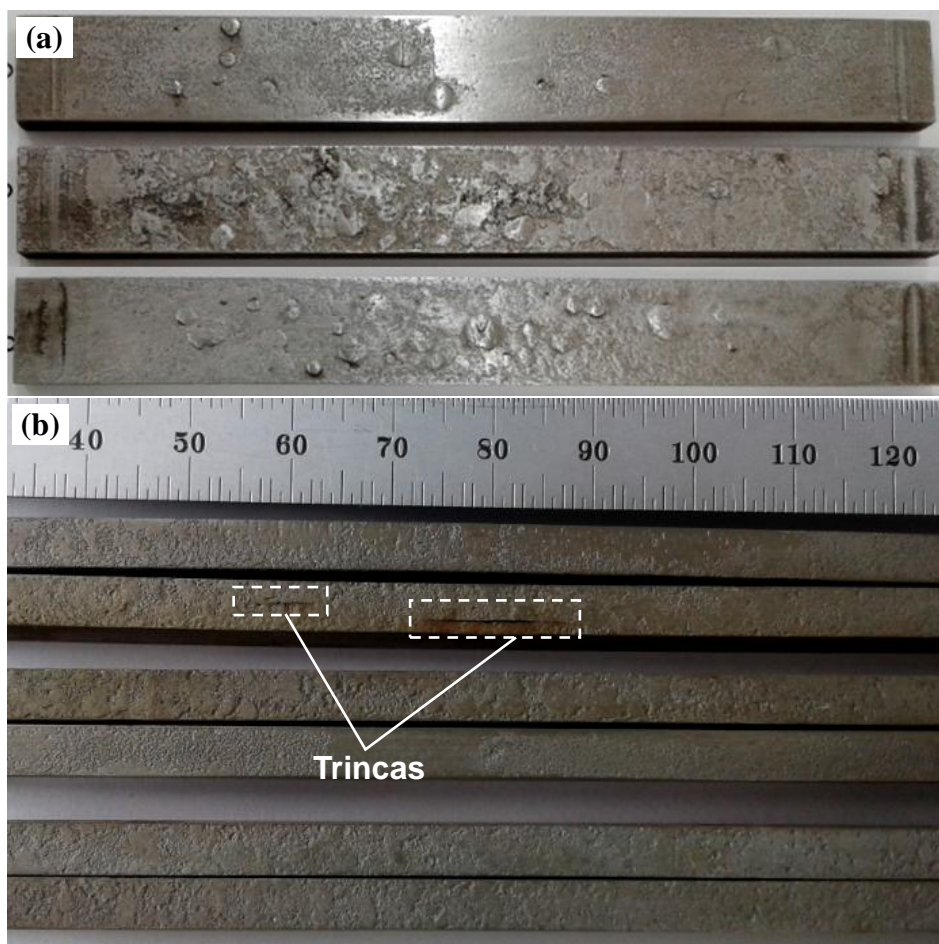


Fonte: O autor.

A análise dos corpos de prova do aço API 5L X70MO ensaiados na solução A da ANSI/NACE TM0177 (2016), além do intenso processo corrosivo, em função da severidade do pH da solução de teste, mostrou a presença de inúmeras bolhas superficiais trincadas na região sob tensão conforme pode visto na Figura 61-a.

Outra discontinuidade importante identificada nesse ensaio foi a presença de trincas na lateral de alguns corpos de prova do conjunto, além do forte grau de empenamento dos corpos de prova, fato que indica que sofreram deformação plástica, mesmo sendo ensaiados a 90% do AYS. As discontinuidades comentadas são mostradas Figura 61-b.

Figura 61 - FPBT do aço API 5L X70MO - Solução 0177-A

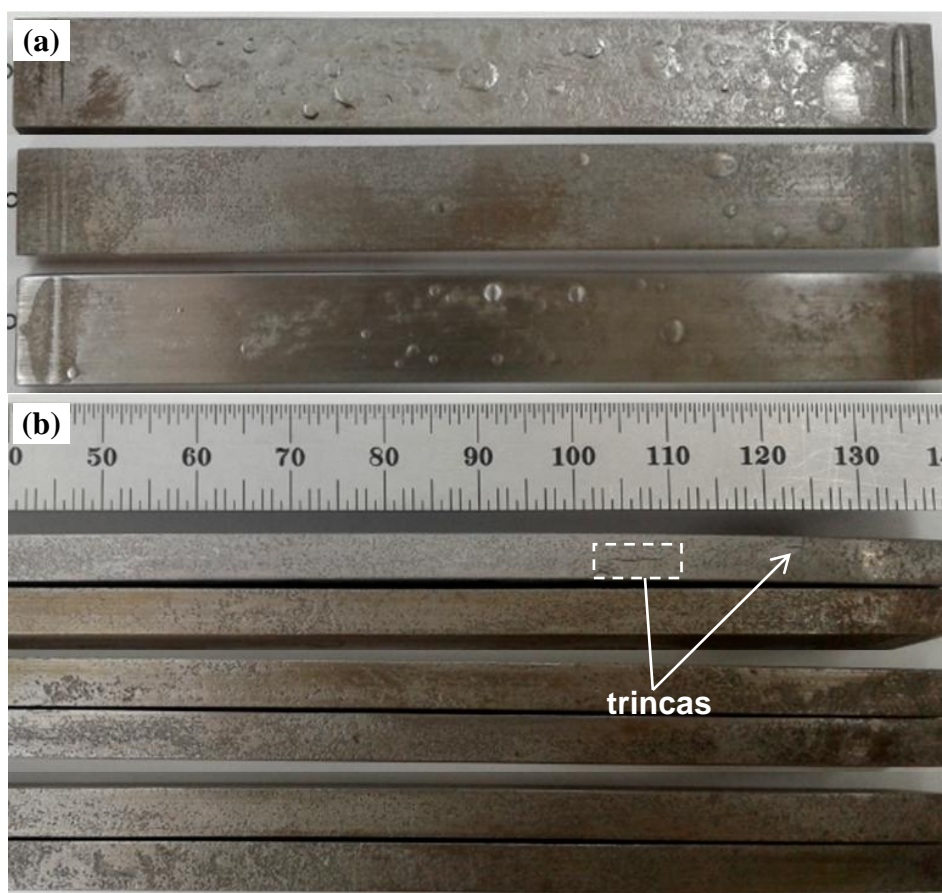


Fonte: O autor.

