

Giuliano Russo

**Influência da Permeabilidade de Hidrogênio
Sobre a Resistência à Fragilização de Aços
para Tubos API 5L X65 e X80**

São Paulo

2014

Giuliano Russo

**Influência da Permeabilidade de Hidrogênio
Sobre a Resistência à Fragilização de Aços
para Tubos API 5L X65 e X80**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof(a). Dr(a). Neusa Alonso Falleiros

São Paulo

2014

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

AGRADECIMENTOS

À orientadora *Prof (a) .Dr(a). Neusa Alonso Falleiros* que foi essencial para a realização deste trabalho pela sua dedicação e paciência.

Ao *Duberney Hincapie* pela fundamental assistência dada em todas as etapas de realização deste trabalho.

À CBMM pelo auxílio à pesquisa através de projeto FUSP – número 2125, que viabilizou o estudo realizado no presente trabalho.

À minha família e amigos, pelo apoio em toda minha formação acadêmica.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP, em especial *Antonio Lívio da Silva Nunes* e *Rafael Maia* pela ajuda.

RESUMO

A demanda de petróleo mundial cresceu significantemente nos últimos anos, gerando a necessidade de desenvolvimentos técnicos e científicos na produção de tubos para transportá-los. A presença de hidrogênio no meio transportado, principalmente originário do H₂S pode fragilizar o material. O presente trabalho procura desenvolver o entendimento desses mecanismos de fragilização por meio da relação entre a permeabilidade de hidrogênio no aço com a susceptibilidade à fratura induzida pelo hidrogênio (HIC). O estudo foi realizado com amostras de tubo API 5L X80, chapa destinada à confecção de tubo API 5L X80 e tubo API 5L X65 Sour.

Foram preparadas três amostras para cada um dos materiais estudados. Cada mostra foi cortada com uma espessura média de 1 mm, lixada e recebeu o recobrimento de uma das suas faces com uma camada de níquel, a fim de proteger a superfície da amostra. Com as amostras devidamente preparadas, foi realizado o ensaio de permeabilidade, seguindo o arranjo experimental e os eletrólitos utilizados no trabalho de Zhang et al. (Zhi, et al., 2012). Com as curvas de corrente por tempo obtidas nos ensaios, foram aplicadas equações com o intuito de obter a difusividade aparente do hidrogênio atômico, a concentração máxima de hidrogênio atômico por unidade de volume e o número de *traps* por unidade de volume.

Como resultado da análise realizada no presente trabalho, os materiais que não são aprovados no teste de HIC da norma NACE TM0284, são justamente os que possuem maiores números de *traps* (Nt). Disso resulta que a realização do ensaio de permeabilidade pode ser um procedimento válido como investigação para a seleção de materiais resistentes ao HIC. De acordo com os resultados do presente trabalho, espera-se que quanto menor o Nt, maior a resistência ao HIC dos aços ARBL.

Como principal diferença em sua microestrutura, se comparado às amostras de X80, o tubo X65 Sour não apresentou perlita, apenas matriz ferrítica e microconstituinte MA. Percebe-se disso, que a presença de perlita (cementita) pode ser um dos principais *traps*.

ABSTRACT

The world demand for oil has grown significantly in recent years, creating the need for technical and scientific developments in the production of tubes to transport them. The presence of hydrogen in the transported materials, mainly originating from the H₂S can weaken the material. This paper seeks to develop an understanding of these weakening mechanisms through the relationship between the permeability of hydrogen in steel with susceptibility to hydrogen induced cracking (HIC). The study was conducted with samples of API 5L X80 pipe, a plate bound to the manufacture of API 5L X80 pipe and API 5L X65 Sour pipe.

Three samples were prepared for each of the materials studied. Each sample was cut to an average thickness of 1 mm, sanded and received covering of one of its faces with a layer of nickel in order to protect the surface of the sample. Having the samples properly prepared, the permeability test was conducted following the experimental arrangement and electrolytes used within the Zhang et al. work (Zhi, et al., 2012). With the time-current curves obtained from the tests, equations were applied so as to obtain the apparent diffusivity of atomic hydrogen, the maximum concentration of atomic hydrogen per unit volume and the number of traps per unit volume.

As a result of the analysis performed in this work, the materials that are not approved in the HIC test described in NACE TM0284, are precisely those with larger numbers of traps (N_t). It follows that the test of permeability may be a valid procedure as research for the selection of materials resistant to HIC. According to the results of this study, it is expected that the lower the N_t, the greater the resistance to HIC HSLA steels.

As a major difference in their microstructure, compared to samples of X80, X65 Sour pipe showed no pearlite and ferrite matrix only MA microconstituent. It is noticed from that, that the presence of pearlite (cementite) can be one of the major traps.

Lista de Figuras

Figura 1 - Desenho esquemático dos principais tipos de mecanismos de danos ocasionados pela presença de hidrogênio. Modificado (Leandro, 2009).....	11
Figura 2 - Trinca induzida por hidrogênio (Leandro, 2009).....	12
Figura 3 - Esquema do mecanismo de nucleação da trinca na presença de inclusões alongadas e hidrogênio. Modificado (Hulka, 1985).	13
Figura 4 - Permeabilidade do hidrogênio em aços de diferentes microestruturas. Modificado (Park, 2008).....	15
Figura 5 - a) Isomet 1000 da Buehler, modelo Precision Saw. b) Amostra sendo cortada com a espessura de 1,0 mm.....	19
Figura 6 - Lixadeira Polipan-U da Pantec	20
Figura 7 - Ultrassom modelo Q335D da Quimis.....	21
Figura 8 - Célula eletrolítica do tipo balão volumétrico.....	22
Figura 9 - Potenciómetro modelo 362 da EG&C Instruments	22
Figura 10 - Célula de permeabilidade de hidrogênio durante o ensaio.	24
Figura 11 - Painel de injeção de gases.....	25
Figura 12 - Garrafão utilizado para desaeração das soluções	25
Figura 13 - Potenciómetro 273A da EG&G Princeton Applied Research.	26
Figura 14 - Amostra 1 do aço X65 após o ensaio de permeabilidade. a) superfície não niquelada da amostra. b) Superfície niquelada da amostra.....	27
Figura 15 - Arranjo experimental da célula de permeabilidade de hidrogênio (Doyama, 2013)	28
Figura 16 - Curvas de decaimento médio da corrente em função do tempo (o sinal negativo da corrente indica que é uma reação catódica). Área exposta: 0,8 cm ²	31

Figura 17 - Curva de permeabilidade de hidrogênio para amostras da chapa do aço X80	32
Figura 18 - Curva de permeabilidade de hidrogênio para amostras do tubo X80	32
Figura 19 - Curva de permeabilidade de hidrogênio para amostras do tubo do aço X65 Sour.....	33
Figura 20 - Difusividade aparente do hidrogênio atômico calculada para cada amostra.	36
Figura 21 - Concentração máxima de hidrogênio atômico calculada para cada material	37
Figura 22 - Número de <i>traps</i> por unidade de volume para cada material	39
Figura 23 – Corpos de prova dos aços tipo X80 preparados para exames em MEV.....	40
Figura 24 - Caracterização microestrutural em MEV da chapa para tubo X80. Aumento 5.000X. MA: microconstituente martensita-austenita.....	41
Figura 25 - Caracterização microestrutural em MEV do tubo X80. Aumento 5.000X. MA: microconstituente martensita-austenita.....	42
Figura 26 - Caracterização microestrutural em MEV do tubo X65 Sour. Aumento 5.000X. MA: microconstituente martensita-austenita.....	43

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Diferenças básicas entre níveis PSL 1 e PSL 2. Modificado (American Petroleum Institute, 2008).....	7
Tabela 2 - Composição química e propriedades mecânicas dos aços API 5L sob especificação PSL 1. Modificado (American Petroleum Institute, 2008).	8
Tabela 3 - Composição química e propriedades mecânicas dos aços API 5L sob especificação PSL 2. Modificado (American Petroleum Institute, 2008).	9
Tabela 4 - Composições químicas das amostras (porcentagem em massa).....	19
Tabela 5 - Dimensões e identificação das amostras de tubos.	19
Tabela 6 - Composição da solução para niquelação	21
Tabela 7 - Espessura das amostras utilizadas em mm.	27
Tabela 8 - Legenda referente ao arranjo experimental apresentado na Figura 15.	28
Tabela 9 - Valores de t_{lag} para as amostras estudadas.....	35
Tabela 10 - Difusividade aparente do hidrogênio atômico calculada para cada amostra.	36
Tabela 11 - Concentração máxima de hidrogênio atômico calculada para cada material	38
Tabela 12 - Número de <i>traps</i> por unidade de volume para cada material	39

Lista de Abreviaturas e Siglas

AIE:	Agência Internacional de Energia
API:	American Petroleum Institute
ARBL:	Alta Resistência Baixa Liga
CE:	Carbono Equivalente
C ₀ :	Concentração máxima de hidrogênio atômico por unidade de volume
d:	Espessura da amostra
D _{eff} :	Difusividade aparente do hidrogênio atômico
F:	Constante de Faraday
HIC:	<i>Hydrogen Induced Cracking</i>
I _∞ :	Corrente no estado estacionário
J _∞ :	Fluxo de permeabilidade do hidrogênio atômico
LPE:	Laboratório de Processos Eletroquímicos
MA:	Microconstituinte martensita-austenita
MEV:	Microscopia eletrônica de varredura
N _t :	Número de <i>traps</i>
PSL:	<i>Product Specification Level</i>
t _{lag} :	Tempo (em s) para se atingir 63% da I _∞

Sumário

1	Introdução e Justificativa	1
2	Revisão Bibliográfica.....	2
2.1	Introdução.....	2
2.2	Aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL).....	3
2.2.1	Elementos de liga.....	3
2.2.2	Histórico.....	4
2.3	Norma American Petroleum Institute (API)	5
2.4	Danos originados pela presença de H ₂ S.....	10
2.5	Sítios de ancoramento de hidrogênio	13
2.6	Permeabilidade de Hidrogênio	14
2.7	Ensaio de Permeabilidade	15
2.8	Resistência à corrosão do X80 e do X65 Sour	16
3	Objetivos.....	18
4	Procedimento experimental	18
4.1	Preparação de amostras	18
4.1.1	Materiais e Equipamentos.....	18
4.1.2	Métodos.....	20
4.2	Niquelação.....	20
4.2.1	Materiais e Equipamentos.....	21
4.2.2	Métodos.....	23
4.3	Ensaio de permeabilidade de hidrogênio	24

4.3.1	Materiais e equipamentos	24
4.3.2	Métodos.....	26
5	Resultados e Discussão	30
5.1	Permeabilidade de hidrogênio	30
5.2	Tratamentos matemáticos.....	34
5.2.1	Difusividade aparente do hidrogênio atômico no aço.....	34
5.2.2	Concentração máxima de hidrogênio atômico presente	37
5.2.3	Número de <i>traps</i> por volume	38
5.3	Exames microestruturais	40
6	Conclusão.....	44
7	Bibliografia	45

1 Introdução e Justificativa

A demanda de petróleo mundial cresceu significantemente nos últimos anos, atingindo 91,2 milhões de barris no ano de 2013, segundo a Agência Internacional de Energia (AIE). A tendência para os próximos anos é de que esse crescimento seja ainda mais significativo. Para suprir esse aumento de produção, a construção de dutos de transporte é um fator de grande importância, gerando assim a necessidade de desenvolvimentos técnicos e científicos.

O transporte de gás e petróleo para refinarias e polos consumidores deve ser realizado por dutos que forneçam grande segurança de operação, uma vez que, a sua falha pode gerar danos ambientais e econômicos elevados. Por conta dessa necessidade, são utilizados aços de alta resistência normatizados pela American Petroleum Institute (API), como o API 5L X65.

As principais características que envolvem o desenvolvimento de aços voltados para a produção de dutos são a segurança e a redução de custos, o que gera a necessidade de desenvolvimento de aços com alta resistência e maior ductilidade, obtendo maior eficiência no transporte.

A presença de hidrogênio no meio transportado, principalmente originário do H₂S pode causar perda de ductilidade. Sendo o dano causado por hidrogênio uma das principais fontes de falhas, a compreensão dos mecanismos causadores é de fundamental importância.

O presente trabalho procura desenvolver o entendimento desses mecanismos por meio da relação entre a permeabilidade de hidrogênio no aço com a fragilização do material. O estudo foi realizado com amostras de tubo API 5L X80, chapa destinada a tubo API 5L X80 e tubo API 5L X65 Sour, sendo este último um aço que não apresenta fragilização induzida por Hidrogênio (HIC).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O aumento na demanda por petróleo e gás natural é uma realidade em todo o mundo. Levando a necessidade de exploração de novas reservas, fato que pode ser evidenciado com clareza no Brasil, com a descoberta e desenvolvimento de planos de exploração dos recursos do Pré-Sal. Essas reservas até então inexploradas estão localizadas, muitas vezes, em ambientes inóspitos. A exploração nesses ambientes esbarra em um problema tecnológico, pois as ligas utilizadas para produção de tubos devem oferecer viabilidade econômica e segurança para a retirada e transporte adequados dos recursos, uma vez que uma possível falha ocasionaria uma tragédia ambiental e prejuízo econômico (Dong, et al., 2010).