Com relação ao ensaio de FPBT dos corpos de prova do aço API 5L X70MO na solução B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016), mesmo em menor proporção também se evidenciou um processo corrosivo superficial relevante, além de várias bolhas superficiais trincadas na região sob tensão conforme Figura 62-a.

Assim como na solução 0177-A, os corpos de prova também apresentaram algumas trincas nas laterais como as que são mostradas na Figura 62-b, onde também é possível observar deformação plástica dos corpos de prova.

Figura 62 - FPBT do aço API 5L X70MO - Solução 0177-B



Fonte: O autor.

Quando ensaiado em uma condição menos severa, que é a solução B da ANSI/NACE TM0284 (2016), o aço API 5L X70MO apresentou bolhas em apenas um dos corpos de prova na posição 90° na região sob tensão e outro apresentou pites isolados como mostrado na Figura 63-a. Além disso, não se observou um processo agressivo de corrosão superficial após exposição, dos corpos de prova, à solução 0284-B.

Pela análise visual e a 10X não foram identificadas trincas nas laterais dos copos de prova e a deformação foi muito pequena quando comparada com o ensaio de FPBT nas soluções 0177- A e B conforme pode visto na Figura 63-b.

Figura 63 - FPBT do aço API 5L X70MO - Solução 0284-B



Fonte: O autor.

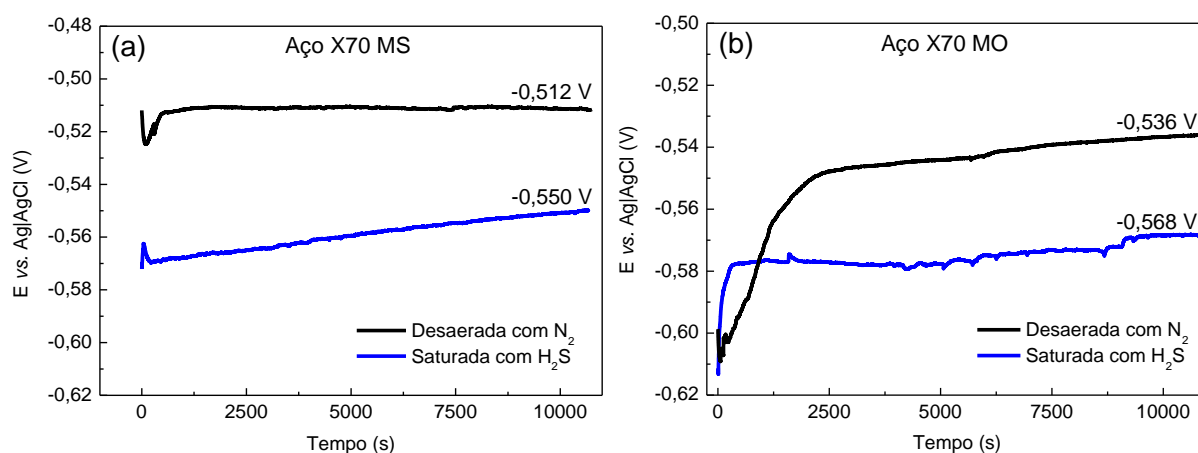
Os resultados apresentados anteriormente mostraram um desempenho superior do aço API 5L X70MS no ensaio de FPBT, onde em nenhuma das condições ensaiadas apresentou discontinuidades. No entanto, o aço API 5L X70MO apresentou discontinuidades como deformação plástica, bolhas ou trincas em todas as soluções em que foi ensaiado, sendo a maior incidência observada na solução A da ANSI/NACE TM0177 que é a condição mais severa, decrescendo para a solução B da mesma norma e solução B da norma ANSI/NACE TM0284.

5.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

5.5.1 Potencial em circuito aberto

As medições de potencial em circuito aberto (OCP) foram realizadas imediatamente após a imersão dos corpos de prova dos aços API 5L X70MS e X70MO nas soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) em duas condições: apenas desaerada com N_2 (sem H_2S) e desaerada com N_2 , seguida de saturação com H_2S . As medidas de OCP foram registradas por um período de 3 h. As Figuras 64-a e 64-b mostram, respectivamente, as curvas de OCP dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (2016).

Figura 64 - Curvas de OCP dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) X70MO na solução NACE 0177-A desaerada com N_2 e saturada com H_2S



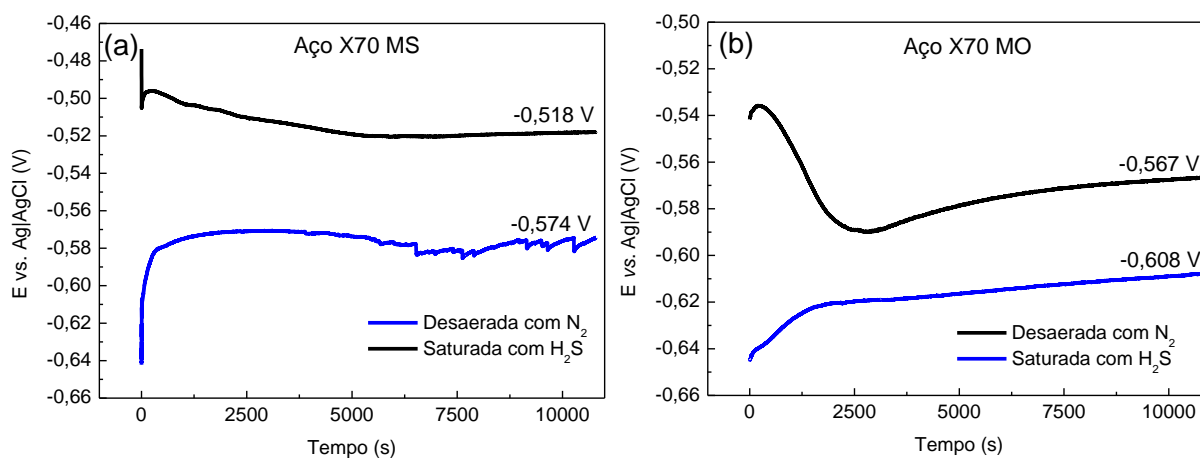
Fonte: O autor.

Para ambos os aços, observa-se tanto para a solução desaerada com N_2 , como saturada com H_2S , valores mais negativos de potencial no instante da imersão, indicando uma superfície ativa do aço. O potencial mais nobre, observado após alguns minutos, indica a formação de espécies mais estáveis na superfície do aço, como o óxido de ferro (II) hidratado, na ausência de H_2S .

Comportamento semelhante é observado em solução saturada com H_2S , sendo o potencial observado no instante da imersão ainda mais negativo, indicando maior agressividade do eletrólito em função da presença H_2S . Nesse caso, observa-se após alguns minutos um aumento do potencial, que pode ser atribuído à formação de espécies envolvendo ferro (II) e íons sulfeto. Em ambos os casos, essas espécies são formadas na superfície do aço como resultado do aumento do pH durante o processo corrosivo. Estes filmes, no entanto, são descontínuos ou porosos, devido ao baixo valor de pH das soluções (NING, 2015).

Nas Figuras 65-a e 65-b são mostradas, respectivamente, as curvas de OCP dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016). Comparando os resultados com a solução A da mesma norma, visto anteriormente, apesar dos valores iniciais de pH diferentes, após 3 h de imersão é possível observar comportamento similar no potencial de estabilização entre as soluções com a equalização do pH final.

Figura 65 - Curvas de OCP dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) X70MO na solução NACE 0177-B desaerada com N_2 e saturada com H_2S



Fonte: O autor.

A diferença nos valores de potencial em circuito aberto nos dois eletrólitos, para o mesmo aço, depende da natureza das espécies formadas. Na Tabela 16 são apresentados os valores das medidas de OCP em volts (V, $Ag|AgCl$) para os dois aços ensaiados na solução A e B da norma ANSI/NACE TM0177.

Tabela 16 - Valores de OCP dos aços API 5L X70MS e X70MO nas soluções NACE 0177- A e B desaeradas com N_2 e saturadas com H_2S

| Solução | Aço | Condição | OCP (V, $Ag AgCl$) |
|---------|-------|---------------------|---------------------|
| 177-A | X70MS | Desaerada com N_2 | -0,512 |
| | | Saturada com H_2S | -0,550 |
| | X70MO | Desaerada com N_2 | -0,536 |
| | | Saturada com H_2S | -0,568 |
| 177-B | X70MS | Desaerada com N_2 | -0,518 |
| | | Saturada com H_2S | -0,574 |
| | X70MO | Desaerada com N_2 | -0,567 |
| | | Saturada com H_2S | -0,608 |

Fonte: O autor.

Com base nos valores apresentados, foi possível evidenciar que o aço API 5L X70MO devido à sua microestrutura mais heterogênea se mostrou mais susceptível ao ataque dos eletrólitos, quando comparado com o X70MS e, em condição saturada com H_2S os valores de OCP são ainda mais negativos, indicando uma menor estabilidade do aço X70MO em ambas

as soluções ensaiadas. Comparando as soluções, nota-se um comportamento similar dos aços, com potencial ligeiramente mais negativo na solução B.

5.5.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas após 3 h de leitura do potencial em circuito aberto a uma velocidade de varredura $0,16 \text{ mVs}^{-1}$ por cerca de 1 h. Assim como OCP, as curvas de polarização foram obtidas ensaiando os dois aços em estudo (API 5L X70MS e MO) utilizando-se como eletrólito as soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177 (2016) em duas condições: apenas desaerada com N_2 (sem H_2S) e desaerada com N_2 seguida de saturação com H_2S .

Nas Figuras 66-a e 66-b são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmicas dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução A da norma ANSI/NACE TM0177 (pH ~ 2,65) e nas Figuras 67-a e 67-b são mostradas as curvas dos mesmos aços ensaiados na solução B da norma ANSI/NACE TM0177 (pH ~ 3,45).

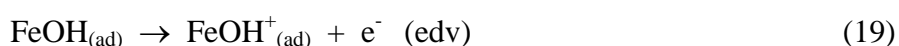
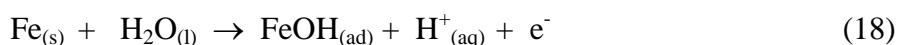
As curvas mostram comportamentos semelhantes para ambos os aços, em solução desaerada com N_2 . As regiões catódicas mostram um comportamento característico de um processo controlado por ativação, atribuído à reação de redução do próton H^+ conforme mostrado na Equação 16.



Na região anódica, o processo predominante é a dissolução do ferro, que é o principal componente do aço. Esse processo é representado pela Equação 17.