Para tal aplicação, os Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), ou aços microligados, são muito utilizados por apresentarem boas propriedades de resistência mecânica, tenacidade e elevado limite de escoamento, o que ocasiona uma redução na espessura do tubo, se comparado à produção de outras ligas e, assim, menor custo de produção (William, 1981), transporte e instalação e uma maior facilidade no processo de soldagem, além de possibilitar o transporte dos recursos com maiores pressões, e assim maior produtividade (volume transportado por tempo). (Caloi, 2008)

Apesar das boas propriedades apresentadas, os aços ARBL podem apresentar fragilização por hidrogênio, ocasionando fraturas que ocorrem sem evidências prévias e de longos comprimentos. No caso da extração de petróleo e gás natural, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um constituinte associado e o principal causador dessa fragilização, através da formação de hidrogênio atômico por meio de uma reação de catódica na superfície do aço, que penetra e se acumula em regiões de defeitos estruturais, formando moléculas de hidrogênio (H_2) e com isso ocasionando um aumento de pressão no interior do material. Atingindo um valor crítico de acúmulo de hidrogênio, podem ocorrer as indesejadas fraturas para alívio de tensões no material (Mohtadi-Bonab, et al., 2013).

2.2 Aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL)

Os aços ARBL podem seguir as especificações API (EUA), DIN (França e Alemanha), CSA (Canadá) e GOST (Rússia). A especificação API é utilizada mundialmente, sendo a base de grande parte dos projetos realizados, enquanto as outras são utilizadas localmente apenas.

São considerados aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) os aços com baixos teores de carbono, com valores entre 0,05% e 0,25%, além de baixo teor de manganês, podendo conter teores de até 2,0%. Além de carbono e manganês, os aços ARBL podem também possuir diversos elementos químicos em sua composição, como o vanádio, nióbio, níquel e titânio em menores concentrações, podendo atingir teores máximos de 0,1%. Esses aços são conhecidos como ARBL Microligados possuindo alta resistência mecânica devido à presença desses elementos (Batista, et al., 2003).

2.2.1 Elementos de liga

Cada elemento adicionado determina diferentes variações nas propriedades do aço, com isso seus teores devem ser muito bem conhecidos e controlados, a fim de obter o aço com as características desejadas. Segue, a seguir, uma lista dos principais constituintes dos aços ARBL e suas influências mais relevantes (Leandro, 2009):

- Carbono: o aumento no seu teor gera um aumento de resistência mecânica e não significa um aumento no custo de produção do aço, porém é prejudicial à tenacidade e pode também comprometer a soldabilidade do aço, o que é fundamental para produção de tubos com costura;
- Manganês: seu aumento gera um aumento na resistência mecânica e na resistência à fadiga, tendo a mesma característica do carbono de prejudicar a soldabilidade;
- Silício: além de favorecer a resistência mecânica, aumenta a resistência à corrosão, e também prejudica a soldabilidade;
- Enxofre: muito prejudicial, pois diminui a ductilidade, tenacidade e prejudica a

soldabilidade (devido a inclusões de MnS), sua vantagem é melhorar a usinabilidade;

- Fósforo: é favorável quanto ao limite de resistência e a resistência à corrosão, mas diminui a ductilidade e tenacidade, e acima de certos teores pode tornar o aço frágil;
- Cobre: aumenta a resistência à fadiga e à corrosão, porém é mais um elemento entre os que pioram a soldabilidade do aço;
- Níquel: é favorável quanto à resistência mecânica e à corrosão;
- Nióbio: pode ser considerado o principal elemento de liga dentre as microligas. Pequenos teores geram grande aumento nos limites de escoamento e de resistência, e permite grandes reduções nos teores de carbono e manganês;
- Titânio: aumenta o limite de resistência e melhora as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas.

2.2.2 Histórico

As primeiras evidências dos aços ARBL são da década de 30, quando o nióbio era utilizado em pequenas quantidades a fim de ocasionar endurecimento nos aços ferríticos-perlíticos, mas não foi obtida grande produção, pois não existia grande demanda para a sua aplicação, além de um elevado custo ocasionado pelo preço do nióbio na época.

Contudo, em meados dos anos 50 houve um aumento na necessidade de aços com melhores propriedades em relação a resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade para utilização na produção de tubulações, o que junto com a redução do custo dos elementos de liga gerou um maior interesse em desenvolver aços microligados (William, 1981).

O desenvolvimento de aços de baixa liga e alta resistência teve seu início na década de 60, com teores relativamente altos de carbono (0,2%) nos quais o vanádio era utilizado para conferir melhores propriedades mecânicas. Nessa época já eram produzidos os aços X42 e X52 (Gray, 2002).

Nas décadas seguintes, a produção dos aços X70 teve seu início impulsionado pela necessidade de exploração de petróleo em regiões mais distantes, que exigiam melhores

propriedades mecânicas por conta da fragilização do material pelas baixas temperaturas. Os aços X70 apresentavam menor teor de carbono e microconstituintes como o nióbio, vanádio e o titânio, e com grãos mais refinados de ferrita. Posteriormente, melhorias no processo de fabricação possibilitaram a produção de aços com estrutura de ferrita e bainita mais refinadas, podendo assim conter menores concentrações de carbono e melhores propriedades mecânicas devido ao menor tamanho de grão e presença de finos precipitados e elementos em solução sólida. Esse aço é conhecido como X80 (Gray, 2002).

Nos últimos anos pode ser evidenciado o desenvolvimento dos X120 que apresenta melhores propriedades e com isso a possibilidade de utilização em climas ainda mais extremos. E hoje existem muitas pesquisas e desenvolvimentos científicos visando a viabilidade da produção industrial desse aço (Koo, et al., 2004).

2.3 Norma American Petroleum Institute (API)

Com o objetivo de padronizar a comercialização e garantir a qualidade das tubulações de aços ARBL, a American Petroleum Institute desenvolveu um conjunto de normas técnicas que são seguidas mundialmente.

O Product Specification Level da API classifica os tubos em dois grandes grupos, os PSL 1 e PSL 2. Ambos os grupos abrangem praticamente os mesmos aços, com a diferença que um aço enquadrado no PSL 2 possui um maior rigor no que se refere a quantidade dos elementos químicos adicionados, além de maior controle nas propriedades mecânicas do material, enquanto os materiais presentes no PSL 1 podem apresentar uma maior flexibilidade quanto a composição e propriedades, sendo mais abrangentes. A escolha de um aço PSL 1 ou PSL 2 varia conforme a necessidade encontrada no emprego e condições de operação do tubo (American Petroleum Institute, 2008).

A quantidade de Carbono Equivalente (CE) é fundamental para controle das propriedades especificadas pela API, portanto é um fator que é sempre analisado quando se está

comercializando e utilizando um aço ARBL. Essa quantidade de carbono equivalente influencia em todas as propriedades mecânicas do material, e principalmente na sua soldabilidade. Seu cálculo pode ser obtido de duas formas, sendo um para teores de carbono de até 0,12% e outro para teores superiores ao patamar de 0,12%. Ambos os cálculos utilizam os teores de carbono e dos elementos de liga presentes, com pesos diferentes dependendo de qual a natureza do elemento.

Na Equação 1 tem-se apontado o cálculo do carbono equivalente para teores iguais ou inferiores a 0,12% (American Petroleum Institute, 2008).

$$\text{CE}_{\text{PCM}} = \% \text{C} + \% \text{Si}/30 + \% \text{Mn}/20 + \% \text{Cu}/20 + \% \text{Ni}/60 + \% \text{Cr}/20 + \% \text{Mo}/15 + \% \text{V}/10 + 5\% \text{B}$$

Equação 1

A Equação 2 apresenta o cálculo de carbono equivalente para teores superiores a 0,12% (American Petroleum Institute, 2008).

$$\text{CE}_{\text{IIW}} = \% \text{C} + \% \text{Mn}/6 + (\% \text{Cr} + \% \text{Mo} + \% \text{V})/5 + (\% \text{Ni} + \% \text{Cu})/15$$

Equação 2

Como já foi citado anteriormente, a valor do CE tem relação direta com a soldabilidade do aço, e em termos gerais pode se considerar que valores inferiores a 0,40 de carbono equivalente determinam aços com boa soldabilidade, enquanto superiores a 0,60 representam aços com uma baixa soldabilidade, e assim aços com teores intermediários (entre 0,40 e 0,60) apresentam soldabilidade média.

A Tabela 1 aponta as principais diferenças entre aços das duas categorias citadas, evidenciando o maior rigor presente na PSL 2, enquanto a Tabela 2 e a Tabela 3 mostram as propriedades e composições dos aços segundo as duas classificações.

Tabela 1 - Diferenças básicas entre níveis PSL 1 e PSL 2. Modificado (American Petroleum Institute, 2008).

Parâmetro	PSL1	PSL2
Grau	A25 até X70	B até X80
Tipo de extremidade do tubo	Rosca, bisel, topo, especial	Topo
Soldagem do cordão	Qualquer processo	Qualquer processo, exceto soldagem a laser
max %C para tubo sem costura	0,28% para grau B e superiores	0,24%
max %C para tubos com costura	0,26% para grau B e superiores	0,22%
max %P	0,030% para grau A e superiores	0,025%
max % S	0,030%	0,015%
Carbono equivalente	Sob exigência do cliente	Máximo para cada grau
L.E. Máximo	Não especificado	Máximo para cada grau
L.R. Máximo	Não especificado	Máximo para cada grau
Tenacidade à fratura	Não especificada	Exigida para todos os graus
Inspeção não-destrutiva do cordão de solda	Não obrigatória	Obrigatória
Reparo por soldagem do corpo do tubo, chapa ou <i>skelp</i>	Permitido	Não permitido
Rastreabilidade	Não obrigatória	Obrigatória

Tabela 2 - Composição química e propriedades mecânicas dos aços API 5L sob especificação PSL 1. Modificado (American Petroleum Institute, 2008).

Grau	C	Mn	P	S	Outros	L.E. (MPa)	L.R. (MPa)
	%max	%max	%max	%max		min	min
Tubos sem costura							
A25-I	0,21	0,60	0,030	0,030	-		
A25-II	0,21	0,60	0,045-0,080	0,030	-	172	310
A	0,22	0,90	0,030	0,030	-	207	331
B	0,28	1,20	0,030	0,030		241	414
X42	0,28	1,30	0,030	0,030		290	414
X46	0,28	1,40	0,030	0,030		317	434
X52	0,28	1,40	0,030	0,030	Nb +V +Ti < 0,15%	359	455
X56	0,28	1,40	0,030	0,030		386	490
X60	0,28	1,40	0,030	0,030		414	517
X65	0,28	1,40	0,030	0,030		448	531
X70	0,28	1,40	0,030	0,030		483	565
Tubos com costura							
A25-I	0,21	0,60	0,030	0,030	-		
A25-II	0,21	0,60	0,045-0,080	0,030	-	172	310
A	0,22	0,90	0,030	0,030	-	207	331
B	0,26	1,20	0,030	0,030		241	414
X42	0,26	1,30	0,030	0,030		290	414
X46	0,26	1,40	0,030	0,030		317	434
X52	0,26	1,40	0,030	0,030	Nb +V +Ti < 0,15%	359	455
X56	0,26	1,40	0,030	0,030		386	490
X60	0,26	1,40	0,030	0,030		414	517
X65	0,26	1,45	0,030	0,030		448	531
X70	0,26	1,65	0,030	0,030		483	565

Tabela 3 - Composição química e propriedades mecânicas dos aços API 5L sob especificação PSL 2. Modificado (American Petroleum Institute, 2008).

Grau	C	Mn	P	S	Outros	L.E. (MPa)		L.R. (MPa)	
	%max	%max	%max	%max		min	max	min	max
Tubos sem costura									
B	0,24	1,20	0,025	0,015	Nb +V +Ti < 0,15%	241	448	414	758
X42	0,24	1,30	0,025	0,015		290	496	414	758
X46	0,24	1,40	0,025	0,015		317	524	434	758
X52	0,24	1,40	0,025	0,015		359	531	455	758
X56	0,24	1,40	0,025	0,015		386	544	490	758
X60	0,24	1,40	0,025	0,015		414	565	517	758
X65	0,24	1,40	0,025	0,015		448	600	531	758
X70	0,24	1,40	0,025	0,015		483	621	565	758
X80	0,24	1,40	0,025	0,015		552	690	621	827
Tubos com costura									
B	0,22	1,20	0,025	0,015	Nb +V +Ti < 0,15%	241	448	414	758
X42	0,22	1,30	0,025	0,015		290	496	414	758
X46	0,22	1,40	0,025	0,015		317	524	434	758
X52	0,22	1,40	0,025	0,015		359	531	455	758
X56	0,22	1,40	0,025	0,015		386	544	490	758
X60	0,22	1,40	0,025	0,015		414	565	517	758
X65	0,22	1,45	0,025	0,015		448	600	531	758
X70	0,22	1,65	0,025	0,015		483	621	565	758
X80	0,22	1,85	0,025	0,015		552	690	621	827

2.4 Danos originados pela presença de H₂S

Como apontado anteriormente, a utilização dos aços ARBL para tubulações de petróleo e gás natural deve obter um elevado nível de confiabilidade, pois falhas sempre estarão associadas a grandes catástrofes e perdas financeiras. Os principais mecanismos de falha são os mecanismos relacionados com alguma forma de fragilização associada com a presença de hidrogênio. O controle desse tipo de fragilização deve ser rigoroso, pois é difícil se prever o seu aparecimento.