Em meios fortemente ácidos, a corrosão do ferro, provavelmente, ocorre por meio de um hidróxido complexo de Fe (II) adsorvido e a oxidação dessa espécie é considerada a etapa de determinante da velocidade (edv), como mostra as Equações (18) a (20) (BOCKRIS; DRAZIC; DESPIC, 1961):



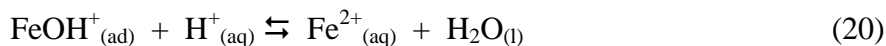
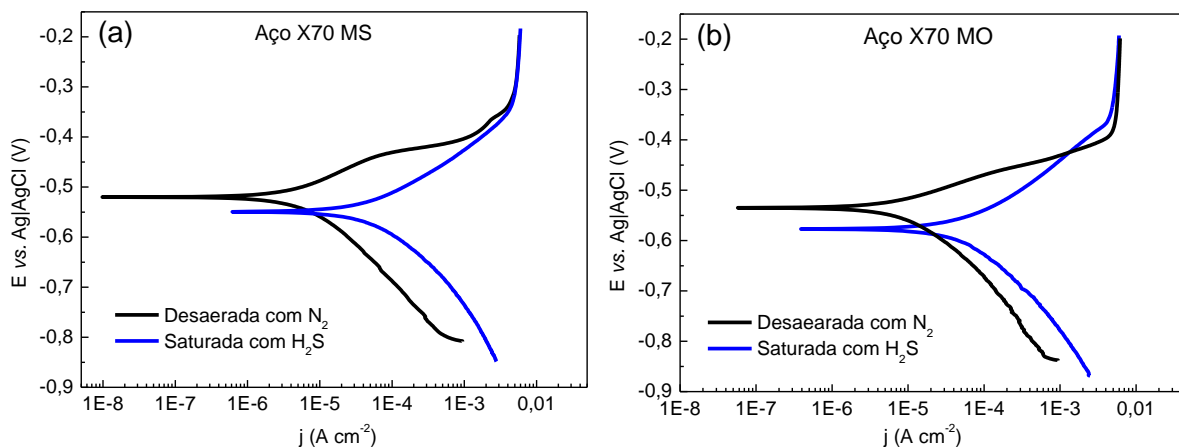
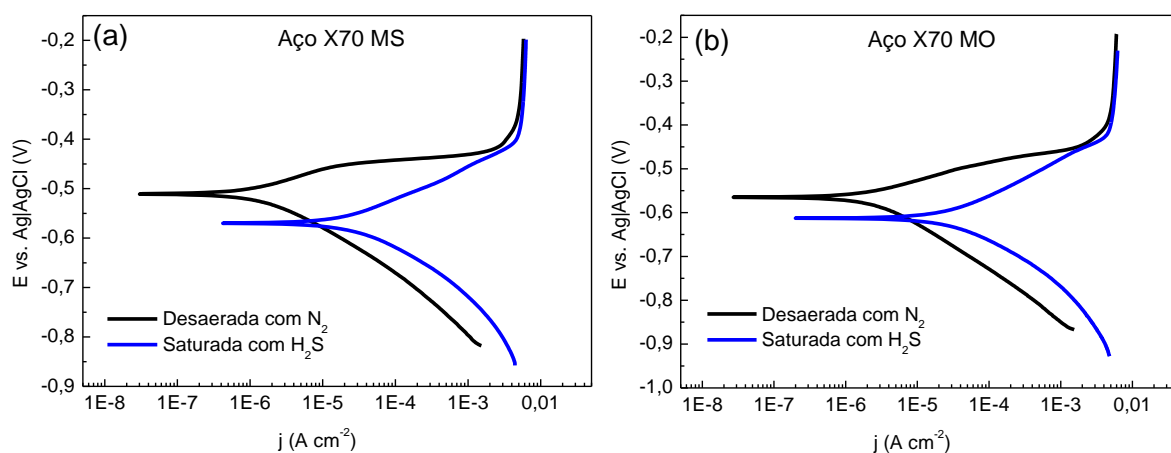


Figura 66 - Curvas de polarização dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) e X70MO na solução NACE 0177-A desaerada com N₂ e saturada com H₂S



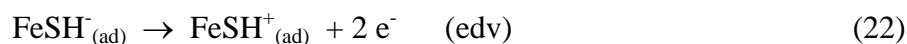
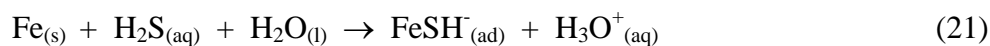
Fonte: O autor.

Figura 67 - Curvas de polarização dos aços: (a) API 5L X70MS e (b) X70MO na solução NACE 0177-B desaerada com N₂ e saturada com H₂S

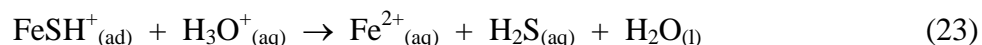


Fonte: O autor.

Já para os ensaios realizados nas mesmas soluções, porém saturadas com H₂S, ambos os processos (catódico e anódico) são predominantemente controlados por ativação (TAIT, 1994). Um mecanismo similar, envolvendo espécies de sulfeto foi proposto por Shoosmith *et al.* (1980), como mostra as Equações (21) e (22):



Então, $\text{FeSH}^+_{(ad)}$ pode ser hidrolisado para produzir espécies solúveis (Equação 23), promovendo a dissolução do ferro em baixos valores de pH (MA *et al.*, 1998):



Os parâmetros de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para os aços API 5L X70MS e X70MO na solução A e B da ANSI/NACE TM0177, obtidos das curvas de polarização, por extrapolação de Tafel, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de corrosão dos aços API 5L X70MS e X70MO nas soluções NACE 0177-A e 0177-B desaeradas com N_2 e saturadas com H_2S

| Solução | Aço | Condição | E_{corr} (V, Ag AgCl) | j_{corr} (A cm^{-2}) |
|---------|-------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 177-A | X70MS | Desaerada com N_2 | -0,519 | $7,5 \times 10^{-6}$ |
| | | Saturada com H_2S | -0,551 | $7,9 \times 10^{-5}$ |
| | X70MO | Desaerada com N_2 | -0,536 | $1,8 \times 10^{-5}$ |
| | | Saturada com H_2S | -0,578 | $8,9 \times 10^{-5}$ |
| 177-B | X70MS | Desaerada com N_2 | -0,511 | $2,5 \times 10^{-6}$ |
| | | Saturada com H_2S | -0,570 | $2,5 \times 10^{-5}$ |
| | X70MO | Desaerada com N_2 | -0,563 | $2,4 \times 10^{-6}$ |
| | | Saturada com H_2S | -0,613 | $2,7 \times 10^{-5}$ |