A seguir são listados seis tipos de mecanismos ocasionados por hidrogênio, sendo que os quatro primeiros estão relacionados com a presença de H₂S:

- Fragilização pelo Hidrogênio (Hydrogen Embrittlement - HE)
- Fratura Induzida pelo Hidrogênio (Hydrogen Blistering ou Hydrogen Induced Cracking - HIC)
- Corrosão sob Tensão na Presença de Sulfeto (Sulfide Stress Corrosion Cracking ou Sulfide Stress Cracking – SSC)
- Trinca Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Crack - SOHIC)
- Ataque pelo Hidrogênio (Hydrogen Attack) – em alta temperatura
- Fratura por Formação de Hidretos (Cracking from Hydride Formation)

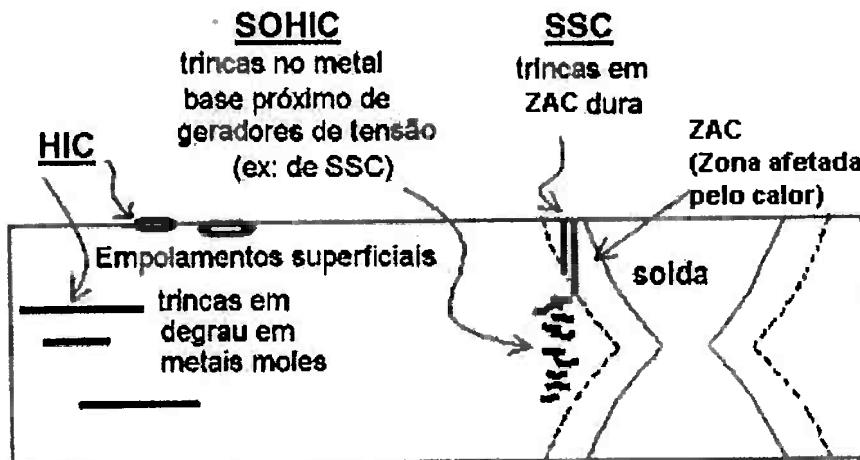
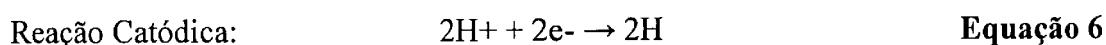
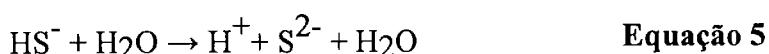
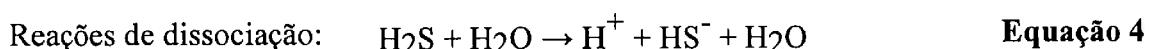
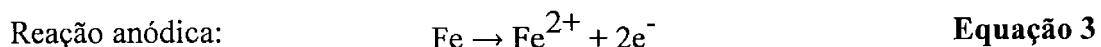


Figura 1 - Desenho esquemático dos principais tipos de mecanismos de danos ocasionados pela presença de hidrogênio. Modificado (Leandro, 2009).

O sulfeto de hidrogênio presente no interior das tubulações utilizadas para a extração e transporte de petróleo e gás natural, origina uma reação eletroquímica que produz hidrogênio atômico por meio das seguintes reações:



O hidrogênio atômico pode se combinar na superfície do tubo formando gás hidrogênio e com isso não ocasionando maiores problemas para o sistema, mas nem todo hidrogênio transforma-se em gás H₂, parte desses átomos são adsorvidos no aço. A presença de substâncias químicas no eletrólito, como o enxofre e o fósforo, aumentam a

adsorção de hidrogênio, pois funcionam como inibidores para a formação de moléculas de H₂. Os hidrogênios adsorvidos acumulam-se em regiões onde existem defeitos estruturais, como lacunas, inclusões, zonas micro segregadas e contornos de grão (Kim, 2008).

Esse acúmulo no interior do material é responsável pela fragilização por hidrogênio (HE), fenômeno relacionado com a capacidade de absorção de energia pelo aço sem que ocorra a formação de uma fratura. A fragilização está relacionada com o surgimento dos outros danos apontados, assim a ocorrência da fragilização por diversos mecanismos, como a formação de hidretos, ou a maior solubilidade em pontas de trincas, faz com que seja facilitado o aparecimento de fraturas (Kim, 2010).

A ocorrência da fratura induzida por hidrogênio – HIC - é o principal mecanismo de falha nas tubulações utilizadas na indústria petroquímica. É ocasionado pelo acúmulo dos hidrogênios atômicos no interior do aço, mais especificamente em inclusões ou descontinuidades, acarretando na sua reação e formação de hidrogênio molecular (H₂), que possui tamanho muito superior ao atômico, e com isso menor mobilidade, ficando aprisionado. O aumento dessa concentração de hidrogênio molecular no aço leva a um aumento na pressão no interior das descontinuidades podendo assim gerar uma trinca e/ou seu crescimento. Na Figura 2 observa-se uma falha provocada por HIC.



Figura 2 - Trinca induzida por hidrogênio (Leandro, 2009).

A Figura 3 representa o mecanismo de formação do hidrogênio atômico a partir do H⁺ e dos elétrons liberados na superfície do aço, e a sua difusão, sendo aprisionado em regiões

preferenciais, como pontas de inclusões e a formação de moléculas após elevações nas concentrações desse elemento. Com essa grande concentração de H₂, as pontas das inclusões concentram grandes pressões e acabam por formar trincas (Hulka, 1985).

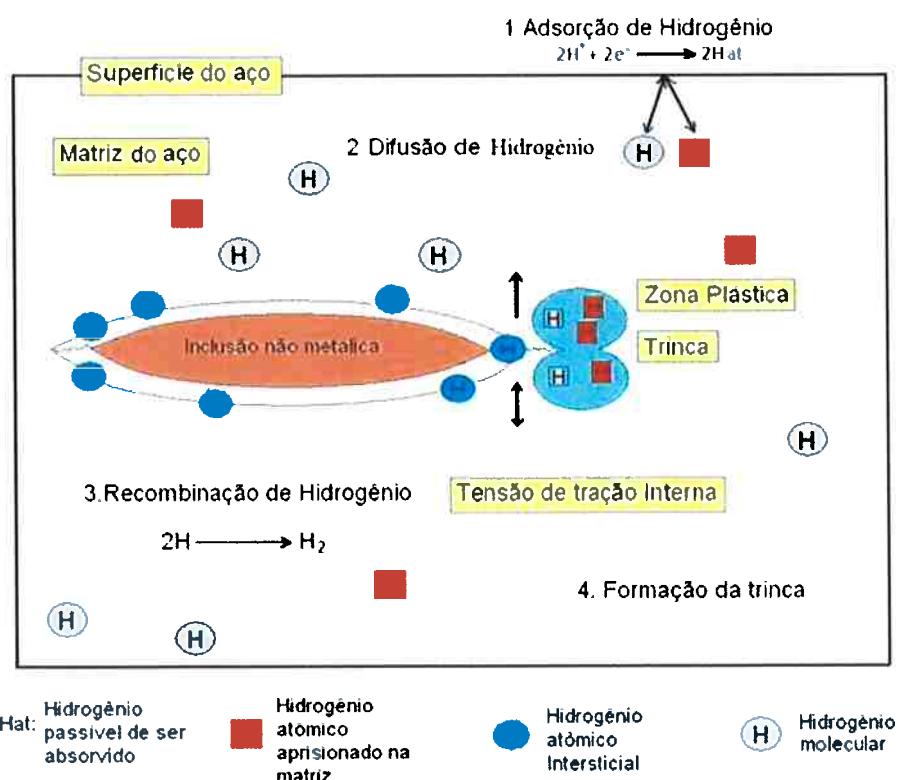


Figura 3 - Esquema do mecanismo de nucleação da trinca na presença de inclusões alongadas e hidrogênio. Modificado (Hulka, 1985).

2.5 Sítios de ancoramento de hidrogênio

O hidrogênio presente no metal possui alto coeficiente de difusão, portanto o acúmulo prejudicial à estrutura do aço ocorre apenas em sítios específicos de aprisionamento (*traps*), que fixam o hidrogênio atômico elevando consideravelmente a energia necessária para movimentá-lo. Nesse contexto, são definidos os *traps* saturáveis e irreversíveis (Shewmon, 1989):

- *Traps* saturáveis, no caso em que os sítios aprisionam o hidrogênio atômico com

uma energia de ligação que pode ser superada por agitação térmica, podendo se separar o átomo de hidrogênio do *trap*.

- *Traps* irreversíveis, que são as estruturas nas quais o hidrogênio aprisionado possui uma energia de ligação com o sítio superior à energia de ativação para difusão e com isso o átomo fica impossibilitado de continuar se difundindo.

Nos aços os *traps* saturáveis e irreversíveis são: contornos de grão, discordâncias e contornos de partículas de segunda fase. Tanto a quantidade quanto a forma e distribuição dos precipitados vão influenciar na difusividade e no ancoramento do hidrogênio atômico (Hincapie, 2012).

2.6 Permeabilidade de Hidrogênio

A difusão mostrada na Figura 3, juntamente com a permeabilidade tem estreita relação com o tipo de microestrutura presente no aço e, portanto, aços de diferentes microestruturas apresentarão diferentes comportamentos quanto as propriedades apontadas. Pode-se notar na Figura 4 que aços com ferrita acicular apresentam permeabilidade significativamente inferior se comparada a aços com bainita ou perlita degenerada (Park, 2008).

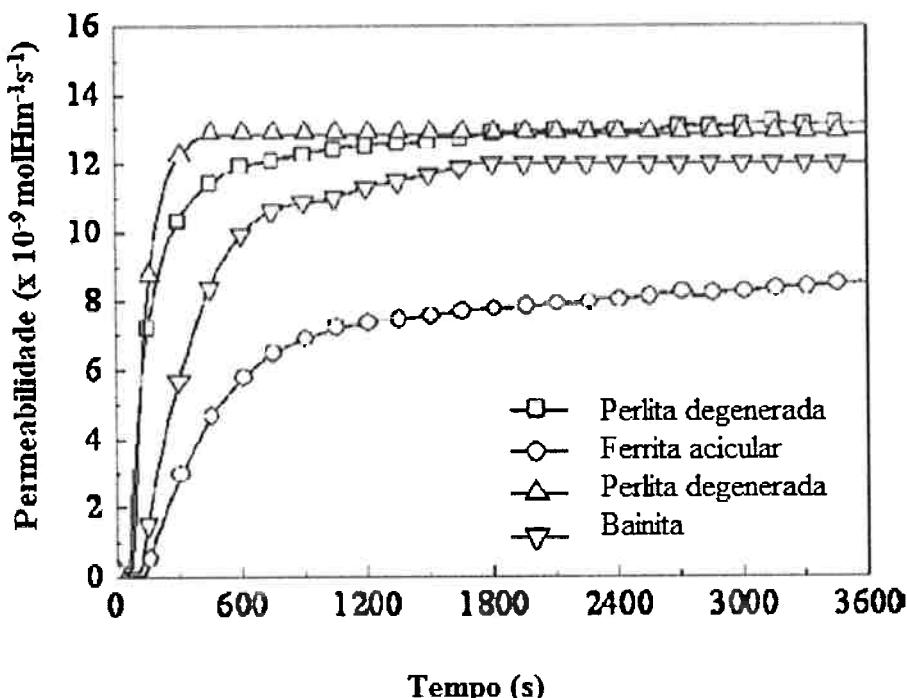


Figura 4 - Permeabilidade do hidrogênio em aços de diferentes microestruturas.

Modificado (Park, 2008).

As propriedades de difusividade e permeabilidade de hidrogênio exercem relação estreita com o acúmulo do mesmo dentro do material, e consequentemente com a origem de fraturas causadas pela sua presença. Como demonstrado no estudo de Park (2008), aços com microestrutura ferrítica acicular apresentam melhores propriedades de resistência à fratura e maior resistência à fragilização por hidrogênio, por apresentarem menor difusividade e permeabilidade.

2.7 Ensaio de Permeabilidade

Para analisar a relação entre diferentes tipos de aços ARBL e seu comportamento relacionado com a fratura por hidrogênio, este trabalho realizou uma análise comparativa de permeabilidade de hidrogênio.