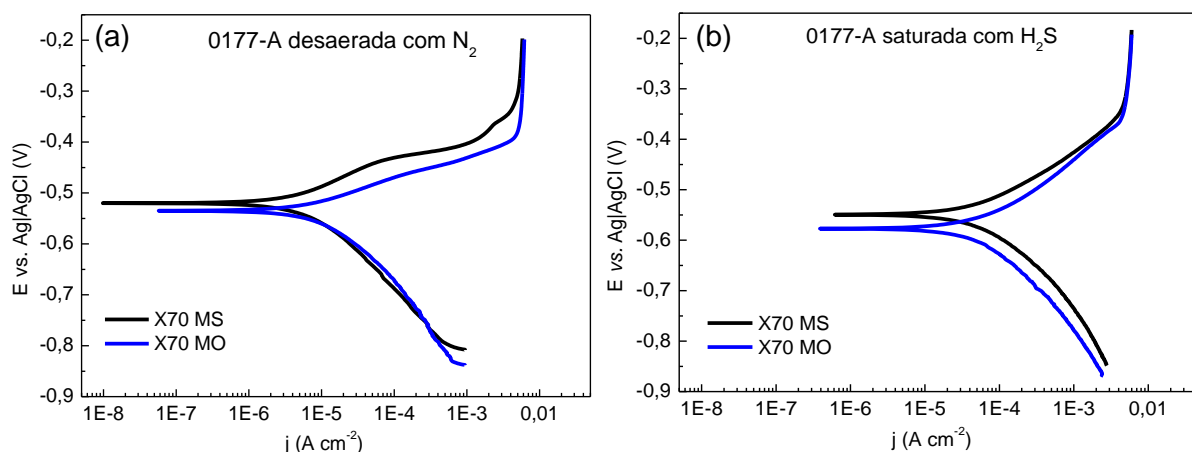
Fonte: O autor.

Os potenciais de corrosão obtidos para o aço X70MS, tanto em solução desaerada, como em solução saturada com H_2S , a partir das curvas de polarização, foram mais positivos, quando comparados ao aço X70MO em ambas as soluções de ensaio. Os valores de densidade de corrente de corrosão obtidos em solução saturada com H_2S apresentaram valores em torno de uma ordem de grandeza maior que os obtidos em solução apenas desaerada com N_2 . Este comportamento revela que na presença de H_2S ocorre uma despolarização do metal aumentando as correntes relacionadas ao processo catódico e anódico. Comportamento similar foi observado em outros aços da classe API estudados por Quiespe-Avilés *et al.* (2019).

Quando se compara as curvas de polarização dos aços API 5L X70MS e X70MO nas soluções A e B da ANSI/NACE TM0177 nas condições desaerada com N_2 e saturada com H_2S mostradas, respectivamente, nas Figuras 68-a e 68-b e Figura 69-a e 69-b, observa-se que os

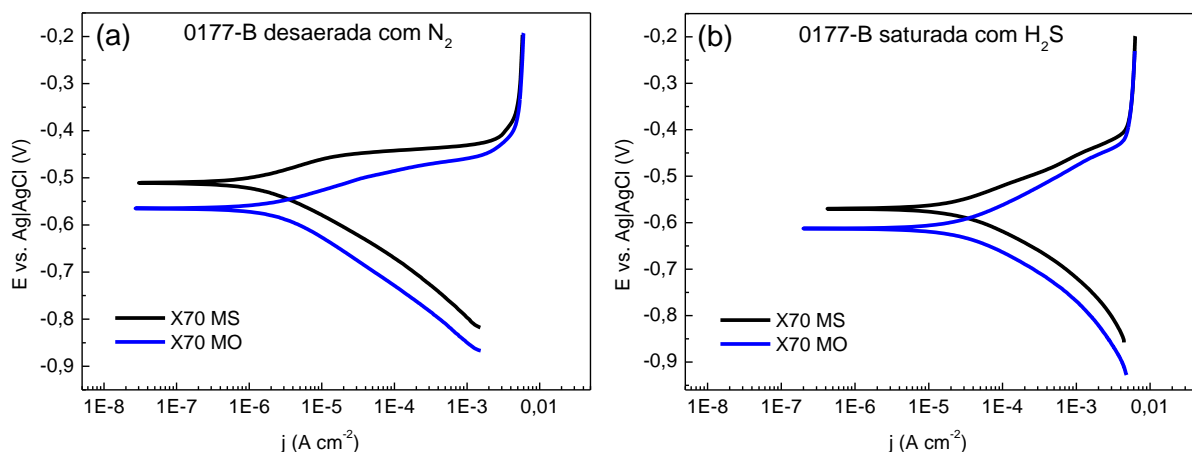
materiais apresentam comportamentos semelhantes no mesmo eletrólito, com algumas diferenças conforme observado na Tabela 17: em ambos os eletrólitos o aço X70MS apresenta E_{corr} mais positivo que o observado para o X70MO, além de apresentar valores de j_{corr} ligeiramente menores, indicando que o aço X70MO apresenta maior susceptibilidade à corrosão, tanto em solução desaerada com N_2 , como em solução saturada com H_2S .

Figura 68 - Curvas de polarização comparativas dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução 0177-A, (a) desaerada com N_2 e (b) saturada com H_2S



Fonte: O autor.