A permeabilidade do hidrogênio é controlada pela difusão desse elemento dentro do aço, portanto um aço com maior difusão de hidrogênio apresentará uma maior permeabilidade. Em princípio, poder-se-ia esperar que maiores valores desses parâmetros estariam relacionados com uma maior probabilidade de surgimento de regiões fragilizadas e fraturas por hidrogênio. No entanto, esses dois parâmetros não são suficientes para indicar qual é a quantidade de hidrogênio aprisionado pelos *traps*, nem tão pouco, indicar sua distribuição na matriz do aço, que são os fatores importantes para a iniciação de uma trinca.

No ano de 1962, Devanathan e Stachurski (Devanathan, et al., 1962) descreveram um ensaio no qual é possível observar e até mesmo quantificar a concentração de hidrogênio atômico difundido pelo metal analisado. O ensaio é realizado em uma célula constituída por dois compartimentos (o anódico e o catódico) que apresentam sua interligação feita por uma membrana metálica (metal que se deseja obter os valores de permeabilidade). O compartimento anódico contém um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, enquanto o compartimento catódico é composto por um eletrodo auxiliar.

A corrente catódica aplicada faz com que hidrogênio atômico seja produzido na interface do metal que está em contato com o compartimento catódico. Este hidrogênio é em parte absorvido pelo metal e difundido por meio de sua espessura. Ao chegar à interface oposta, o hidrogênio atômico se transforma em íon novamente e passa para a solução. Esse mecanismo da origem a uma corrente elétrica que é proporcional ao fluxo desse elemento pelo metal, podendo assim se determinar a sua permeabilidade (Devanathan, et al., 1962).

2.8 Resistência à corrosão do X80 e do X65 Sour

Trabalhos anteriores realizados no LabH₂S foram desenvolvidos com o objetivo de caracterizar a resistência à corrosão de aços X65. Segundo Hincapie (2012), o aço API 5L X65 Sour apresenta maior resistência à corrosão, nas soluções A e B da norma NACE TM0284-2003, do que aços API 5L X65 não-Sour.

Em seu trabalho, Okamoto (2010) realizou o estudo sobre o surgimento e propagação de trincas para os aços X80 e X65 para a solução A da norma NACE TM 0284-2003 e como resultado concluiu que tanto o tubo quanto a chapa de aço X80 apresentaram trincas induzidas por hidrogênio. O trabalho de Hincapie (2012) corrobora o resultado encontrado por Okamoto (2010), uma vez que em ambos o aço X65 não apresentou trincas induzidas pelo hidrogênio nos ensaios realizados com base na norma NACE TM 0284-2003.

É relevante informar que o presente trabalho foi realizado com as mesmas amostras de Chapa destinada a API 5L X80, tubo API 5L X80 e tubo API 5L X65 Sour caracterizadas nos trabalhos de Hincapie (2012) e Okamoto (2010).

3 Objetivos

Analisar a permeabilidade de hidrogênio dos aços API 5L X80 (na forma de chapa e tubo) e API 5L X65-Sour relacionando, esta propriedade, com a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio, na presença de H₂S, por meio de equações que permitem obter a difusividade aparente do hidrogênio, a concentração máxima de hidrogênio no material e o número de *traps* por unidade de volume.

4 Procedimento experimental

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais realizados com o objetivo de estudar a relação entre permeabilidade e trincamento induzido por hidrogênio. Para determinar a permeabilidade de hidrogênio foi realizada a preparação das amostras, a niquelação das mesmas e, por fim, o ensaio de permeabilidade de acordo com o procedimento instituído no LabH₂S do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/USP).

4.1 Preparação de amostras

A preparação das amostras consiste na adequação dos materiais utilizados para o processo de niquelação e posteriormente no ensaio de permeabilidade. Para tal foi necessário o corte de amostras, o lixamento até a granulometria desejada e o controle da espessura das mesmas.

4.1.1 Materiais e Equipamentos

Foram utilizadas amostras de tubos X80 e X65 e de chapa para conformação de tubo X80 disponíveis no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do PMT/EPUSP. As composições químicas (Tabela 4) e dimensões dos tubos (Tabela 5) descritas são informações disponíveis nos arquivos do LPE.

Tabela 4 - Composições químicas das amostras (porcentagem em massa).

Amostra	C	S	N	O	Al	Si	P	Co
X65 Sour	0,04	0,001	0,004	-	0,034	0,33	0,005	-
X80 Tubo	0,07	0,001	0,004	-	0,035	0,33	0,005	-
X80 Chapa	0,0679	0,003	-	-	0,0243	0,193	0,0192	0,0189
Amostra	Ti + Nb + V			Cr	Mn	Ni	Cu	Mo
X65 Sour	0,059			0,163	1,52	0,012	0,013	0,003
X80 Tubo	0,057			0,164	1,79	0,002	0,013	0,13
X80 Chapa	0,104			0,189	1,83	0,0165	0,0115	0,245

Tabela 5 - Dimensões e identificação das amostras de tubos.

Identificação do tubo	Diâmetro externo (cm)	Diâmetro interno (cm)	Espessura (mm)	Perímetro externo médio (cm)	Perímetro externo calculado (cm)	Altura da amostra (cm)
X80	51	47	19	160	160,14	40
X65	45,5	40,5	22	143	142,87	40

Os equipamentos utilizados para a preparação das amostras foram:

1. Isomet 1000 da Buehler, modelo Precision Saw. (Figura 5)

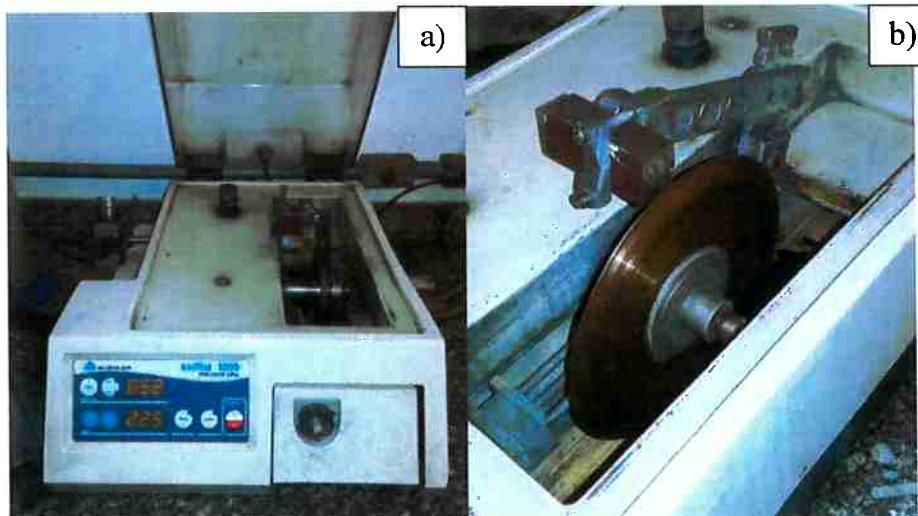


Figura 5 - a) Isomet 1000 da Buehler, modelo Precision Saw. **b)** Amostra sendo cortada com a espessura de 1,0 mm.

2. Lixadeira Polipan-U da Pantec. (Figura 6)



Figura 6 - Lixadeira Polipan-U da Pantec

3. Lixas de grana #100, #240, #320, #400, #600, #1200.

4. Micrômetro.

4.1.2 Métodos

As amostras que inicialmente estavam cortadas em tarugos de 20mm x 20 mm x 100 mm foram cortadas na Isomet 1000 da Buehler, a fim de se obter amostras com espessuras próximas à 1 mm.

Após cortadas, as chapas foram lixadas para que se adequassem para o processo de niquelação. Para isso a superfície que receberia a camada de níquel foi lixada até a granulometria de #1200, enquanto a face oposta foi lixada até #600.

Depois de lixadas, as amostras tiveram suas espessuras medidas pelo micrômetro.

4.2 Niquelação

Segundo a norma ASTM G148-2003, pode ser necessário recobrir a face de saída do hidrogênio com uma camada de paládio ou níquel, a fim de proteger a superfície da amostra, mantendo assim suas propriedades inalteradas. Por conta da disponibilidade do

LabH₂S e pelo conhecimento adquirido em trabalhos anteriores, foi realizado o recobrimento com níquel (ASTM G148, 2003).

O procedimento adotado foi desenvolvido anteriormente pelo estudo realizado por Doyama (2013) o método descrito foi o que apresentou melhor eficiência dentre as variações analisadas. (Doyama, 2013)

4.2.1 Materiais e Equipamentos

Os materiais e equipamentos utilizados para a etapa de niquelação das amostras foram:

1. Amostras lixadas até as granulometrias de #600 e #1200.
2. Álcool etílico.
3. Solução de niquelação, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Composição da solução para niquelação

Solução para Niquelação	
Componente	% em massa
NiSO ₄ .7H ₂ O	15%
NH ₄ Cl	1,5%
H ₃ BO ₃	1,5%
H ₂ O destilada e deionizada	82%

4. Ultrassom da Quimis, modelo Q335D. (Figura 7)



Figura 7 - Ultrassom modelo Q335D da Quimis

5. Álcool etílico.
6. Algodão.
7. Filme plástico adesivo *Contact®*.
8. Célula eletrolítica do tipo balão volumétrico. (Figura 8)

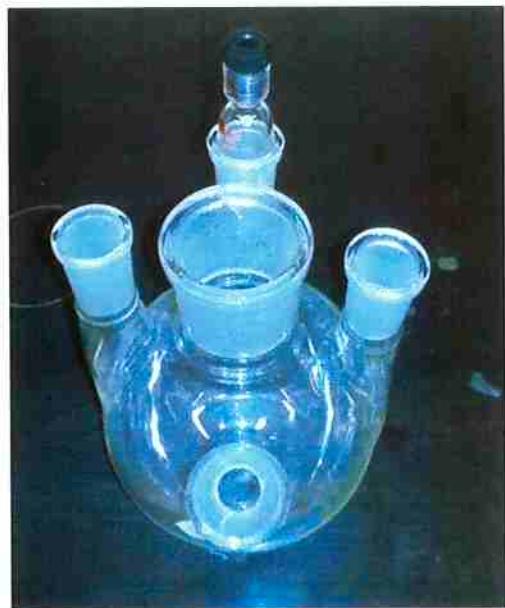


Figura 8 - Célula eletrolítica do tipo balão volumétrico.

9. Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado.
10. Contra eletrodo de níquel.
11. Potenciómetro da EG&G Instruments, modelo 362. (Figura 9)



Figura 9 - Potenciómetro modelo 362 da EG&G Instruments

4.2.2 Métodos

As amostras lixadas foram lavadas com detergente e água destilada e então submersas em aproximadamente 50 mL de álcool etílico e submetidas a ultrassom por 3 minutos no equipamento da Quimis, modelo Q335D. Este processo se faz necessário a fim de retirar resíduos de gordura, o que seria prejudicial para a aderência e uniformidade da camada de níquel.

Para que apenas um lado fosse niquelado, foi aplicada uma camada de filme adesivo *Contact®*, protegendo a camada que deveria permanecer inalterada. Este procedimento evita que seja necessário o lixamento da amostra a fim de retirar a camada de níquel do lado de entrada do hidrogênio no ensaio de permeabilidade. Este lixamento poderia ser uma fonte de erros, como riscos e irregularidades na amostra.

A amostra foi presa no suporte para ser suspensa na solução dentro da célula eletrolítica e o conjunto da amostra com o suporte foi posicionado a fim de deixar a área a ser niquelada em contato com a solução. O controle da área submersa é relevante, pois a área niquelada exerce relação direta com a corrente aplicada.

A célula foi montada com o eletrodo de calomelano saturado e um eletrodo de níquel como contra eletrodo. O processo foi controlado pelo Potenciómetro da EG&G Instruments, modelo 362, com aplicação de potencial catódico para a densidade de corrente de 1 mA.cm^{-2} . A duração da niquelação de cada amostra foi de 10 minutos.

Com o fim da niquelação, a amostra foi rapidamente retirada da solução e agitada em um bêquer com água destilada, a fim de cessar a reação, mantendo a camada de níquel homogênea. A camada de filme plástico foi retirada e a amostra foi limpa novamente com álcool etílico e algodão.

4.3 Ensaio de permeabilidade de hidrogênio

O ensaio que foi realizado neste trabalho foi implementado no LPE pelo trabalho de Doyama (2013), seguindo o arranjo experimental e os eletrólitos utilizados no trabalho de Zhang et al. (Zhi, et al., 2012), por apresentar grande afinidade com a área de pesquisa desenvolvida no LPE.

4.3.1 Materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos utilizados para o ensaio de permeabilidade foram:

1. Ácido acético (CH_3COOH).
2. Cloreto de sódio (NaCl).
3. Célula de permeabilidade de hidrogênio (Figura 10).



Figura 10 - Célula de permeabilidade de hidrogênio durante o ensaio.

4. Contra eletrodo de platina.
5. Eletrodo de referência de Ag/AgCl .
6. Tubos de entrada e saída para os gases e soluções.
7. Painel de injeção de gases (Figura 11).