Figura 69 - Curvas de polarização comparativas dos aços API 5L X70MS e X70MO na solução 0177-B, (a) desaerada com N_2 e (b) saturada com H_2S

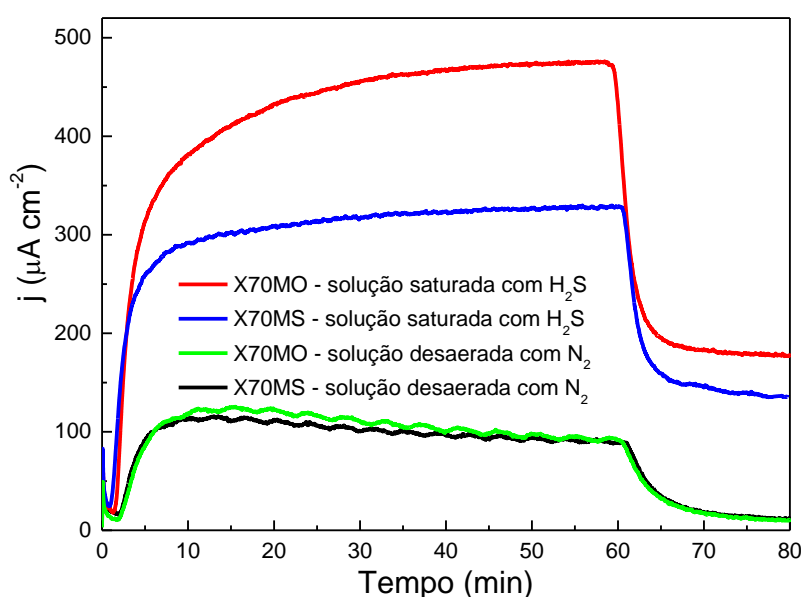


Fonte: O autor.

5.5.3 Permeação de hidrogênio

O ensaio de permeação teve duração total de 8400 s e a densidade de corrente catódica aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina foi de $-5 \mu\text{A cm}^{-2}$. A Figura 70 mostra as curvas de permeação de hidrogênio para os aços API 5L X70MS e API 5L X70MO na solução de H_2SO_4 0,05 mol/L + NH_4SCN 3,0 g/L desaerada com N_2 e saturada com H_2S .

Figura 70 - Curvas de permeação de hidrogênio dos aços X70MS e X70MO saturada com H_2S e desaerada com N_2



Fonte: O autor.

Em meio desaerado com N_2 , ambos os aços apresentaram comportamento similar e quando uma corrente contínua é aplicada no eletrodo de trabalho, a redução de hidrogênio é induzida e após alguns minutos a corrente, devido à permeação, começa a aumentar até alcançar um estado estacionário ($\sim 90 \mu\text{A cm}^{-2}$). Nesse momento o fluxo de hidrogênio que atravessa o aço permanece constante.

Quando as soluções foram saturadas com H_2S , as densidades de corrente alcançaram valores significativamente maiores, em particular no aço X70MO ($\sim 480 \mu\text{A cm}^{-2}$). Estas medições de corrente estão associadas à difusividade do hidrogênio no aço que, de acordo com Grabke e Riecke (2000), depende principalmente do arranjo dos grãos de ferrita e da quantidade de defeitos e descontinuidades microestruturais no aço.

Quando a corrente de oxidação do hidrogênio atinge o estado estacionário, para ambos os aços X70MO e X70MS, a relação entre os fluxos de permeação de hidrogênio atômico,

conforme descrito na norma ASTM G148-97 (2018), J_{X70MO}/J_{X70MS} , foi de aproximadamente 1,5. Vale ressaltar que a densidade de corrente pode diferir bastante, dependendo do procedimento experimental adotado e, nesse sentido, a corrente medida aumenta à medida que a corrente aplicada, a temperatura da solução ou a rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho aumentam (LI *et al.*, 2014; CARREÑO; URIBE; CARRILLO, 2003; YUAN, 2007) .

Quando a corrente no compartimento de geração foi desligada (após 1 h), observou-se que a corrente de oxidação do hidrogênio diminuiu rapidamente para um novo estado estacionário. De acordo com Berkowitz e Horowitz (1982), este fato pode ser atribuído ao hidrogênio espontaneamente gerado pela corrosão do aço.

A Figura 70 mostra que a densidade de corrente dos aços no estado estacionário, foi em torno de 5 vezes maior quando ensaiados em solução saturada com H₂S em relação à solução apenas desaerada com N₂. Essa relação está de acordo com as taxas de corrosão desses aços nesses meios, mostrando que o H₂S exerce dupla função: por um lado, aumenta a redução de prótons na interface solução/metal e, por outro lado, inibe a reação de formação de gás hidrogênio, favorecendo a difusão do hidrogênio atômico pelo aço.

6 CONCLUSÃO

O aço API 5L X70MS apresentou microestrutura refinada com alto grau de limpidez e sem bandejamento. Este aço obteve resultados extremamente satisfatórios e não revelou trincas nos ensaios de HIC e SSC em nenhuma das soluções estudadas. Isto prova que a eficiência dos processos termomecânicos de laminação, que aliados a uma composição química e microestrutura adequada são os mais indicados para evitar o processo de fragilização por hidrogênio. Com relação às suas propriedades mecânicas, apesar de ser um aço de alta resistência, se manteve dentro do especificado pela norma API 5L 2018, para os ensaios de tração, dureza e impacto Charpy.

Já o aço API 5L X70MO, apesar de também apresentar propriedades mecânicas dentro do especificado pela norma API 5L (2018), apresentou microestrutura bandeada e presença de MnS, o que certamente contribuiu para a formação bolhas, taxas de trincas de HIC e susceptibilidade a trincas relacionadas ao SSC;

Os ensaios eletroquímicos de potencial em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica nas soluções A e B da norma ANSI/NACE TM0177, revelaram que, para ambos os aços, as densidades de corrente de corrosão são cerca de 1 ordem de grandeza maiores em solução saturada com H₂S, indicando que a presença de desse gás torna o ambiente muito mais agressivo. Os valores de potencial de corrosão para o aço API 5L X70MS foram mais positivos e as densidades de corrente de corrosão menores, quando comparado com o X70MO, indicando maior susceptibilidade à corrosão desse aço, tanto em solução desaerada com N₂ como em solução saturada com H₂S.