Figura 11 - Painel de injeção de gases.

8. Recipientes para desaeração das soluções (Figura 12).

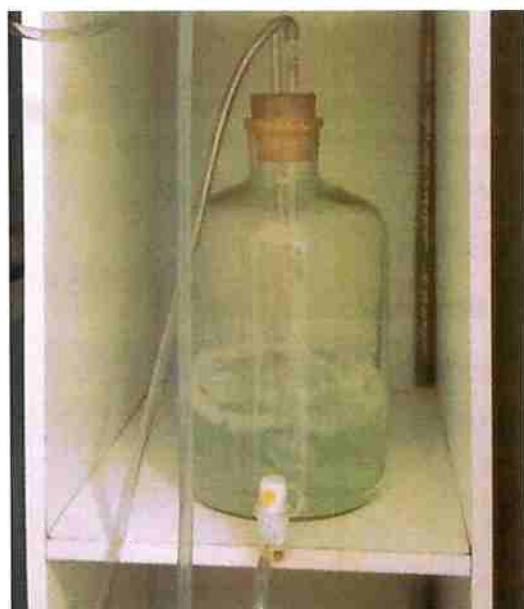


Figura 12 - Garrafão utilizado para desaeração das soluções

9. Cilindros de N₂ e H₂S.

10. Potenciómetro 273A da EG&G Princeton Applied Research (Figura 13).



Figura 13 - Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research.

11. Programa Electrochemistry PowerSuite, versão 2.58, 2003.

4.3.2 Métodos

Os eletrólitos utilizados foram preparados com 0,2 M NaOH e com 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH e armazenados nos garrafões. As duas soluções foram desaeradas por 1 hora por meio da injeção de N₂.

As amostras niqueladas apresentavam espessuras variadas por conta de imprecisões nos aparelhos de corte e pelo desgaste na etapa de lixamento. A espessura de cada amostra utilizada nos ensaios foi medida e os valores obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Espessura das amostras utilizadas em mm.

Amostra	X80		X65 Sour
	Chapa	Tubo	
1	1,33	1,13	1,14
2	0,93	0,97	0,94
3	0,88	0,90	1,23

A Figura 14 apresenta uma amostra após a realização do ensaio de permeabilidade de hidrogênio, pode-se notar na Figura 14 a) a corrosão na superfície não niquelada, provocada pela solução A, empregada no ensaio.

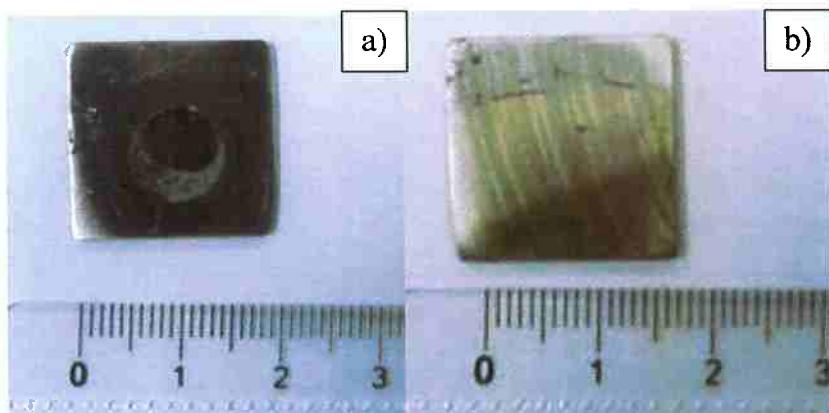


Figura 14 - Amostra 1 do aço X65 após o ensaio de permeabilidade. a) superfície não niquelada da amostra. b) Superfície niquelada da amostra

A célula de permeabilidade de hidrogênio foi montada com a amostra posicionada entre as aberturas centrais com a face niquelada voltada para a célula de oxidação de hidrogênio, como esquematizado na Figura 15.

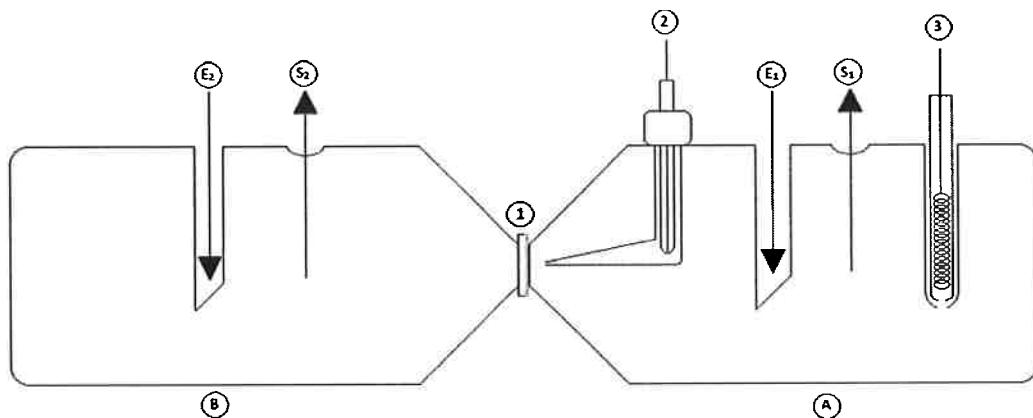


Figura 15 - Arranjo experimental da célula de permeabilidade de hidrogênio (Doyama, 2013)

Tabela 8 - Legenda referente ao arranjo experimental apresentado na Figura 15.

A	Célula eletroquímica de oxidação de hidrogênio
B	Célula eletroquímica de geração de hidrogênio
1	Amostra
2	Eletrodo de referência (Ag/AgCl)
3	Contra-eletrodo (Platina)
E₁	Tubo de entrada da célula de oxidação de hidrogênio
S₁	Tubo de saída da célula de oxidação de hidrogênio
E₂	Tubo de entrada da célula de geração de hidrogênio
S₂	Tubo de saída da célula de geração de hidrogênio

A célula foi conectada a todas as tubulações e eletrodos descritos na Figura 15. Após o término da montagem e a checagem de que não havia nenhum tipo de vazamento, foi borbulhado N₂ por 20 minutos, retirando todo o ar presente no interior das células.

Após o término da montagem dos equipamentos, a injeção de N₂ é finalizada e a solução de 0,2 M NaOH desaerada é introduzida na célula de oxidação. Na sequência o fluxo de N₂ é retomado para uma nova desaeração com duração de 5 minutos.

O potenciostato foi conectado no arranjo experimental pelo eletrodo de referência, pelo contra eletrodo e pela amostra. Com o potenciostato devidamente conectado, foi feita a

primeira polarização, com o objetivo de retirar a maior quantidade possível de hidrogênio presente no aço antes do início do experimento. A polarização anódica foi realizada com uma sobretensão de 200mV. A densidade de corrente foi medida em função do tempo e a primeira polarização finalizou quando se obteve patamares estáveis desta medida (ordem de nanoampéres por cm²). A duração desta etapa foi de 5 minutos.

Após a retirada do hidrogênio, o programa Power Suite foi configurado para o ensaio de permeabilidade de hidrogênio. Nessa etapa, deseja-se medir a quantidade de hidrogênio que atravessa a chapa de metal, a partir da sua redução na face exposta ao eletrólito contendo H₂S, difusão pelo metal e oxidação na superfície niquelada.

O início desta etapa se dava com o *setup* do potenciómetro com sobretensão anódica de 150 mV, registrando uma corrente praticamente nula, devido à retirada anterior de hidrogênio. A solução de 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH desaerada era inserida na célula vazia até que a amostra estivesse totalmente imersa. Na sequência, tinha início a injeção de H₂S. O gás excedente da célula que recebeu o H₂S era borbulhado em um vasilhame contendo solução de 10% NaOH para sua neutralização.

Observou-se que a densidade de corrente iniciava o crescimento minutos depois, por conta do tempo de adsorção e difusão no metal. Após esse início, a densidade de corrente apresentou um crescimento brusco, tendendo a estabilizar, formando um patamar de valor constante.

Após estabilização da densidade de corrente, o fluxo de H₂S era interrompido e era borbulhado N₂ a fim de retirar o H₂S presente na célula. Esta etapa causa oscilações na medida de densidade de corrente. Na sequência a solução era retirada por meio da injeção de N₂ e o valor de densidade de corrente decaía, uma vez que não havia mais hidrogênio adsorvendo no metal.

Como resultado do ensaio é obtida a curva de densidade de corrente em função do tempo, que descreve a permeabilidade de hidrogênio no metal em função do tempo, apontando assim o valor do seu patamar como a máxima saturação de hidrogênio característica do metal.

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Inicialmente, apresentam-se os resultados dos ensaios de permeabilidade por meio de curvas de densidade de corrente em função do tempo. Em seguida estão apresentadas as formulações matemáticas e os resultados obtidos com o cálculo da difusividade aparente e concentração máxima do hidrogênio atômico e do número de *traps* por unidade de volume. Por fim, apresentam-se as micrografias, relacionando as informações obtidas com susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio para cada aço estudado.

5.1 Permeabilidade de hidrogênio

Como resultados dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio foram obtidos curvas de corrente (em A) por tempo. Os ensaios foram realizados em duas etapas, gerando duas curvas para cada amostra, que podem ser observadas nas Figuras 16 a 20.

Antes da realização do ensaio de permeabilidade, é necessário remover o hidrogênio em solução sólida da amostra. Para isso, foi aplicada ao sistema uma sobretensão anódica de 200 mV por 5 minutos, como padronizado no procedimento do LabH₂S. A Figura 16 representa as curvas médias de decaimento da densidade de corrente em função do tempo, sendo que cada curva é constituída pela média entre os decaimentos de cada uma das três amostras ensaiadas para cada material.

Nota-se que ao final da etapa de remoção do hidrogênio, os decaimentos tendiam a valores muito pequenos e, portanto, demonstrando uma tendência de estabilização do valor final, na ordem de 10⁻⁶ A.

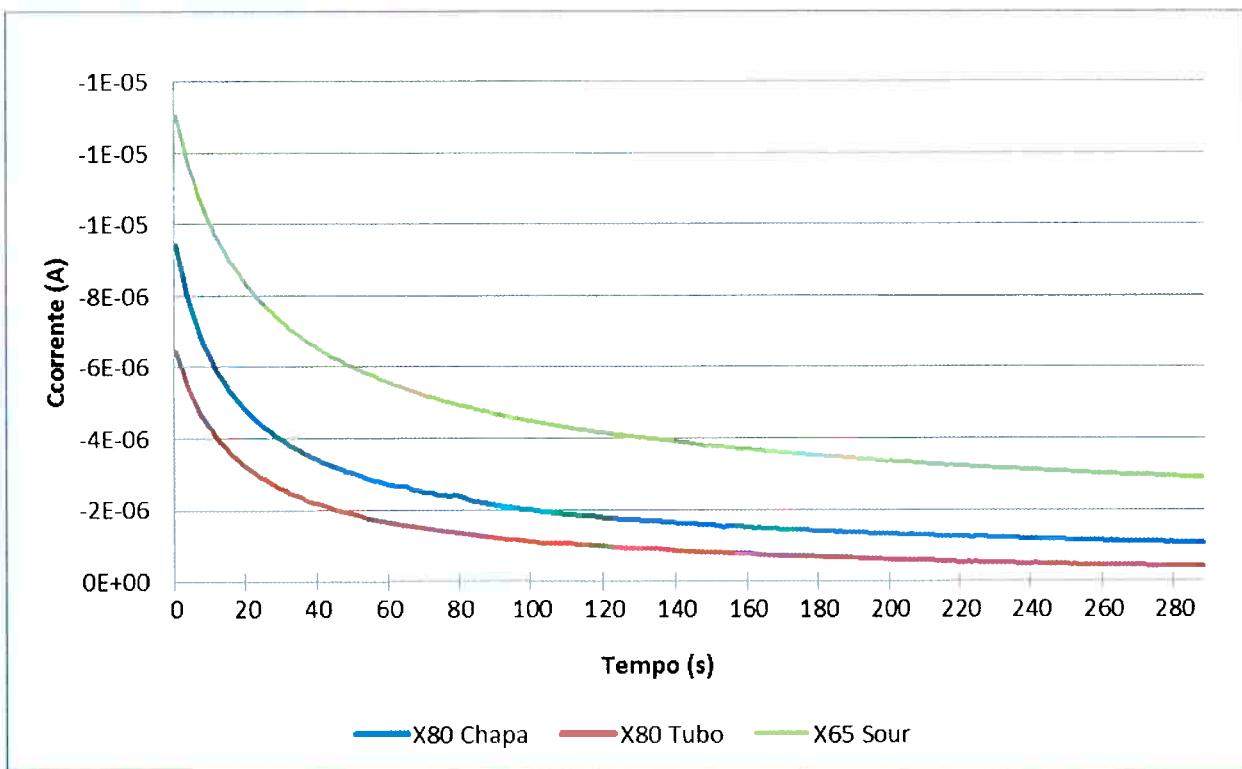


Figura 16 - Curvas de decaimento médio da corrente em função do tempo (o sinal negativo da corrente indica que é uma reação catódica). Área exposta: $0,8 \text{ cm}^2$.

Nota-se na Figura 16 que o decaimento dos aços X80 foi mais intenso se comparado ao X65 Sour, tanto com as amostras da chapa quanto as do tubo, indicando que a redução do hidrogênio que estava em solução sólida foi mais eficiente para este aço.

O ensaio de permeabilidade foi realizado logo após a retirada do hidrogênio e as curvas obtidas a partir deste ensaio estão apresentadas nas Figuras 17, 18 e 19. Observa-se que nas curvas citadas, houve um período inicial no qual a densidade de corrente foi praticamente nula, pois tanto a amostra quanto a célula encontravam-se inicialmente sem hidrogênio. Esse período de baixa densidade de corrente corresponde ao tempo necessário para o hidrogênio adsorver e difundir pela amostra, chegando à superfície de saída da amostra. Após esse período inicial, nota-se o aumento da corrente até um nível no qual a mesma estabilizou, atingindo um estado estacionário e permanecendo nele até que a introdução de H_2S fosse interrompida.

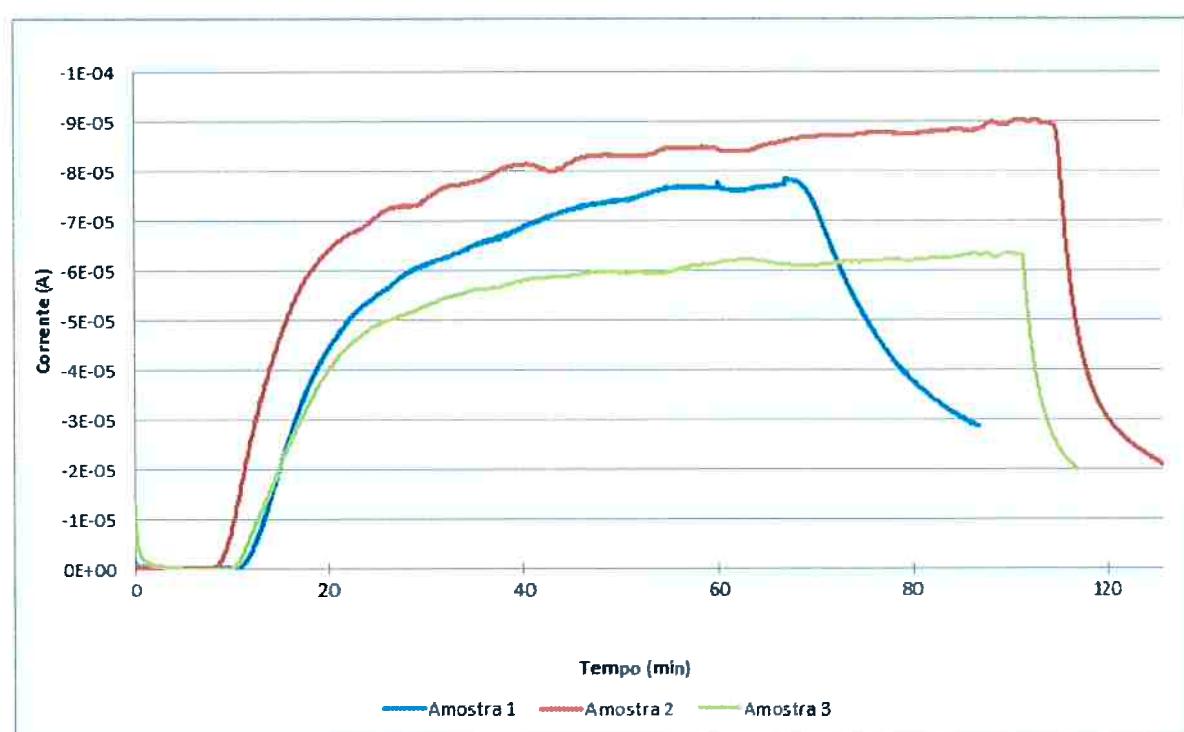
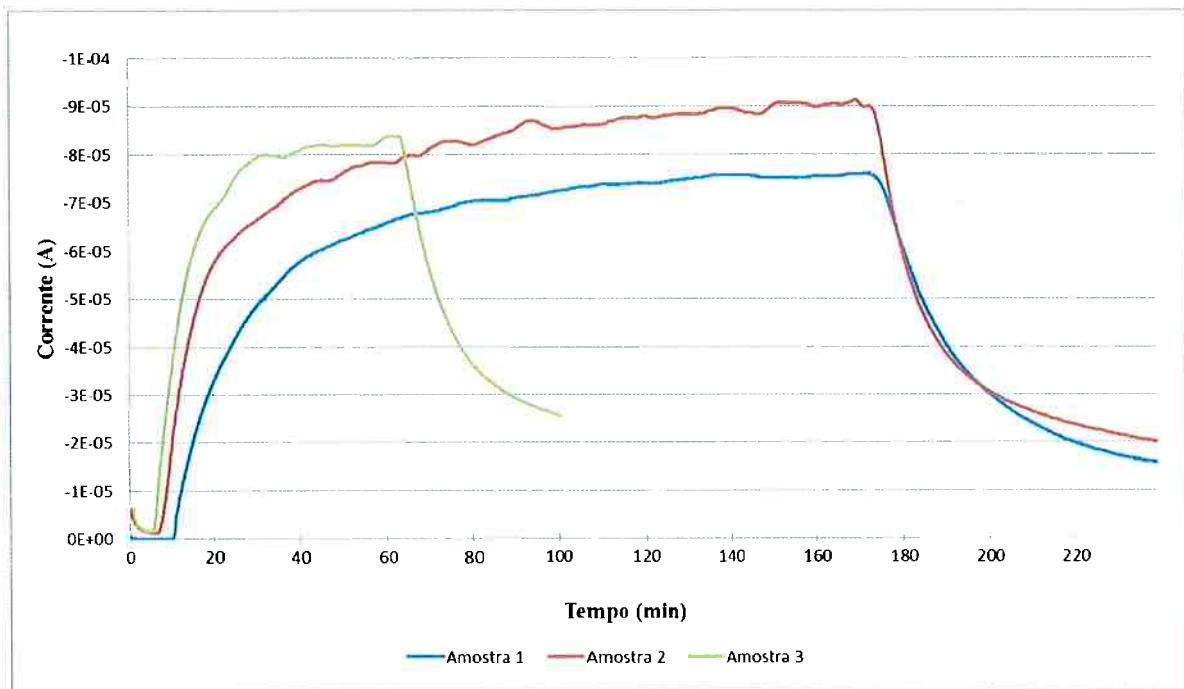


Figura 18 - Curva de permeabilidade de hidrogênio para amostras do tubo X80

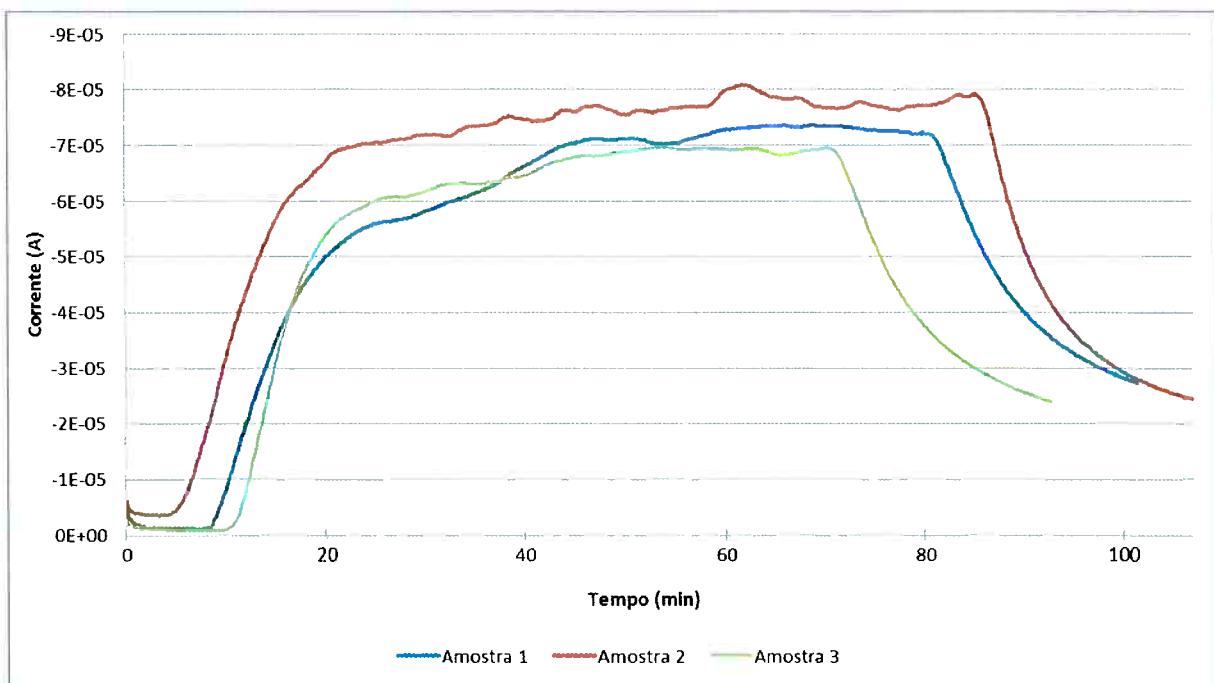


Figura 19 - Curva de permeabilidade de hidrogênio para amostras do tubo do aço X65 Sour

As curvas de permeabilidade obtidas foram coerentes com as encontradas na literatura (Boes, et al., 1975). E a grande dispersão obtida entre as amostras de um mesmo material é apontada nessa literatura como uma desvantagem desse procedimento. É possível notar que as amostras dos materiais de aço X80 apresentaram maior dispersão se comparadas às amostras de tubo do aço X65 Sour.

A razão da dispersão associada ao método, aqui adotado, se deve ao fato de que a aplicação de uma mesma sobretensão (150 mV) não garante que a densidade de corrente na superfície exposta ao eletrólito que contém H₂S seja sempre a mesma, isto é, ocorrem, de um ensaio para outro, variações na quantidade de hidrogênio que é disponibilizada na superfície de entrada. Isso ocorre porque não há garantia de que a curva catódica da reação de hidrogênio está sempre exatamente na mesma posição; o mesmo vale para a curva anódica do ferro: o cruzamento dessas duas curvas dá origem ao potencial de corrosão, a partir do qual é aplicada a sobretensão. Há registros na literatura (Hincapie,

2012) de que o potencial de corrosão desses aços na solução A da norma NACE TM0284 apresenta dispersão de cerca de 20 mV. Uma maneira de garantir que o fornecimento de hidrogênio na superfície de redução seja constante de um ensaio para outro, seria aplicar uma densidade de corrente, ao invés de uma sobretensão. No entanto, tal procedimento exige arranjos experimentais diferentes dos aqui disponíveis.

5.2 Tratamentos matemáticos

Com as curvas de permeabilidade de hidrogênio obtidas, é necessário realizar uma série de tratamentos dos dados para que se torne possível analisar os dados resultantes do ensaio e poder relacioná-los com as propriedades dos aços estudados. Para isso estão descritas equações utilizadas para obtenção das informações desejadas e realizada a análise desses resultados com relação às propriedades dos materiais, visando desenvolver uma melhor compreensão dos mecanismos de fragilização.

O valor da corrente atingida no estado estacionário, I_∞ , é utilizado para a obtenção do fluxo de permeabilidade do hidrogênio atômico, J_∞ , de acordo com a Equação 7 (Wang, et al., 2002).

$$J_\infty = \frac{I_\infty}{F \cdot A} \quad \text{Equação 7}$$

Na Equação 7, F representa a constante de Faraday e A representa a área exposta à solução contendo H₂S. Para o caso do equipamento disponível no LabH₂S, a área exposta é uma circunferência de diâmetro de 1 cm, o que corresponde a 0,8 cm².

5.2.1 Difusividade aparente do hidrogênio atômico no aço

Das curvas obtidas é possível calcular a difusividade aparente do hidrogênio atômico D_{eff} no material e para isso se torna necessário encontrar o valor do t_{lag} , que é o tempo em segundos equivalente ao momento em que se atinge 63% da corrente de saturação

(Banerjee, et al., 2001), (Devanathan, et al., 1962). Os valores de t_{lag} foram medidos por meio de análise gráfica das curvas de permeabilidade de hidrogênio, após ser estipulado o valor de saturação.

Os valores do t_{lag} para cada amostra estão na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de t_{lag} para as amostras estudadas.