Os ensaios de permeação de hidrogênio, em solução de H₂SO₄ saturada com H₂S, revelaram que a presença desse gás aumenta a redução de prótons na interface solução/aço e inibe a reação de formação de gás hidrogênio, favorecendo a difusão do hidrogênio atômico. A menor difusividade de hidrogênio no aço X70MS é atribuída à microestrutura mais homogênea e refinada, comparada à microestrutura bandeada do aço X70MO, que oferece mais caminhos para a difusão de hidrogênio.

Os resultados dos ensaios realizados neste trabalho confirmaram que o aço API 5L X70MS não apresenta susceptibilidade ao hidrogênio, sendo adequado às aplicações no ambiente (*sour*) a que lhe é proposto. O aço API 5L X70MO, que foi utilizado como comparativo para o API 5L X70MS, como esperado se mostrou susceptível à fragilização por hidrogênio.

7 TRABALHOS FUTUROS

Neste item são apresentadas sugestões para trabalhos futuros, visando dar continuidade aos estudos iniciados no presente trabalho:

- I. Estudar a região soldada dos aços sob as mesmas condições apresentadas nesse trabalho, identificando o comportamento do metal de solda, da região e interface entre solda e metal base (linha de fusão) e da zona termicamente afetada pelo calor;
- II. Medir o tamanho de grão dos aços e correlacionar com suas propriedades mecânicas;
- III. Analisar as características das trincas geradas no ensaio de SSC;
- IV. Estender os estudos realizados para aços de graus superiores, como o API 5L X80.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. 672 p.

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

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

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

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: **ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2**. Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons. Houston: ANSI/NACE/ISO, 2015.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: **ANSI/NACE MR0103/ISO17945**. Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Metallic materials resistant to sulfide stress cracking in corrosive petroleum refining environments. Houston: ANSI/NACE/ISO, 2015.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM D1141**. Standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohocken: ASTM, 1998 (reaprovada em 2013).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM E1019**. Standard test methods for determination of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen in steel, iron, nickel, and cobalt alloys by various combustion and inert gas fusion techniques. West Conshohocken: ASTM, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM E415**. Standard test method for analysis of carbon and low-alloy steel by spark atomic emission spectrometry. West Conshohocken: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM F21**. Standard test method for hydrophobic surface films by the atomizer test. West Conshohocken: ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM G148**. Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique. West Conshohocken: ASTM, 1997 (reaprovada em 2018).

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

ASM Handbook - **Corrosion: Fundamentals, testing, and protection**. v. 13A, 2003. 2597 p.

BATISTA, G. Z. *et al.* Efeito da soldagem circunferencial de tubos API 5L X65MS, X70MS e X80MS na ZAC e no metal de solda. **TMM - Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 193-200, 2016.

BELLARBY, J. **Well completion design**. Oxford: Elsevier, 2009. 726 p.

BERKOWITZ, B. J; HOROWITZ, H. H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 129, n. 3, p. 468-474, 1982.

BOCKRIS, J.O.; DRAZIC, D.; DESPIC, A.R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. **Electrochimica Acta**, New York, v. 4, n. 2-4, p. 325-361, 1961.

BRANDÃO, B. P. **Influência do tempo de imersão em solução aquosa contendo H₂S sobre a tenacidade de tubo API 5L X 65 Sour avaliada a partir de ensaio de Charpy**. 2015. 210 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CARREÑO, J.A.; URIBE, I.; CARRILLO, J.C. Modelling of roughness effect on hydrogen permeation in a low carbon steel. **Revista de Metalurgia**, Madrid, v. 39. n. extr., p. 213-218, 2003.

CARVALHO, F. L. **Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de aços para aplicação sour service**. 2007. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

CHENG Y. F. **Stress corrosion cracking of pipelines**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013. 274 p.

DET NORSKE VERITAS - **DNVGL-ST-F101**: Submarine pipeline systems. Oslo: DNV, 2017.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. **Proteção catódica - técnica de combate à corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 372 p.

GAN, L. *et al.* Hydrogen trapping and hydrogen induced cracking of welded X100 pipeline steel in H₂S environments. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 43, n. 4, p. 2293-2306, 2017.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 376 p.

GODEFROID, L. B. *et al.* Microstructure and mechanical properties of two API steels for iron ore pipelines. **Materials Research**, São Carlos, v. 17 (supl.1), p. 114-120, 2014.

GORNI, A. A; SILVEIRA, J. H. D. Accelerated cooling of steel plates: The time has come. **Journal of ASTM International**, West Conshohocken, v. 5, n. 8, p. 1-7, 2008.

GRABKE, H. J.; RIECKE, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. **Materiali in Tehnologije**, Ljubljana, v. 34, n. 6, p. 331-342, 2000.

HERYNK, M.D.; KYRIAKIDES, S; ONOUFRIOU, A; YUN, H.D. Effects of the UOE/UOC pipe manufacturing processes on pipe collapse pressure - **International Journal of Mechanical Sciences**, Elmsford, v. 49, n. 5, p. 533-553, 2007.

HUANG, F. *et al.* Sulfide stress cracking resistance of the welded WDL690D HSLA steel in H₂S environment. **Materials Science & Engineering**, Lausanne, v. 591, p.159-166, 2014.

IANNUZZI, M. Are cracks born from pits? **About corrosion**. 2016. Disponível em: <<https://www.aboutcorrosion.com/2016/01/31/are-cracks-born-from-pits/>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

ICZ - Instituto de metais não Ferrosos. **Aplicações internacionais da galvanização contra a corrosão em pontes e viadutos**. 2013. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/apresentacoes/Bridges-Brazil-2013.pdf>> Acesso em: 20 abr. 2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - **ISO 148-1**. Metallic materials - Charpy pendulum impact test - Part 1: Test method. Genebra: ISO, 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - **ISO 6507-1**. Metallic materials -Vickers hardness test - Part 1: Test method. Genebra: ISO, 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - **ISO 6892-1**. Metallic materials -Tensile testing - Part 1: Method of test at room temperature. Genebra: ISO, 2019.

KITTEL, J. *et al.* Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, Oxford, v. 52, n. 4, p. 1386-1392, 2010.

KNARBAKK, K. **Hydrogen induced stress cracking of Inconel 718 under cathodic polarization - Effects of hydrogen on the initiation and propagation of cracks**. 2015. 142 p. Master Thesis (Engineering design and materials) - Norwegian University of Science and Technology, 2015.

LADINO, D. H.; FALLEIROS, N. A. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 12, n. 1, p.82-93, 2015.

LADINO, D. H. **Corrosão, permeabilidade e danos provocados por hidrogênio em aços microligados**. 2016. 169 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

LEITE, M. P. **Caracterização mecânica, microestrutural e avaliação da fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço API 5L grau X65MS PSL2**. 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

LI, Y. *et al.* Effect of cold-rolled thickness reduction degree on characteristics of hydrogen diffusion in silicon steel. **International Journal of Corrosion**, Londres, v.14, p.1-5, 2014.

LINO, J. J. P. **Laminação controlada de um aço microligado ao nióbio visando a obtenção do grau API X60 em laminador Steckel**. 2017. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

MA; H. *et al.* An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 451, n. 1-2, p.11-17, 1998.

MAINIER, F. B.; SANDRES G. C.; TAVARES S. S. M. Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial. *In*: Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, 8, 2007. **Anais [...]**. Cusco: Pontifícia Universidad Católica Del Perú e Federación Iberoamericana de Ingeniería Mecánica, 2007.

MASOUMI, M. *et al.* Role of crystallographic texture on the improvement of hydrogen induced crack resistance in API 5L X70 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 2, p. 1318-1326, 2017.

MASOUMI, M.; SILVA, C. C.; ABREU, H. F. G. Effect of crystallographic orientations on the hydrogen-induced cracking resistance improvement of API 5L X70 pipeline steel under various thermomechanical processing. **Corrosion Science**, Oxford, v. 111, p.121-131, 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.

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.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS: **NACE TM0316**. Four point bend testing of materials for oil and gas applications. Houston: NACE, 2016.

NING, J. *et al.* Construction and verification of Pourbaix diagrams for hydrogen sulfide corrosion of mild steel. **NACE Corrosion**, Houston, p. 1-19, 2015.

OHAERI, E. *et al.* Hydrogen induced cracking susceptibility of API 5L X70 pipeline steel in relation to microstructure and crystallographic texture developed after different thermomechanical treatments. **Materials Characterization**, New York, v. 145, p.142-156, 2018.

QUISPE-AVILÉS, J.M. *et al.* A comparative investigation of the corrosion resistance and HIC susceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 steels. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 1-13, 2019.

RIBEIRO, R. M. **Interação hidrogênio-microestrutura da ligas a base de Zr-Nb para aplicação em reatores nucleares**. 2014. 138 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

ROBERTSON, I. M. *et al.* Hydrogen embrittlement understood. **Metallurgical and Materials Transactions. A**, Warrendale, v. 46A, n. 6, p. 2323-2341, 2015.

SALANI, M. **Estudo das propriedades mecânicas de aços microligados produzidos por laminação controlada seguida de resfriamento acelerado para tubos API/DNV usados no projeto pré-sal**. 2011. 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

SCHRÖDER, J.; SCHWINN, V. ; LIESSEM, A. Recent developments of sour service line pipe steels. **The Minerals, Metals & Materials Society**, Pittsburgh, p. 1-12, 2016.

SCHRUFF, C.; KALWA, C.; HILLENBRAND, H. G. Application of TMCP Material for Large Diameter Pipelines under Sour Service Conditions. *In*: Offshore Technology Conference Brasil, 2017, Rio de Janeiro. **Conferência: OTC - Offshore Technology Conference**. p. 1-9, 2017.

SHOESMITH, D.W. *et al.* The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 °C. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 127, n. 5, p. 1007-1015, 1980.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio**. 2012. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SILVA, M. C. **Caracterização das propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço API 5L X80 e determinação experimental de curvas J-R para avaliação da tenacidade à fratura**. 2004. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Naval e Oceânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SILVA, R. S. **Estudo da fragilização pelo hidrogênio em juntas soldadas de tubos do aço inoxidável super duplex UNS S32750**. 2015. 159 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SINGH, V. *et al.* Hydrogen induced blister cracking and mechanical failure in X65 pipeline steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v.44, n. 39, p.22039-22049, 2019.

STRIDSKLEV C. A. **Sulfide stress corrosion cracking resistance of modified ASTM A694 F60 low alloy steel for subsea applications**. 2013. 102 p. Master thesis (Materials science and engineering) - Norwegian University of Science and Technology, 2013.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Wisconsin: Pair O Docs Publications, 1994. 138 p.

TENARIS. **Soldagem por arco submerso longitudinal - Processo UOE**. Disponível em: <http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/files/processo_UOE.pdf>. Acesso em: 10 mai. 2019.

VOESTALPINE GROBBLECH GMBH. **Company presentation 2018**. Disponível em: <https://www.voestalpine.com/stahl/content/download/4458/file/voestalpine%20Grobblech_2017_EN.pdf?inLanguage=eng-GB>. Acesso em: 03 Jun. 2019.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 166 p.

YUAN, X. Precipitates and hydrogen permeation behavior in ultra-low carbon steel. **Materials Science and Engineering. A**, Lausanne, v. 452-453, p. 116-120, 2007.

ZAFERANI, S. H.; MIRE SMAEILI, R.; POURCHARMI, M. K. Mechanistic models for environmentally assisted cracking in sour service. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v. 79, p. 672-703, 2017.

ZHOU, C. *et al.* Sulphide stress cracking behaviour of the dissimilar metal welded joint of X60 pipeline steel and Inconel 625 alloy. **Corrosion Science**, Oxford, v.110, p. 242-252, 2016.