Amostra	t _{lag} (s)		
	X80		X65 Sour
	Chapa	Tubo	
1	1742	1287	1094
2	1159	1037	785
3	1022	1192	1022

O cálculo do D_{eff} está descrito na Equação 8, na qual d representa a espessura de cada amostra. (Wang, et al., 2002)

$$D_{eff} = \frac{d^2}{6t_{lag}} \quad \text{Equação 8}$$

Os valores de difusividade aparente podem ser observados na Figura 20 e na Tabela 10, onde fica evidenciada a diferença de difusividade para cada material, sendo que as amostras dos dois materiais de aço X80 apresentam D_{eff} semelhantes (entre 1,1E-6 e 1,7E-6), enquanto o X65 atingiu valores ligeiramente superiores (entre 1,9E-6 e 2,5E-6).



Figura 20 - Difusividade aparente do hidrogênio atômico calculada para cada amostra.

Tabela 10 - Difusividade aparente do hidrogênio atômico calculada para cada amostra.

Amostra	D _{eff} (cm ² .s ⁻¹)		
	X80 Chapa	X80 Tubo	X65 Sour
1	1,69E-06	1,65E-06	1,98E-06
2	1,24E-06	1,51E-06	1,88E-06
3	1,26E-06	1,13E-06	2,47E-06

A diferença encontrada na difusividade aparente corrobora com o fato de que os materiais estudados do tipo X80 não são aprovados no teste de trincamento induzido por hidrogênio (HIC) na solução A da norma NACE TM0284 (Okamoto, 2010), enquanto o tubo X65 Sour é aprovado nos testes de solução A e B da mesma norma (Hincapie, 2012). Portanto fica evidenciado que menores D_{eff} estão relacionadas com maior susceptibilidade ao HIC.

5.2.2 Concentração máxima de hidrogênio atômico presente

A concentração máxima de hidrogênio atômico (C_0) presente no aço representa a maior quantidade possível de hidrogênio em solução sólida no interior do aço por unidade de volume. Teores superiores ao C_0 não são obtidos pois após este valor, a quantidade de hidrogênio que está sendo absorvida pelo metal é equivalente a que está saindo. Essa propriedade pode ser calculada conforme a Equação 9. (Wang, et al., 2002)

$$C_0 = \frac{J_\infty \cdot d}{D_{eff}} \quad \text{Equação 9}$$

A C_0 foi calculada para cada amostra e os valores obtidos também aparentam ter relação com cada material. Como é possível notar na Figura 21 e na Tabela 11, as amostras de X80 apresentam maiores valores de C_0 se comparadas às amostras de X65 Sour, o que pode ser relacionado novamente ao HIC. Conforme era esperado, o material com maior C_0 possui mais hidrogênio atômico por unidade de volume em seu interior, o que leva a uma maior capacidade de fragilização.

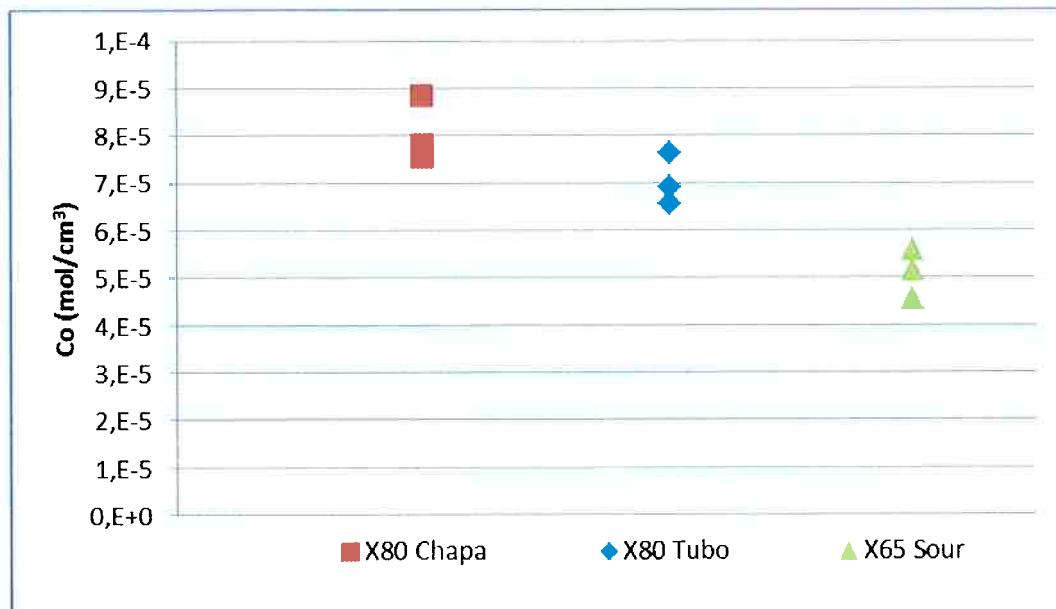


Figura 21 - Concentração máxima de hidrogênio atômico calculada para cada material

Tabela 11 - Concentração máxima de hidrogênio atômico calculada para cada material

C_0 (mol/cm ³)			
Amostra	X80 Chapa	X80 Tubo	X65 Sour
1	7,82E-05	6,92E-05	5,56E-05
2	8,87E-05	7,62E-05	5,14E-05
3	7,55E-05	6,55E-05	4,55E-05

5.2.3 Número de *traps* por volume

Por fim, o número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume (Nt) pode ser calculado a partir do D_{eff} e da C_0 , como descrito na Equação 10. (Wang, et al., 2002)

$$Nt = \frac{C_0}{3} \cdot \left(\frac{D_l}{D_{eff}} - 1 \right) \quad \text{Equação 10}$$

Na Equação 10, D_l representa o coeficiente de difusão característico do material. Sendo que para todos os aços estudados foi utilizado $D_l = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Dong, et al., 2010), que é o coeficiente de difusão do hidrogênio em α -Fe, sendo que os três aços aqui estudados são constituídos de uma matriz ferrítica, conforme está apresentado nos resultados de caracterização microestrutural mais adiante.

Na Figura 22 e na Tabela 12 está representado o Nt calculado para cada amostra, podendo assim ser evidenciada a relação entre esta propriedade e as características de susceptibilidade ao HIC dos aços estudados.

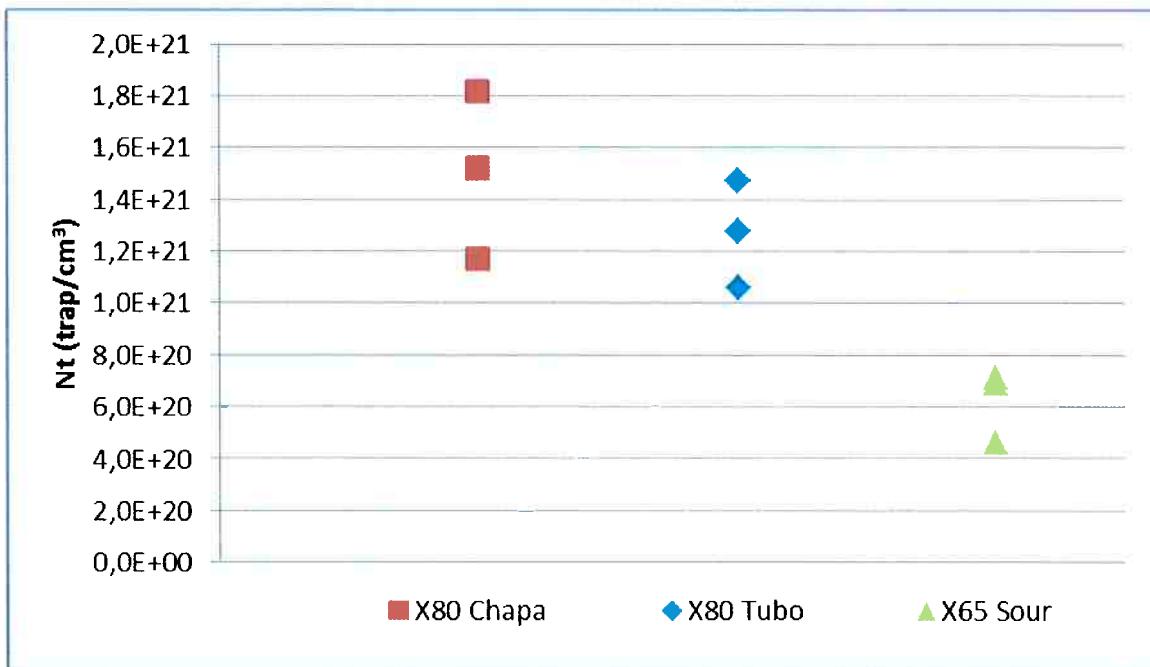


Figura 22 - Número de *traps* por unidade de volume para cada material

Tabela 12 - Número de *traps* por unidade de volume para cada material

Amostra	Nt (cm ⁻³)		
	X80 Chapa	X80 Tubo	X65 Sour
1	1,17E+21	1,06E+21	7,11E+20
2	1,82E+21	1,28E+21	6,94E+20
3	1,52E+21	1,47E+21	4,65E+20

Como é possível notar na Figura 22, o número de *traps* da chapa de X80 variou entre 1,2E+21 e 1,8E+21 e do tubo de X80 entre 1,0E+21 e 1,5E+21. Os valores obtidos foram superiores se comparados ao X65-Sour estudado, com Nt entre 4E+20 e 7E+20. O fato dos aços tipo X80 apresentarem maior número de locais que servem de ancoramento para o hidrogênio atômico corrobora com o fato de que este material apresenta maior susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

5.3 Exames microestruturais

Amostras dos três materiais foram examinadas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas suas secções transversais. Para isso elas foram cortadas e embutidas em baquelite e, posteriormente, lixadas com as lixas de #100, #240, #320, #400, #600, #1200 e polidas com pastas abrasivas de diamante de granulometrias: 6 μm , 3 μm e 1 μm . Posteriormente as amostras foram atacadas com reagente Nital 2%.

Na Figura 23 podem ser observados os corpos de prova preparados para os exames em MEV, sendo a da esquerda a amostra da chapa de X80 e a da direita do tubo de X80. O mesmo foi realizado para a amostra do tubo X65 Sour.

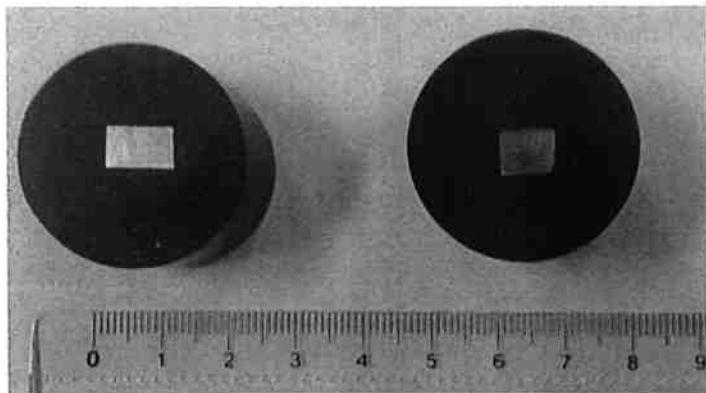


Figura 23 – Corpos de prova dos aços tipo X80 preparados para exames em MEV.

Na Figura 24 apresenta-se a microestrutura da amostra de chapa para produção de tubo X80 examinada com um aumento de 5.000 vezes. Como é possível observar, a chapa é constituída de matriz ferrítica com regiões de perlita. Consultando trabalhos de materiais semelhantes (Ramirez, 2012) sabe-se que tais microestruturas apresentam também o microconstituente MA (martensita-austenita).

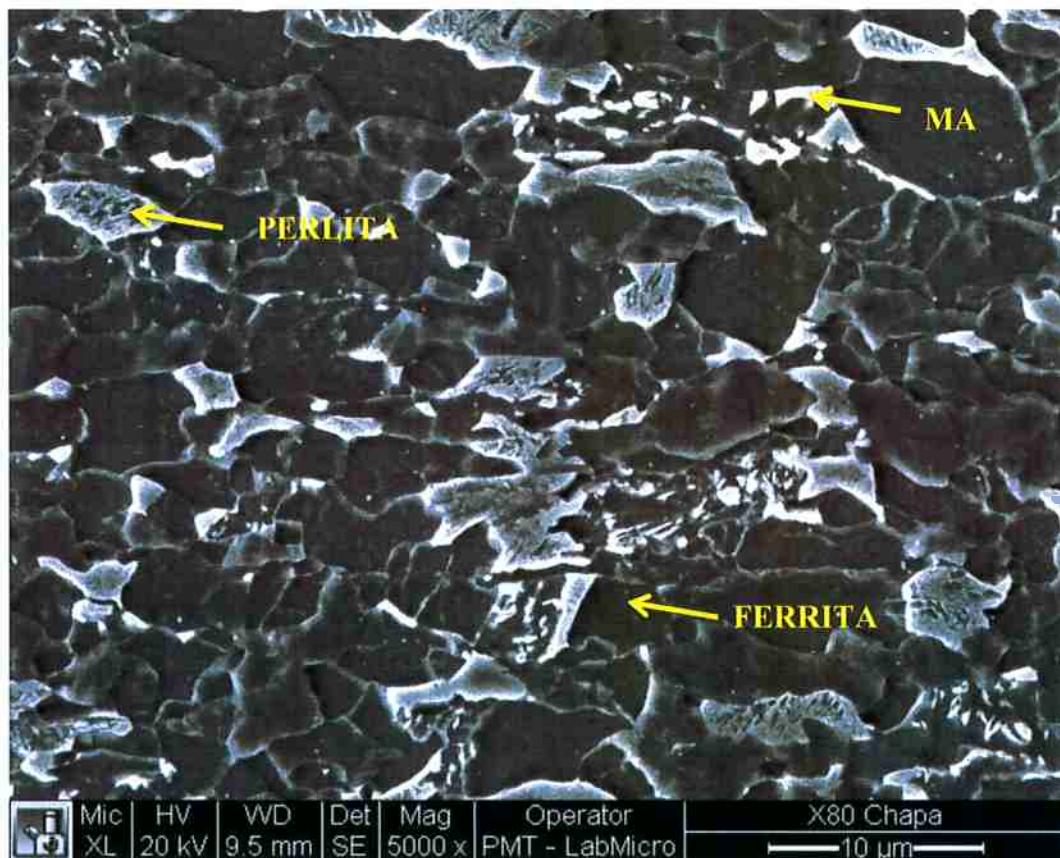


Figura 24 - Caracterização microestrutural em MEV da chapa para tubo X80. Aumento 5.000X. MA: microconstituente martensita-austenita.

Pode-se observar na Figura 25 a microestrutura da amostra do tubo X80. A microestrutura observada também é composta por matriz ferrítica com presença de perlita, além do microconstituente MA. Se comparada com a chapa, nota-se que o tubo possui microestrutura muito refinada, provavelmente originada pelo resfriamento rápido submetido em sua produção.

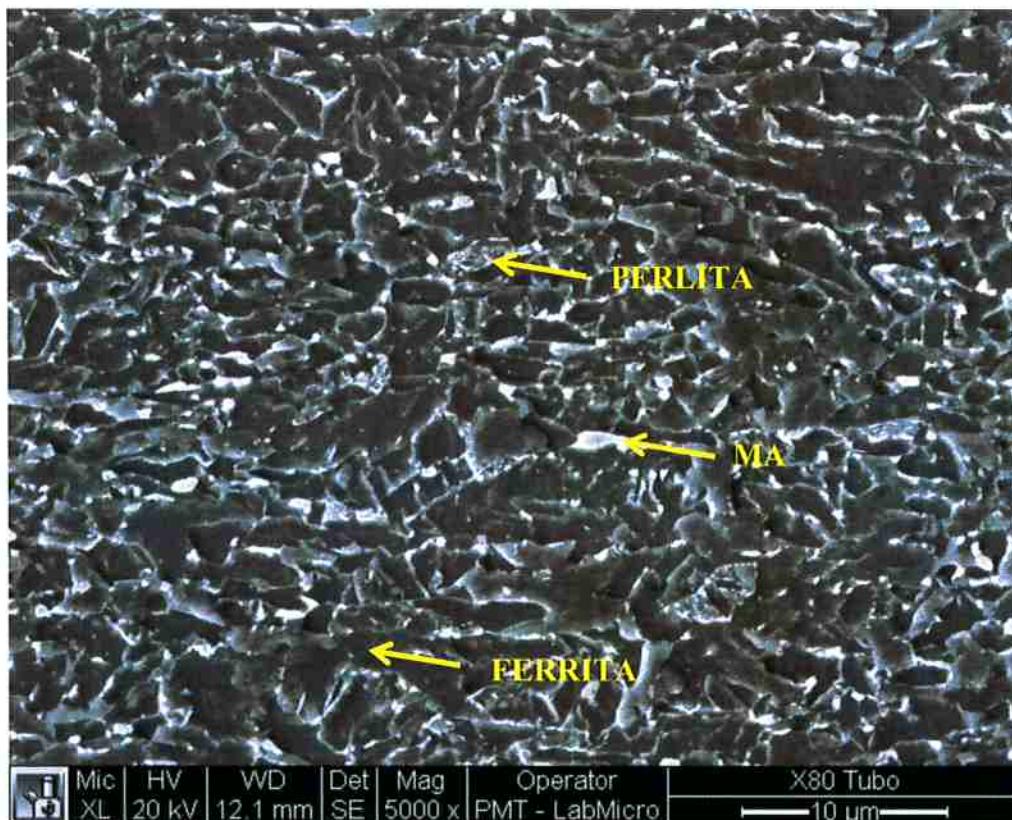


Figura 25 - Caracterização microestrutural em MEV do tubo X80. Aumento 5.000X.

MA: microconstituente martensita-austenita.

Na Figura 26 está apresentada a microestrutura do tubo X65 Sour, a qual diferencia-se das duas anteriores, por não apresentar ilhas de perlita. A microestrutura é constituída de uma matriz ferrítica e partículas de microconstituente MA.

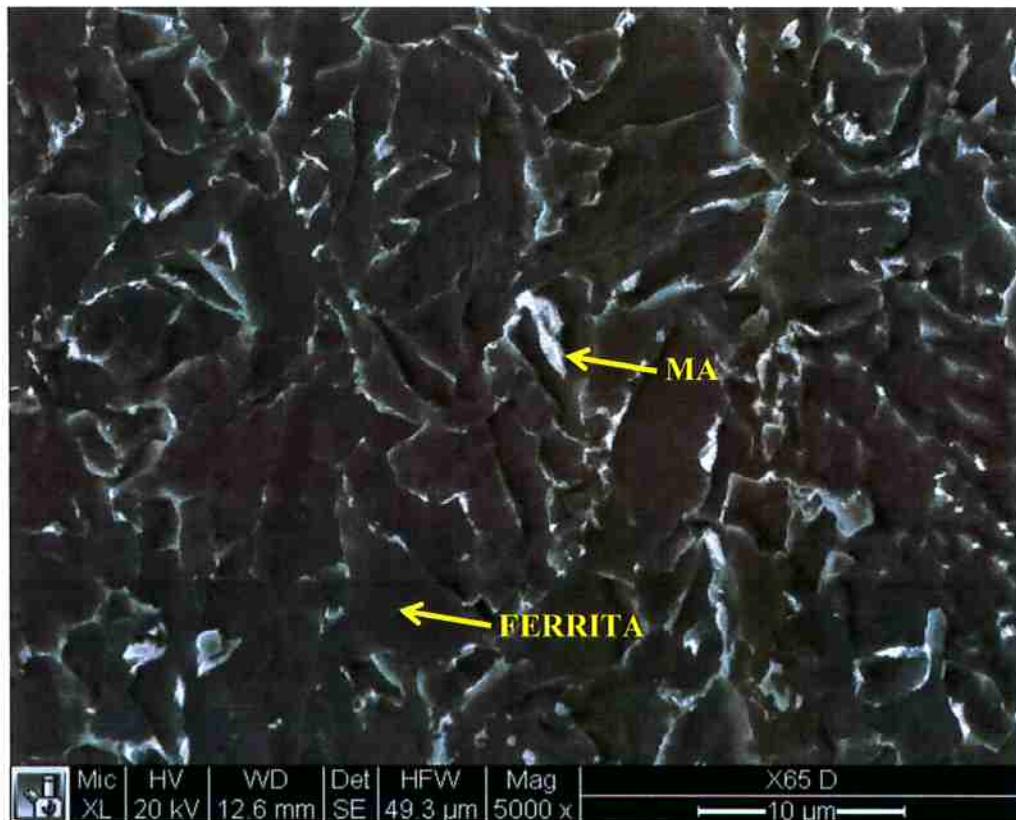


Figura 26 - Caracterização microestrutural em MEV do tubo X65 Sour. Aumento 5.000X. MA: microconstituente martensita-austenita.

Neste ponto devem-se relacionar os parâmetros obtidos a partir dos ensaios de permeabilidade, com a susceptibilidade ao HIC e a microestrutura de cada material.

Foi encontrado que os materiais com maiores números de *traps* (Nt) são justamente os que não são aprovados no teste de HIC da norma NACE TM0284. Disso resulta que a realização do ensaio de permeabilidade, provavelmente, pode ser um procedimento a ser adotado como investigação para a seleção de materiais resistentes ao HIC: espera-se, a

partir dos resultados do presente trabalho, que quanto menor o Nt, maior é a resistência ao HIC dos aços ARBL.

Por sua vez, é necessário identificar quais são os pontos da microestrutura que agem como *traps*, a fim de minimizá-los, ou uniformizar sua distribuição de modo a evitar a concentração de hidrogênio numa mesma região, o que levaria à nucleação de trinca.

Seguindo esse raciocínio, observou-se que o tubo X65 Sour apresentou o menor número de *traps*, foi aprovado no teste da norma NACE TM0284 (Okamoto, 2010) e, apresentou uma diferença na sua microestrutura quando comparada às dos aços tipo X80. O tubo X65 Sour não apresentou perlita, apenas matriz ferrítica e microconstituente MA. Percebe-se disso, que a presença de perlita (cementita) pode ser um dos principais *traps*.

6 Conclusão

O presente trabalho permitiu obter as seguintes conclusões:

- O método desenvolvido no LabH₂S para realizar o ensaio de permeabilidade pode ser aplicado, pois os resultados obtidos pelos ensaios são coerentes com os resultados encontrados na literatura (Dong, et al., 2010).
- O maior número de *traps* (Nt) pode indicar menor resistência do material ao HIC, uma vez que o tubo X65 Sour apresentou menor número de *traps* e foi aprovado no teste da norma NACE TM0284. Além do Nt, a D_{eff} (difusividade aparente do hidrogênio atômico) e a C_0 (concentração máxima de hidrogênio atômico por unidade de volume) podem apresentar relações com a resistência ao HIC.
- A presença de perlita (cementita) pode ser um dos principais *traps*, pois ocasiona o acúmulo de hidrogênio em suas interfaces, tornando-se uma região de maior probabilidade de nucleação de trincas.

7 Bibliografia

American Petroleum Institute. 2008. *API specification 5L. Specification for Line Pipe.* Washington : s.n., 2008.

ASTM G148. 2003. *Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.* s.l. : Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, 2003.

Banerjee, K. and Chatterjee, U. K. 2001. *Scripta Materialia* 44. 2001.

Batista, G. Z. and Rios, P. R. 2003. *Estudo da Correlação Microestrutural - Propriedades Mecânicas de Aço da Classe API X80.* s.l. : ABM, 2003.

Boes, N. and Zochner, H. 1975. *Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals.* Miinster : Institut fir Physikalische Chemie der Universitt Miinster, 1975.

Caloi, Gisele. 2008. *Análise da soldabilidade do aço API 5L X-80 por meio dos Testes Tekken e de Implante.* Rio de Janeiro : PUC, 2008.

Devanathan, M. A. V. and Stachurski, Z. American Petroleum Institute. 1962. *The absorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium.* Pennsylvania : The Electrochemistry Laboratory University of Pennsylvania, 1962.

Dong, C. F., et al. 2010. *Hydrogen induced cracking of X80 pipeline steel.* s.l. : Int J Miner, 2010.

Doyama, Lígia Harumi. 2013. *Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP.* São Paulo : s.n., 2013.

Gray, J. M. 2002. *An Independent View of Linepipe and Linepipe Steel for High Strength Pipelines: How to get Pipe that's right for the job and the right price.* 2002.

Hincapie, Duberney. 2012. *Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5L X65.* São Paulo : Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

Hulka, K. 1985. *Entry of hydrogen into iron alloys from liquid phase.* Noyes : s.n., 1985.

- Kim, W. Keun.** 2010. *Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide stress cracking of high-strength linepipe steel*. s.l. : Scripta Materialia, 2010.
- Kim, Wan Keun.** 2008. *Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Craking on HSLA Steels*. s.l. : Corrosion Science, Vol 50, 2008.
- Koo, J. Y., et al.** 2004. *Metallurgical Design of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines*. s.l. : The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2004.
- Leandro, S. M.** 2009. *Análise de propagação de trincas em aços API 5L em meio contendo H₂S com carregamento trativo constante*. Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- Mohtadi-Bonab, M. A., Szpunar, J. A. and Razavi-Tousi, S. S.** 2013. *A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels*. Saskatchewan : Departament of Mechanical Engineering, University of Saskatchewan, 2013.
- Okamoto, Mariana Akemi.** 2010. *Danos Causados pelo Hidrogênio*. São Paulo : USP, 2010.
- Park, G. T.** 2008. *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel*. s.l. : Corrosion Science, 2008.
- Shewmon, P. G.** 1989. *Difusion in Solids*. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 1989.
- Wang, S. H. and Ho, K. F.** 2002. *Materials Chemistry and Physics* 77. 2002.
- William, L. C.** 1981. *The Physical Metallurgy of Steels*. New York : Hill Book Company, 1981.
- Zhi, Zhang, et al.** 2012. *Hydrogen Permeation Behaviors of X52 Pipeline Steel in NACE A Solution with Saturated H₂S/CO₂*. s.l. : Journal of Wuhan University of Technology, 2012.